

ビステトラゾリルピリジンを配位子とする新規 Ru 錯体の合成と電気化学特性

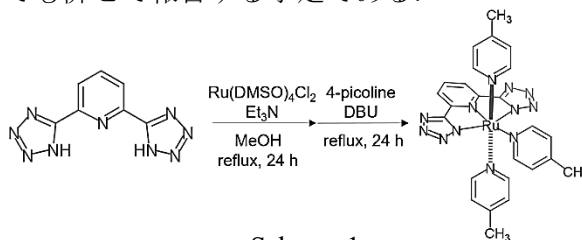
(日大院理工¹・日大理工²) ○江原 主真¹・須川 晃資²・大月 穰²

Synthesis and electrochemical properties of a novel Ru complex with a bis(tetrazolyl)pyridine ligand (¹*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, ²*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Kazuma Ehara¹, Kosuke Sugawa², Joe Otsuki²

In mononuclear Ru complexes as water oxidation catalysts, strong electron-donating ligands lower the redox potential ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) and improve the performance. Previously, we used bis(tetrazolyl)pyridine (BTP) as a ligand for ruthenium complexes as sensitizing dyes in dye-sensitized solar cells. Since BTP becomes a divalent anion when coordinated with Ru, high electron-donating ability can be expected. Therefore, we designed a novel ruthenium complex with BTP as a ligand, aiming at a water oxidation catalyst. BTP was coordinated to $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ by refluxing in MeOH with Et_3N as a base. Next, by refluxing 4-picoline with DBU as a base, $\text{Ru}(\text{BTP})(\text{picoline})_3$ was synthesized (Scheme 1). This complex has a redox potential ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) of 0.446 V (vs. Fc^+/Fc) in acetonitrile and the electron-donating ability of the ligand is stronger than $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0.933 V). We will report on the catalytic ability and spectroscopic properties of this complex.

Keywords : Bis(tetrazolyl)pyridine; Electrochemical property; Metal complex; Ruthenium complex;

単核 Ru 錯体において、電子供与性が強い配位子は酸化還元電位 ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) を下げ、水の酸化触媒としての性能を向上させる¹⁾。以前、我々はビステトラゾリルピリジン (BTP) を、色素増感太陽電池の増感色素のルテニウム錯体の配位子として用いた²⁾。BTP は Ru と配位するとき二価の陰イオンになるため、高い電子供与性が期待できる。そこで、水の酸化触媒を目指し、BTP を配位子とした新たなルテニウム錯体を設計した。 Et_3N を塩基とし、MeOH 中で還流させることにより $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ に BTP を配位させた。次に、DBU を塩基として、4-ピコリンを溶媒として還流させることによりそれを配位させ、 $\text{Ru}(\text{BTP})(\text{picoline})_3$ を合成した (Scheme 1)。この錯体は、アセトニトリル中で酸化還元電位 ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) が 0.446 V (vs. Fc^+/Fc) であり、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0.933 V) よりも、配位子の電子供与性が高いことがわかった。この錯体について、触媒能や分光学的性質についても併せて報告する予定である。



Scheme 1

1) L. Duan et al., *ChemSusChem*, **2011**, 4, 238-244.

2) G. Wu et al., *J. Power Sources*, **2016**, 307, 416-425.