

ジアザアントラセン骨格を有する二核ルテニウム錯体の配位子ベース酸化還元特性

(新潟大院自然) ○渡邊 武海・坪ノ内 優太・ザハラン ザキ・八木政行

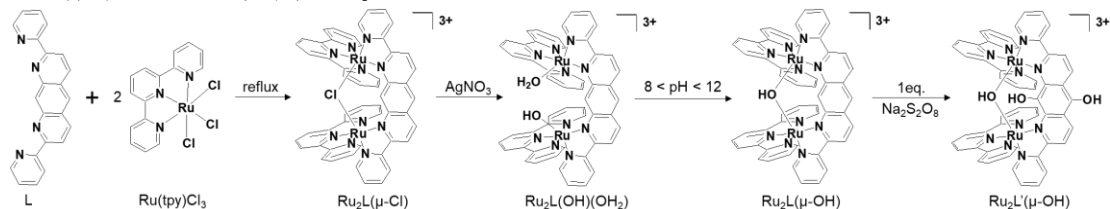
Synthesis and characterization of dinuclear ruthenium complexes with a redox-active diazaanthracene backbone. (*Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ.*) ○Takeumi Watanabe, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Masayuki Yagi

Polypyridyl ruthenium complexes have been applied to a wide variety of photosensitizers and catalysts because of their high chemical stability and flexible redox behavior. We previously developed dinuclear Ru complexes with a polypyridyl bridging-ligand, which shows reversible structural changes in the Ru₂ core and electrocatalytic activities for water oxidation.¹⁾ In this study, a series of the dinuclear Ru complexes with a bridging-ligand of 2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene (L) have been newly synthesized. Their redox properties have been investigated using a chemical oxidant.

Keywords : Ruthenium complex; Dinuclear complex; Ligand substitution reaction; Non-innocent ligand

ポリピリジルルテニウム (Ru) 錯体は、高い化学的安定性と柔軟な酸化還元特性を示すことから光増感剤や触媒などに広く応用されている。当研究室はこれまでに、ポリピリジル型架橋配位子を有する二核 Ru 錯体群を合成し、その特異な核配位子交換反応や水の酸化触媒性能を明らかにしている¹⁾。本研究では、2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene (L) を架橋配位子とする新規な二核 Ru 錯体群を合成し、水溶液中における酸化還元特性を調査した。

Scheme 1 にしたがって、L と二等量の Ru(tpy)Cl₃ をエタノール水溶液中で還流することで Ru₂L(μ-Cl)錯体を合成した後、硝酸銀で処理することで Ru₂L(OH)(OH₂)錯体を得た。Ru₂L(OH)(OH₂)錯体の単結晶 X 線構造解析よりアコおよびヒドロキソ配位子間の水素結合が確認された。Ru₂L(OH)(OH₂)錯体を pH 8~12 の水溶液に溶解させると核配位子交換反応が進行し、定量的なヒドロキソ架橋錯体 (Ru₂L(μ-OH)) の生成が明らかになった。Ru₂L(μ-OH)錯体水溶液中に一等量の Na₂S₂O₈ を添加した結果、L の 9 位と 10 位のプロトンがヒドロキシ基に変換されたハイドロキノン型錯体 Ru₂L'(μ-OH) が生成することを見出した。



Scheme 1. Chemical structures of a new series of dinuclear ruthenium complexes.

1) Hirahara, M.; Nagai, S.; Takahashi, K.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7627–7635.