

Ru(III)アクア錯体を用いた種々の反応性に対する支持配位子の影響

(福島大院理工¹・福島大²・立教大院理³・立教大⁴) ○岩崎 千紘¹・菱沼 憲²・高瀬 つぎ子²・菅原 大地³・和田 亨⁴・大山 大²

Influence of supporting ligands in various reactivities using Ru(III) aqua complexes (¹Graduate School of Science and Engineering, Fukushima University, ²Fukushima University, ³Graduate School of Science, Rikkyo University, ⁴Rikkyo University) ○Chihiro Iwasaki,¹ Ken Hishinuma,² Tsugiko Takase,² Daichi Sugawara,³ Tohru Wada,⁴ Dai Oyama²

Many Ru-based aqua complexes have been synthesized as catalysts for water oxidation. However, only a few researches for reactivities using Ru(III) aqua complexes as starting materials are known. In this study, we investigated some reactivities of Ru(III) aqua complexes containing intramolecular hydrogen bonds between aqua and supporting ligands. The absorption spectra of the synthesized Ru(III) aqua complexes drastically changed by the addition of hydroxide ions (NaOH or TBAOH). Additionally, we observed the generation of molecular oxygen from water catalyzed by the Ru(III) aqua complexes. Therefore, the present Ru^{III}-OH₂ species would be one of the intermediate in the catalytic water oxidation reaction.

Keywords : Ruthenium, Aqua Complex, Water Oxidation Reaction, Acid-base Reaction, Intramolecular Hydrogen Bond

これまでに、多くの Ru ベースの水の酸化触媒(WOCs)が開発されている。水の酸化反応における触媒サイクルの中間体として Ru^{III}-OH₂ 種の存在が提案されているが^[1], 不安定な Ru^{III}-OH₂ 種を単離し、その反応性を検討した例は少ない。本研究では、分子内水素結合により安定化した Ru(III)アクア錯体(pip 錯体および ppda 錯体, **Fig.1**)^[2]を用いて反応性を比較し、支持配位子の影響について検討した。

Ru(III)アクア錯体の溶液に塩基（水酸化物イオン）を添加したところ、吸収スペクトルが大きく変化した。塩基添加により配位アクア部位の脱プロトン反応が進行し、触媒サイクルの中間体である Ru^{III}-OH 種を形成していると考えられる。また、塩基添加から 3 時間経過後の ppda 錯体溶液に酸を添加したが、元のスペクトルを示さなかった。このことは、脱プロトン化による Ru^{III}-OH 種形成を経由して、さらに別の化学種へ変化したことを示唆しており、現在この化学種の単離を試みている。一方、Ce(IV)を酸化剤として本錯体を用いた水の酸化実験を行ったところ、両錯体ともに分子状酸素の発生が確認されたことから（TON：pip 錯体は 167, ppda 錯体は 44）、Ru^{III}-OH₂ 種は水の酸化における中間体である可能性が高い。したがって、本錯体系は WOC の反応プロセス追跡に適していると考えられる。

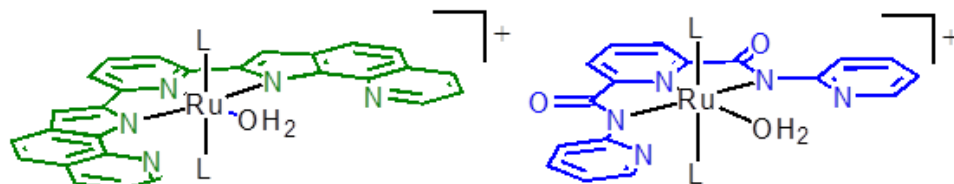


Fig.1 Ru(III)-OH₂ 錯体の構造(左：pip 錯体, 右：ppda 錯体, L = py, pic, or 'Bupy)

[1] Kärkäs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10881. [2] C.Iwasaki *et al.*, ^{72th}JSCC, **2022**, 2PA-53