

## 電子アクセプター部位として[Ru(bpy)<sub>3</sub>]を有するルテニウム-アクア錯体の合成と酸化還元挙動

(立教大理) ○森田 悠斗・中菌 孝志・和田 亨

Synthesis of a Ruthenium-aqua Complex Incorporating [Ru(bpy)<sub>3</sub>] as an Electron Acceptor Site and Its Redox Behavior (*Rikkyo University*) ○Yuto Morita, Takashi Nakazono, Tohru Wada

Water splitting by sunlight irradiation has been attracting attention as one of the solutions to environmental and energy problems. Water oxidation, which is the half reaction of water splitting, requires four-electron transfer at relatively high potential ( $E^{\circ} = 1.23$  V vs. NHE, pH = 0). Development of high-efficient water oxidation catalyst, therefore, is an important issue to realize photocatalytic water splitting. In this study, we synthesized a ruthenium-aqua complex with bbpaq (1,8-bis(bipyridylphenyl)anthraquinone) incorporating [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> as an electron acceptor,  $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{OH}_2)\}(\text{bbpaq})]^{4+}$  (**[1]**<sup>4+</sup>). In this paper, we report the details of redox behavior of **[1]**<sup>4+</sup> and its catalytic activity for water oxidation.

**Keywords** : Ruthenium Complex; Redox Behavior; Electrochemistry

環境・エネルギー問題の解決策の一つとして水に太陽光を照射することで水素と酸素に変換する水の完全分解が注目されている。その半反応である水の酸化反応は 1.23 V vs. NHE (pH = 0) という比較的高い電位で、四電子移動を必要とするため、高活性な触媒が求められている<sup>1</sup>。本研究では水の酸化触媒として知られる [Ru(tpy)(bpy)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> に<sup>2</sup>、電子アクセプター部位として [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> を新規二核化配位子 1,8-ビス(ビピリジルフェニル)アントラキノン (bbpaq) を用いて組み込んだ  $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{OH}_2)\}(\text{bbpaq})]^{4+}$  (**[2]**<sup>4+</sup>, 図 1) を合成し、電気化学挙動および水の酸化反応に対する触媒活性の評価を行った。

新規架橋配位子 bbpaq と [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)] を反応させた後、[Ru(tpy)Cl<sub>3</sub>] を反応させることでクロリド錯体を合成した。続いて AgClO<sub>4</sub> を作用させることで目的のアクア錯体 **[1](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>** を合成した。pH = 8 のホウ酸緩衝液中で **[1]**<sup>4+</sup> の CV を行ったところ、1.22 V (vs. SCE) から水の酸化に由来する触媒電流が観測された(図 2)。当日は **[1](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>** の酸化還元挙動および触媒活性の詳細を報告する。

### 【参考文献】

1. H. Inoue et. al., *ChemSusChem* **2011**, *4*, 173-179.
2. S.Masaoka, K. Sakai, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 182-183.

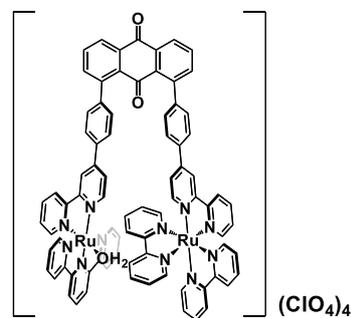


図 1. **[1](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>** の構造

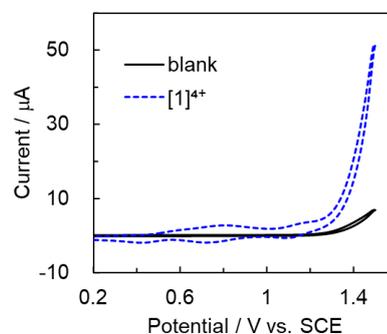


図 2. pH = 8 ホウ酸緩衝液中における **[1](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>** の CV