

令和2年度博士論文

ルテニウム錯体分子内カップリング

**O-O** 結合生成に関する研究

新潟大学大学院 自然科学研究科

材料生産システム専攻

F18K001E 棚橋祐樹

# ルテニウム錯体分子内カップリング

## O-O 結合生成に関する研究

### 目次

#### 第1章 序論

- 1.1 緒言
- 1.2 研究意義
- 1.3 近年の金属錯体による水の酸化触媒の研究
- 1.4 研究内容
- 1.5 参考文献

#### 第2章 酸化チタン電極に担持した二核ルテニウム錯体による O-O 結合形成

- 2.1 緒言
- 2.2 実験
  - 2.2.1 試薬・材料
  - 2.2.2 配位子およびルテニウム(Ru)錯体の合成
  - 2.2.3 想定方法
- 2.3 結果・考察
  - 2.3.1 単核 Ru 錯体(*distal* 体)の配位子置換反応
  - 2.3.2 単核 Ru 錯体の光異性化反応
  - 2.3.3  $\text{Ru}_2(\text{Hcpt})(\mu\text{-Cl})$  ( $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$ ) 錯体の多段階合成と 1-pot 合成、およびその精製
  - 2.3.4 密度汎関数法 (DFT) 計算による  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  錯体の最適化構造
  - 2.3.5 錯体の配位子置換反応
  - 2.3.6  $\text{Ru}(\text{cpt})(\text{OH})(\text{OH}_2)$  ( $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ ) 錯体の pH 滴定

- 2.3.7 錯体の電気化学測定
- 2.3.8  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ 錯体の過硫酸ナトリウムによる化学的酸化反応
- 2.3.9 錯体吸着電極の作製
- 2.3.10  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ 錯体吸着電極の安定性評価
- 2.3.11 錯体吸着電極の電気化学測定
- 2.3.12  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ 錯体吸着電極の分光電気化学測定(0.86 V vs SCE)
- 2.3.13 錯体吸着電極の電気化学的水の酸化反応
- 2.4 結言
- 2.5 参考文献

### 第3章 ルテニウム(III)錯体の近接したヒドロキソ配位子のプロトン解離に誘起された分子内カップリング O-O 結合生成

- 3.1 緒言
- 3.2 実験
  - 3.2.1 試薬・材料
  - 3.2.2 ルテニウム錯体の合成
  - 3.2.3 測定方法
- 3.3 結果・考察
  - 3.3.1 中性条件での 2 電子酸化反応
  - 3.3.2 塩基性での 2 電子酸化反応
  - 3.3.3 2 電子酸化種の共鳴ラマン分光測定
  - 3.3.4 2 電子酸化種の pH 滴定
  - 3.3.5 DFT 計算による最適化構造
  - 3.3.6 最適化構造のギブスエネルギー、スピン密度、酸解離定数予測および時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による吸収スペクトル予測

3.3.7 チタンポルフィリンによる過酸化水素定量

3.4 結言

3.5 参考文献

## 第4章 二核ルテニウム錯体による電気化学的水の酸化反応

4.1 緒言

4.2 実験

4.2.1 試薬・材料

4.2.2 測定方法

4.3 結果・考察

4.3.1 錯体のサイクリックボルタンメトリー (CV)

4.3.2 錯体のオステルヤング矩形波ボルタンメトリー (OSWV)

4.3.3 中性条件での錯体の分光電気化学測定

4.3.4 塩基性での錯体の分光電気化学測定

4.3.5 過酸化水素定量

4.4 結言

4.5 参考文献

## 第5章 二核ルテニウム錯体の過酸化水素発生機構

5.1 緒言

5.2 実験

5.2.1 試薬・材料

5.2.2 測定方法

5.3 結果・考察

5.3.1 種々の酸化剤による  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  生成

5.3.2  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})]^{3+}$  の解離反応温度依存性

- 5.3.3  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の反応の TON
- 5.3.4  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})]^{3+}$  と  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{3+}$  の過酸化水素との反応
- 5.3.5 過酸化水素の分解反応
- 5.3.6  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})]^{3+}$  からの酸素発生
- 5.3.7 過酸化水素定量法
- 5.3.8 2 電子酸化物の単結晶作製
- 5.4** 結言
- 5.5** 参考文献

## 第6章 ナノワイヤーおよび六角形プレート形状の酸化タングステンの 合成と光電気化学的水の酸化触媒活性評価

- 6.1** 緒言
- 6.2** 実験
  - 6.2.1 試薬・材料
  - 6.2.2 実験方法
- 6.3** 結果・考察
  - 6.3.1  $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  合成の形態温度依存性
  - 6.3.2  $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  の粉末 X 線回折によるキャラクタリゼーション
  - 6.3.3 NW, Hex- $\text{WO}_3$  の SEM 観察
  - 6.3.4 NW, Hex- $\text{WO}_3$  の粉末 X 線回折
  - 6.3.5 NW- $\text{WO}_3$  の高解像度 TEM(HR TEM)
  - 6.3.6 拡散反射スペクトル
  - 6.3.7 リニアスイープボルタモグラム (LSV) 測定
  - 6.3.8 光電気触媒安定性評価
  - 6.3.9 電気化学インピーダンス分光法

- 6.3.10 光電流変換量子効率 IPCE
- 6.3.11 発生酸素定量
- 6.3.12  $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  の形状安定性
- 6.3.13 イミダゾール誘導体法を用いた電極の触媒活性評価

**6.4 結言**

**6.5 参考文献**

**第7章 結論**

**7.1 結論**

**7.2 今後の展望**

**付録**

業績リスト

謝辞

# 第一章

## 序論

## 第1章 序論

### 1.1 節 諸言

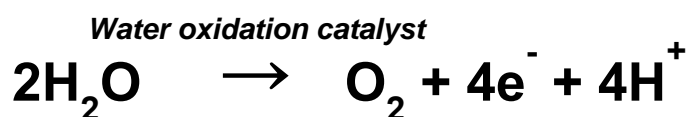
現代生活において、石油等の化石燃料は欠かせないエネルギー源であり、日本では 2011 年の東日本大震災以降のエネルギー供給源の約 80 %以上を化石燃料が担っている。しかし、石油を含めた化石燃料は将来的に枯渇し、使用できなくなることが予想される。化石燃料を用いることで温暖化、大気汚染などの地球環境に悪影響を与えることが近年特に問題視されている。また、近年持続可能な開発目標 (SDGs) が提唱され、CO<sub>2</sub> 排出量を 2050 年までにゼロにすることを日本国は目標として掲げた。これらの課題を解決するために、従来の化石燃料に代わる自然界のエネルギー循環(Fig.1-1A) に逆らわないクリーンなエネルギー供給システムの構築が求められる。

自然界のエネルギー生産システムとして、人間の活動期間と比べてほぼ無尽蔵なエネルギー源である太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する光合成反応が注目されており、光合成反応の半反応として水を酸化し電子を取り出す反応が知られている。光合成は光エネルギーを利用した電子の流れで表され、植物はこの電子の流れを葉緑体中で行っており、水から系全体へと電子が供給される。電子はタンパク質に覆われたマンガンクラスター錯体から形成される酸素発生中心で水から引き抜かれ、その副生成物として酸素を合成する。水の酸化部位である光化学系 II (PS II) に含まれる P680 分子は光エネルギーを吸収し励起・電荷分離する。その後電荷分離された電子が次の反応に用いられ P680 は電子を失うが酸素発生中心であるマンガンオキソクラスターで水から引き抜かれた電子を得る。反応に用いられ移動した電荷はその後いくつかの電子受容体を経て光化学系 I (PS I) で太陽光励起されることで CO<sub>2</sub> の還元に使われる(Fig.1-1B)<sup>1)</sup>。

このように水の酸化は光合成酸素発生錯体(Oxygen evolution complex, OEC) と呼ばれるマンガンオキソクラスターで進行している重要な酵素反応であり、合成金属錯体による水の酸化触媒反応は OEC の酵素モデルとして高い関心が寄せられている。人工光合成は光合成のスキームに倣い太陽光をエネルギー源、水を電子源として水素や炭水化物のような高エネルギー体を合成する化学反応の一種である (Fig.1-2)。これは副生成物が水素や酸素であるゼロエミッション型のエネルギー供給システムであることから、将来を支えるエネルギー資源として考えられ注目を集めている。<sup>3)</sup> これらエネルギー問題や環境問題などの観点から人工光合成系の構築には水の酸化反応を効果的に進行させる高活性かつ安定な



酸素発生触媒の開発指針の提案が望まれている。



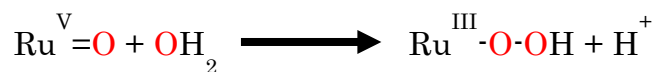
## 1.2 節 研究意義

エネルギー問題および環境問題、また化学的興味の観点から人工光合成系の構築は非常に重要な課題であるといえる。先に述べたように人工光合成系の構築には OEC のモデル化が重要である。水の酸化触媒能を有する金属錯体は均一系において主に遷移金属錯体が研究されている。中心金属には **Mn, Ru, Ir** などの貴金属元素のほか近年では **Co, Fe** といった卑金属元素での研究もおこなわれている (Fig.1-4)<sup>1B)</sup>。Mn は天然光合成の PSII 機構の OEC の活性サイトであり、天然光合成の水の酸化メカニズムを解明するためにも広く研究がなされている。Ir, Co 錯体の研究は近年になり研究例が多くあげられ、錯体としての安定性が高いという報告がされている。Ru は OEC の活性サイトには用いられていない元素であるが、これは植物が自分を作り上げる際に様々な役割を担えるパーツとして汎用性を求めたために使われていないだけかもしれず、人工光合成の観点では最も良い活性の触媒をこの反応のために作り上げても構わない。この点についてルテニウム錯体は水の酸化触媒として高い活性を示すことから現在でも広く研究されている。特にルテニウム錯体においては Meyer らにより報告された "blue dimer" と呼ばれるオキソ架橋型二核ルテニウム錯体 [*cis,cis*-{Ru(bpy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O}]<sup>2+</sup> を皮切りに、アンミン配位子を有するオキソ架橋三核ルテニウム錯体やピピリジン配位子を有するオキソ架橋ルテニウム二核錯体などが報告されている<sup>4,5)</sup>。また、1999 年に八木、大澤により、トリクロロ架橋二核ルテニウム錯体が高活性な水の酸化触媒として働くことを見出し、これは現在報告されている錯体の中で最も高い活性を示している<sup>6)</sup>。近年の研究では、Llobet らのビスピリジルピラゾレート架橋二核ルテニウム錯体や Thummel らの六座のキレート配位子を有するモノクロロ、モノピリダミン架橋二核ルテニウム錯体、Sun らの四座のジカルボキシビピリジンを持つアコヒドロキソ型二核ルテニウム錯体、などが水の酸化触媒として高い触媒活性を示すことが報告されており酸素発生機構に関しても活発に研究が行われている (Fig.1-5)<sup>7,8,9,10)</sup>。

ルテニウム錯体を用いた酸素生成における O-O 結合形成の機構としては主に 3 つの機構が提案されている。一つ目は Meyer らが提案しているルテニウム(V) オキソ種 (Ru(V)=O) に対して水分子が求核攻撃してルテニウム(III) パーヒドロ

キノ中間体(Ru(III)-OOH)を形成する WNA 機構である<sup>11)</sup>。

(1) Nucleophilic attack of H<sub>2</sub>O to Ru<sup>V</sup>=O



二つ目は Masaoka, Sakai らが提案している酸化剤としてセリウム(IV)化合物を用いた機構であり、Ru(V)=O またはルテニウム(IV) オキシラジカル(Ru(IV)-O<sup>•</sup>) とセリウム(III)に配位したヒドロキシラジカル(Ce(III)-OH<sup>•</sup>) 間のラジカルカップリングによる O-O 結合形成機構である<sup>12)</sup>。

(2) Radical coupling between Ce<sup>III</sup>-HO<sup>•</sup> and Ru<sup>V</sup>=O (or Ru<sup>IV</sup>-O<sup>•</sup>)



3つ目の機構としては Llobert, Sun, Tanaka などにより Ru(V)=O または Ru(IV)-O<sup>•</sup>間のラジカルカップリングによる2つの金属中心の相互作用(I2M)機構が提案されている<sup>9, 13, 14)</sup>。

(3) Radical coupling between Ru<sup>V</sup>=O (or Ru<sup>IV</sup>-O<sup>•</sup>) oxoes



Meyer らが提案している Ru(V)=O 種への水分子の求核攻撃機構では、中心金属であるルテニウムの電子密度を増加させることにより Ru(V)=O 種の生成を容易にすることは可能であるが、この場合には生成した Ru(V)=O 種の求電子性が低下するため水分子の求核攻撃による O-O 結合形成速度が低下し、その結果全体としての酸素発生速度には最大値が生じてしまう問題が指摘されている。一方で、二核ルテニウム(II)アコ錯体は近接したアコ配位子を有するため、プロトン共役電子移動(Proton-coupled electron transfer, PCET)により生成される高酸化状態の Ru(V)=O 種間の分子内カップリングによる O-O 結合形成が期待され、より効果的な水の酸化触媒として働くと考えられている。

また、I2M 機構では Ru<sup>n+</sup>=O 中心の求電子性はラジカルカップリングに影響を及ぼさないと考えられ、ルテニウムの電子密度を増加させて Ru(V)=O の生成を

容易にしても O-O 結合形成速度が低下しないと考えられる。さらに Ru(V)まで酸化しない低価数のルテニウムオキソ中心でもラジカルカップリングが期待される。

### 1.3 節 近年の合成金属錯体による水の酸化触媒の研究<sup>15)</sup>

1973年の石油輸出国機構(OPEC)が発表した石油価格の引き上げに端を発した、いわゆる第一次オイルショックを契機に、1980年代には、水の酸化触媒能を有する金属錯体についての研究が勢力的に行われいくつかの先導的な研究が発表された。その中でも先に示した Meyer らによって報告された”blue dimer”と呼ばれるオキソ架橋型二核ルテニウム錯体[*cis,cis*-{Ru(bpy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O}]<sup>2+</sup> 錯体は大きな関心を集めた<sup>16, 17, 18)</sup>。それ以降、水の酸化触媒の研究は一旦落ち着きを見せたが、環境問題の深刻化や1997年12月に開催された地球温暖化防止京都会議で採択された京都議定書のCO<sub>2</sub>削減目標達成手段の一つとして、水の酸化触媒の研究に再び関心が寄せられるようになった。近年、Mn 錯体および Ru 錯体をはじめとして Ir 錯体、Cu 錯体、Fe 錯体などの興味深い水の酸化触媒が報告されているだけでなく、特にルテニウム錯体で酸素発生のための O-O 結合形成に関する有力な機構が提案されている。

Brudvig らは[(H<sub>2</sub>O)(tpy)Mn(μ-O)<sub>2</sub>Mn(tpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) (Mn-dimer)錯体と次亜塩素酸ナトリウムやオキソン(ペルオキシ-硫酸カリウム)のような酸素原子供与剤との反応で酸素が発生することを報告した<sup>19, 20)</sup>。次亜塩素酸を用いた時の Mn-dimer のターンオーバー数(TN)は、反応時間6時間で4回であり、Fig.1-6に示すような酸素発生機構が提案されている。Mn<sup>III</sup>(μ-O)<sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup>が次亜塩素酸ナトリウムにより酸化され、Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup>を経て(H<sub>2</sub>O)Mn<sup>V</sup>(μ-O)<sub>2</sub>Mn<sup>V</sup>=O が生成する。このマンガンオキソ種(Mn<sup>V</sup>=O)に遊離の水酸化物イオンが求核的に攻撃して O-O 結合が形成され酸素が生成する機構が提案されている。この機構は大きな関心を集め、これに基づいて、カルシウムに配位した水酸基が Mn<sup>V</sup>=O に求核的に攻撃する OEC の酸素発生機構が提案されている。しかし、次亜塩素酸ナトリウムやオキソンなどの酸素原子供与剤の代わりに、一電子酸化剤である Ce<sup>IV</sup> イオンを用いた実験では、酸素発生が確認されたが、Mn-dimer の TN は 0.54 回(250 μM Mn-dimer, 30mM Ce<sup>IV</sup>)であり、Mn-dimer は触媒として働かなかった<sup>21)</sup>。Ce<sup>IV</sup> 酸化剤を用いた同様な実験がほかのいくつかのグループで実施されたが、酸素発生は報告されていない<sup>22, 23)</sup>。Ce<sup>IV</sup> 酸化剤を用いたとき Mn-dimer が触媒として機能していない点は関連研究すべてで一致している。これらの結果は、Ce<sup>IV</sup> のような電子酸化剤は Mn-dimer による水の酸化に有効では

ないことを示すが、これは Mn-dimer による触媒サイクルの初期過程で酸素原子供与剤から Mn-dimer への酸素原子移動を伴うためと考えられる。このように、 $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$  への水酸基の求核攻撃による O-O 結合形成は有力な酸素発生機構ではあるが、それを実施するモデル反応には、まだ議論が残されている。

最近、Meyer らによって  $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$  への水分子の求核攻撃による O-O 結合形成が報告された。Meyer らが報告した単核ルテニウムアコ錯体による酸素発生機構では  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$  ( $\text{bpm} = 2,2'$ -bipyrimidine) および  $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})(\text{bpy})\text{OH}_2]^{2+}$  ( $\text{Mebimpy} = 2,6$ -bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine) は水の酸化触媒として働く<sup>11, 24</sup>)。提案された酸素発生機構を Fig. 1-7 に示す。 $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2$  は 2 電子 2 プロトン過程で  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  を生成する。さらにもう一電子酸化され生成した  $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$  に  $\text{H}_2\text{O}$  分子が求核的に攻撃して、過酸化物中間体  $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OOH}$  を生成する。この O-O 結合形成が酸素発生の律速となる場合が多い。更に一電子酸化された  $\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{OO}$  を経て酸素が発生し、同時に水が取り込まれて  $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2$  が再生する。 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  分子との間の O-O 結合形成の際に、 $\text{H}_2\text{O}$  分子のプロトンをはかの  $\text{H}_2\text{O}$  分子に受け渡すことにより、O-O 結合形成のエネルギー障壁を低下させることが量子力学計算から示唆された。電解質水溶液中にリン酸や酢酸などのプロトン受容体を存在させたとき、 $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})(\text{bpy})\text{OH}_2]^{2+}$  錯体による水の電気触媒化学的酸化が著しく促進されることが見出された。プロトン受容体を存在させたとき、 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  分子との O-O 結合形成と協奏して  $\text{H}_2\text{O}$  分子からプロトン受容体に効果的にプロトン移動が促進されたため、水の酸化が著しく促進したと結論づけられた。

最近、Sun らは負電荷配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体、 $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$  ( $\text{bpydc} = 2,2'$ -bipyridine-6,6'-dicarboxylate acid,  $\text{pic} = 4$ -picoline) を合成し、水の酸化触媒として働くことを報告している<sup>9, 10, 25</sup>)。Ce<sup>IV</sup> を有する酸化剤を用いた水の酸化反応で  $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$  の酸素発生速度は錯体濃度の二次に依存し、二次速度定数  $7.83 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  を与えた。これより、錯体二分子が協同的に働くことが示された。また、触媒反応中間体と考えられる  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  種が単離され、X 線構造解析により水配位子を加えた 7 配位構造を有することが分かった。(Fig.1-8) これより、水配位子が触媒活性点となり、分子間で O-O 結合が形成される機構が提案された。さらに、アキシャル位の配位子を 4-picoline から isoquinoline に変えたところ、ターンオーバー速度が約二桁増大することを報告している<sup>26</sup>)。これは、アキシャル位の配位子である isoquinoline 間の  $\pi-\pi$  相互作用により分子間の協働触媒作用が容易になったためと結論付けられた。

## 1.4 節 研究内容

トリスビピリジンルテニウム(II)錯体に代表される多くのポリピリジルルテニウム(II)錯体の MLCT 光励起状態からの発光特性、電子移動、エネルギー移動および配位子の光解離反応をはじめ現在でも広く研究されている<sup>27)</sup>。一方で光異性化の研究は比較的少なく、水の酸化触媒活性を示す単核・二核ルテニウム錯体の研究において、光異性化を用いた研究例も非常に少ない<sup>28)</sup>。また、単核ルテニウム錯体の研究報告例は現在も報告され続けているが今後の開発指針の提案が難しい。今後の開発指針にはいくつかの提案がなされており、その中でも比較的簡単なものが金属錯体の多核化や配位子への置換基の導入による機能の向上・電極への表面修飾などによる不均一系への応用などが挙げられる。

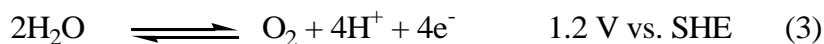
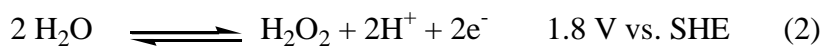
当研究室では 2,2':6',2''-ターピリジン誘導体を有する単核ルテニウム錯体および幾何異性体を有する単核ルテニウム錯体を合成し、これらの水の酸化触媒活性を見出した。さらにエトキシ基を導入した錯体は水の酸化触媒活性が最も向上することを見出した(Fig.1-9)<sup>29)</sup>。また、ターピリジンとピリジルナフチリジンを持つ単核 Ru 錯体を光異性化により単離し水の酸化触媒活性の比較を可能にした(Fig.1-10)<sup>30,31)</sup>。一方で、2,2':6',2''-ターピリジンとアンチリジン部位を有する架橋配位子を持つ *distal* (**d**)型のルテニウム単核アコ錯体を合成したが、*distal* 型のルテニウム単核アコ錯体はターピリジン配位子の立体障害により二核化反応を行うことが困難であった。そこで光異性化反応を用いて *distal* 体から *proximal* (**p**)体へと光異性化することで立体障害を解消し、クロロ架橋型の二核ルテニウム錯体 *p, p*-[Ru(tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)] (L = 5-phenyl-2,8-Bis(2-pyridyl)-anthryridine)の合成に成功した(Fig.1-11)。クロロ架橋型の二核錯体をアコ化させたアコヒドロキノ型の二核ルテニウム錯体は電気触媒化学的な水の酸化において単核錯体に比べて高い触媒活性を持つことが分かっている<sup>32)</sup>。

このアコヒドロキノ型二核錯体は均一系で水の酸化触媒として働く。均一系では溶液中を漂う錯体分子が電極近傍に拡散により近づき電解質を通して電子を電極に受け渡すことで錯体分子が酸化される。一方不均一系では拡散も電解質との電子の授受が必要ないため、均一系に比べて触媒性能が高くなる。また不均一系では膜厚数 μm に錯体が存在するため、錯体の溶解に制限のある均一系に比べて見掛け上高い濃度で存在すると見なせる。このため濃度に依存した触媒電流値が高い値となる。不均一系で水の酸化反応を行う工業プロセスを考えた場合、基質である水と触媒が容易に分離できるため電解質溶液や触媒分子が担持された作用極の入れ替えが容易にできるといったことが考えられる。このような観点から均一系である錯体分子触媒をリンカーで電極に担持させることで不均一系に応用することは重要である。

I2M 機構では2つの金属一オキシラジカル  $M^{n-1}-O\cdot$  のカップリング、または1つの  $M^{n-1}-O\cdot$  と非ラジカル種ユニットのカップリングにより、パーオキシ中間体  $M^{n-1}-OO-M^{n-1}$  を生成する。I2M 機構では  $M^{n+}=O$  中心の高い酸化状態が必ずしも必要はない。しかし低い酸化状態での  $M^{n+}=O$  (e.g.  $Ru^{2+}$  or  $3^+$ ) のカップリングは実証されていない。低い酸化状態での  $M^{n+}=O$  (e.g.  $Ru^{2+}$  or  $3^+$ ) のカップリングが存在すればより低過電圧で水の酸化反応が進行する高活性な触媒の開発に重要な指針が得られる。現在低い酸化状態での  $M^{n+}=O$  (e.g.  $Ru^{2+}$  or  $3^+$ ) のカップリングが報告されていないのはおそらく  $Ru^{(2or3)+}$  では  $OH_2$  あるいは  $OH$  錯体として触媒錯体は存在し  $Ru^{(2or3)+}=O$  種として通常存在しないことが一例として挙げられる。不要なプロトンを除去する方法として pH 上昇によるプロトン解離が利用できると考え近接したヒドロキソ配位子を有する二核ルテニウム  $p,p$ - $[Ru^{III}_2(tpy)_2L(OH)_2]^{3+}$  ( $Ru^{III}_2(OH)_2$ ) の塩基性条件での挙動に興味を持たれる。

人工光合成で取り出されるカソード側の水素や  $CO_2$  還元体はエネルギー源また、化学物質として有用である。一方でアノード側の水の酸化反応で取り出される物質について考える。水の酸化反応で得られる物質は主にヒドロキシラジカル( $HO\cdot$ )、過酸化水素および気体酸素が考えられる。この内  $HO\cdot$  はその不安定さから長時間存在できず有用な化学物質として使用できない。過酸化水素と酸素は工業利用するのに十分安定な物質であり、この二つの物質が取り出されると考えられる。酸素は大気中に 21% も存在し空気の分留によって高純度酸素が工業的に得られるため、水の電気分解から酸素を産出することはコスト面でかなり厳しい。一方の過酸化水素は製紙漂白、半導体洗浄、排水処理などに使用され、塩素系漂白剤とは異なり残留物は水か酸素であることから環境への影響が少ないとされ工業的利用が拡大している。工業的生成方法は現状アントラヒドロキノンの空気酸化しアントラキノンと過酸化水素が得られる反応を用いる。この反応ではアントラヒドロキノンの分解やアントラキノンの還元が高効率で進行するかなどに課題が残っている。また、過去には硫酸水素アンモニウム水溶液の電気分解で生じるペルオキシ二硫酸イオン( $S_2O_8^{2-}$ )の加水分解することでも生産されていたが電力消費などから現在はあまり行われていない。ペルオキシ二硫酸イオンからの製造は硫酸水素イオンとペルオキシ二硫酸イオンの標準酸化還元電位が 2.1 V vs. SHE ((1)式)であることが電力消費が高いことの原因であると考えられる。電気化学的に水の酸化で過酸化水素を作る場合、前述のペルオキシ二硫酸イオンの加水分解法と比べて反応が一段階であり、水と過酸化水素の標準酸化還元電位は 1.8 V vs. SHE ((2)式)であり 0.3 V 電位が低いことからより省電力で生産ができることが示唆される。人工光合成の全体を考えた場合、水と酸素の標準酸化還元電位は 1.2V vs. SHE ((3)式)であり、過酸化水素を作るよりも 0.6 V も低電位であることから用途別に水の酸化触媒を用いる必要があると言え

る。



本博士論文では、均一系において酸素発生触媒として有効に働く二核ルテニウム錯体 ( $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ ) の 2 電子酸化体が中性条件と塩基性条件で異なることを見出した。塩基性条件では触媒サイクルが存在し、その生成物を検討した。また二核錯体を不均一系に応用することを目的としてベンジルカルボン酸リンカーを持つ二核ルテニウム錯体誘導体を合成し、酸化チタン電極表面に吸着させた錯体吸着電極の電気化学的な酸素発生触媒としての機能を検討した。また二核ルテニウム錯体誘導体の電極上での各電位での酸化状態を調査することにより酸素発生機構を推定した。

第 2 章では光異性化を用いてアンチリジン部位を持つ架橋配位子とターピリジンの 4' 位にベンジルカルボン酸基を導入した二核ルテニウム錯体を合成し、酸化チタン電極表面を錯体溶液に浸漬させることによって錯体吸着電極を作成した。作成した錯体吸着酸化チタン電極の水の酸化触媒としての機能の検討を行った。

第 3 章では化学的 2 電子酸化種  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  について  $^1\text{H NMR}$ , UV-vis absorption, resonance Raman spectrum や ESI-MS により同定し、低酸化状態での O-O 結合形成機構について理論計算により考察を行った。

第 4 章では  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の電気化学的な挙動の pH 変化や各電位で存在する化学種の推定やスペクトル測定を行い電気触媒化学的な過酸化水素発生触媒としての機能の検討を行った。

第 5 章では  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の過酸化水素遊離や還元の所反応について速度論的に議論し過酸化水素生成触媒機構について考察した。

第 6 章ではナノワイヤー型(NW)および六角形プレート型(Hex)の酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )のナノ構造制御した合成方法を確立し、それぞれの電極を作製しその光電気化学的な水の酸化触媒能について検討した。

第 7 章では 2-6 章をまとめて考察し今後の展望を述べた。

## 1.5 節 参考論文

- 1) A) N. Kamiya et al., *Nature.*, **2011**, 473, 55  
B) B. Akermark et al., *Chem. Rev.* **2014**, ASAP
- 2) A) K. Kalyanasundaram., *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 159  
B) A. Juris et al., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 97  
C) A. Vonzelewsky et al., *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85
- 3) A) 岡崎雅明 著 基本無機化学 東京化学同人 **2006**  
B) 金子正夫編著 光化学エネルギー変換 アイピーシー **1997**  
C) 金子正夫 電子情報通信学会誌 Vol. 78, No. 12, **1995**, p1268
- 4) M. Kaneko et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, 25, 1009
- 5) T. J. Meyer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3855
- 6) M. Yagi, Y. Osawa et al., *Langmuir.*, **1999**, 15, 7406
- 7) A. Liobet et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7798
- 8) R. P. Thummel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12802
- 9) L. Sun., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8934
- 10) L. Sun., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10397
- 11) T. J. Meyer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16462
- 12) M. Yoshida et al., *Chem. Asian. J.*, **2010**, 5, 2369
- 13) A. Liobet et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2842
- 14) K. Tanaka et al., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 3973
- 15) 第9回 配位化合物の光化学 夏の学校 テキスト
- 16) T. J. Meyer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2483
- 17) T. J. Meyer et al., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1727
- 18) C. Qin et al., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1753
- 19) G. W. Brudvig et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 423
- 20) G. W. Brudvig et al., *Science.*, **1999**, 283, 1524
- 21) G. W. Brudvig et al., *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360, 2983
- 22) M. Yagi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8084
- 23) S. Styring, et al., *Dalton Trans.*, **2007**, 4258
- 24) T. J. Meyer et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1277
- 25) L. Sun et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 209
- 26) L. Sun et al., *Nat. Chem.*, **2012**, 5, 418
- 27) A) T. J. Meyer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6854  
B) A. Liobet et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15176  
C) A. Liobet et al., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5967  
D) E. Fujita et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 12600  
E) L. Sun., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3398



- F) K. Tanaka et al., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1479  
G) S. Masaoka.; K. Sakai., *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 182  
H) C.P. Berlinguette et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16094
- 28) A) E. Fujita et al., *Journal of Catalyst.*, **2013**, 307, 140  
B) K. Tanaka et al., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5386  
C) S. Masaoka et al., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7214  
D) T. J. Meyer et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 600
- 29) M. Yagi, et al, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3803  
30) M. Yagi, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8846  
31) M. Yagi, et al, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6354  
32) M. Hirahara et al., *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 7627

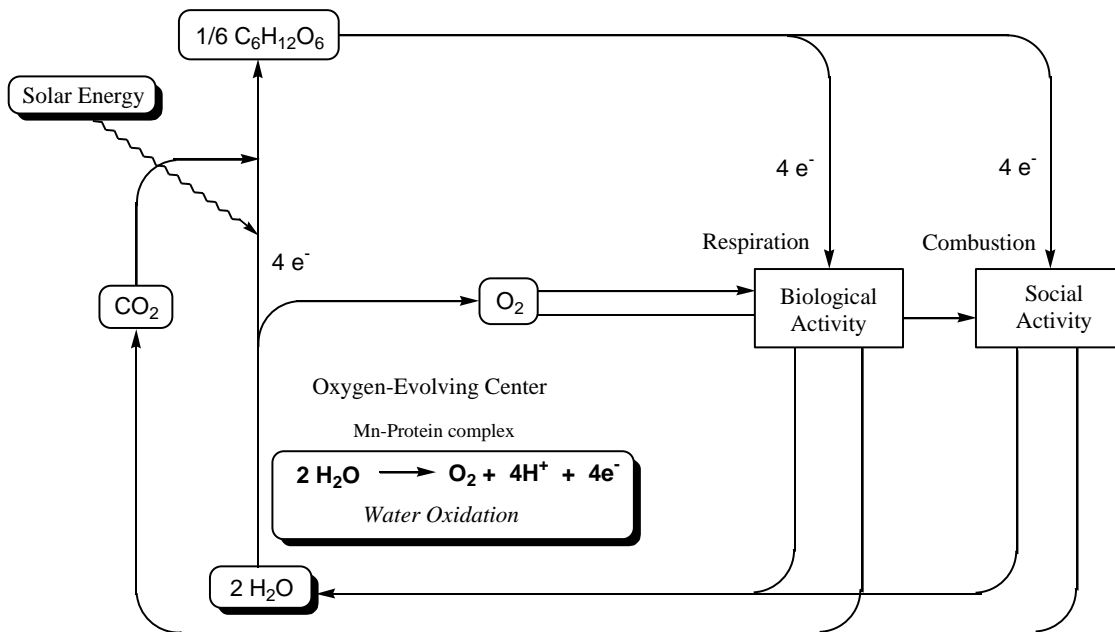


Figure 1-1A Energy cycle in nature.

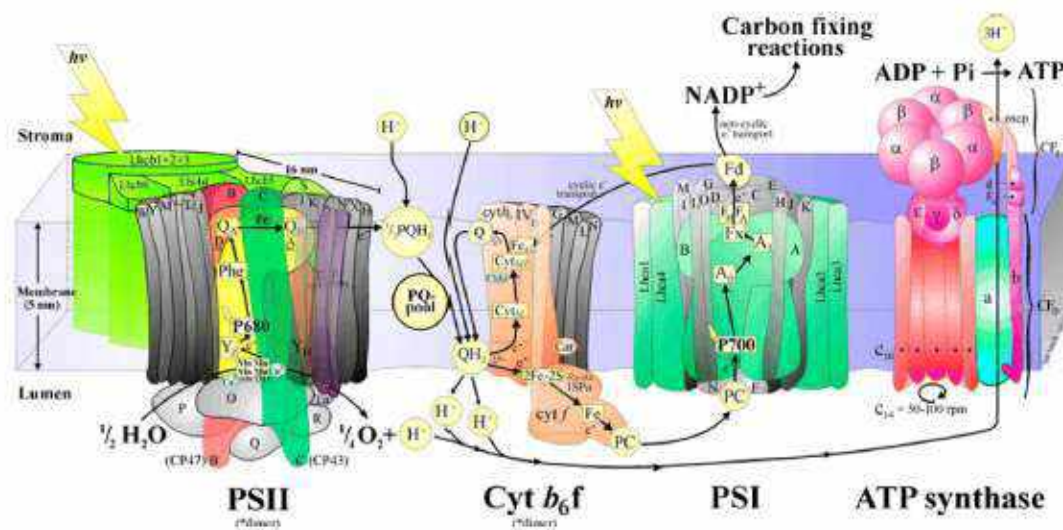


Figure 1-1B Schematic Representation of the processes involved in photosynthesis and the photosynthetic machinery, located in the membranes of the chloroplasts.

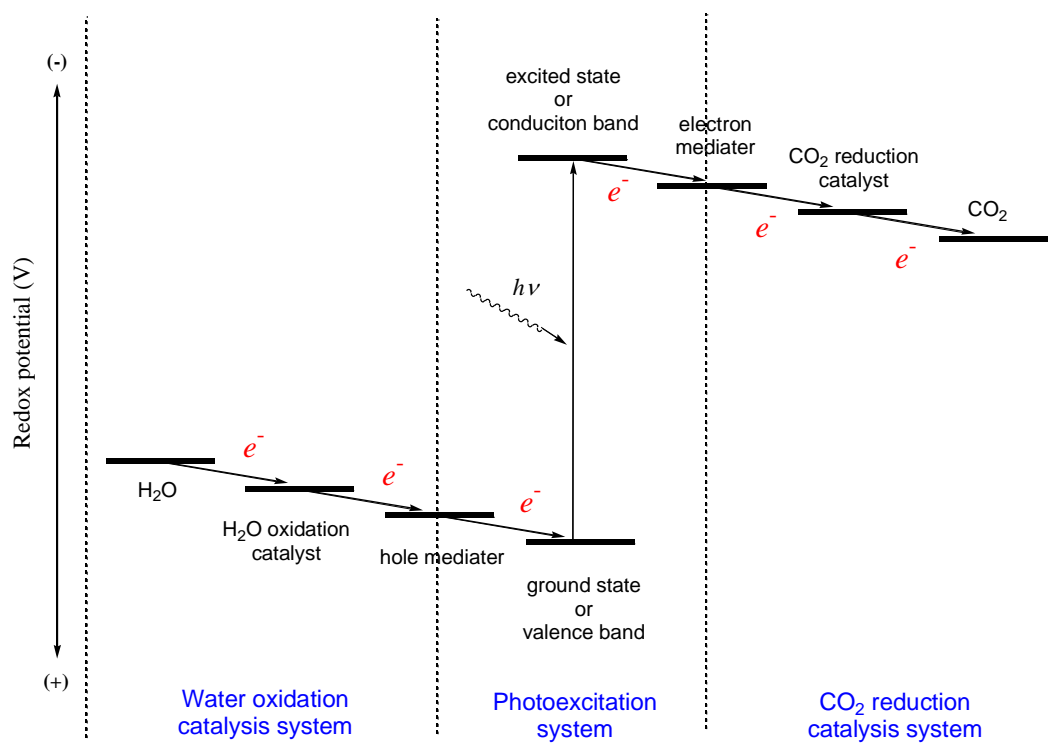
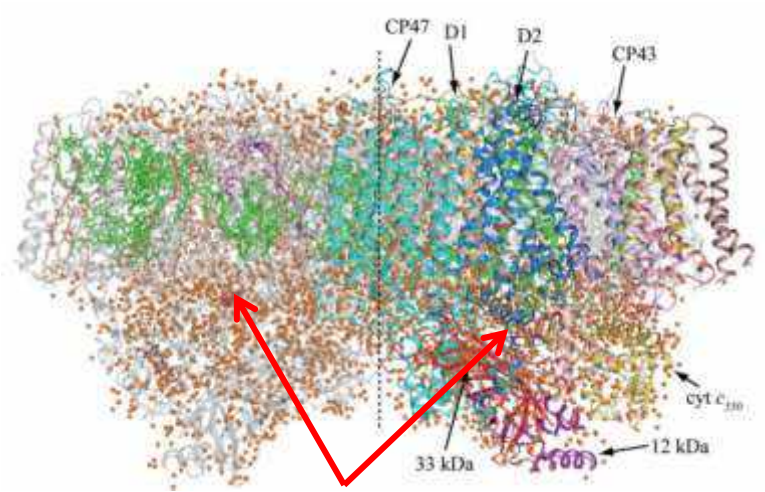


Figure 1-2 Potential diagram for artificial photosynthesis system.



*Oxygen evolving complex (OEC)*

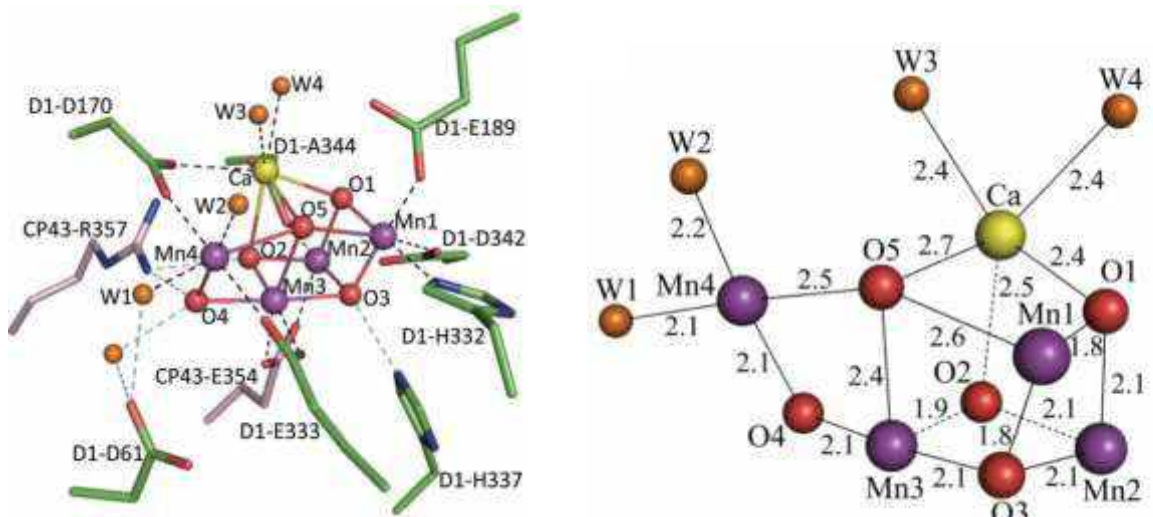
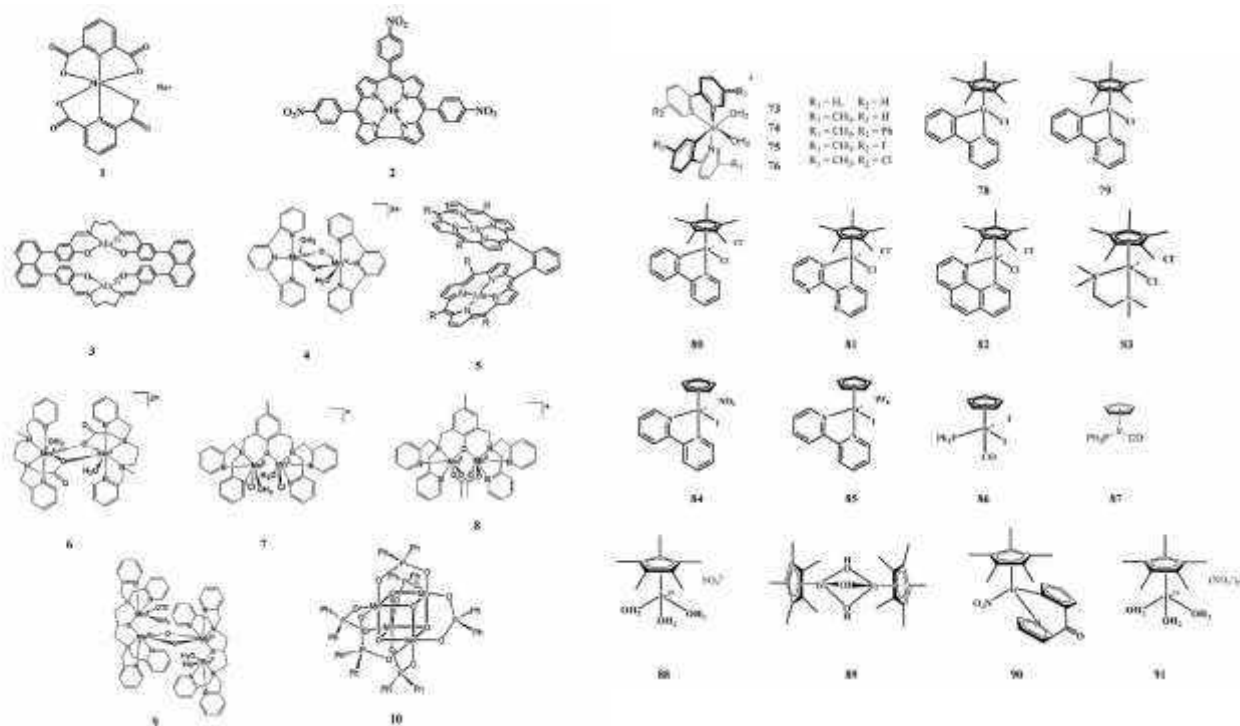


Fig. 1-3 (上) 光化学系 II (PSII) の構造

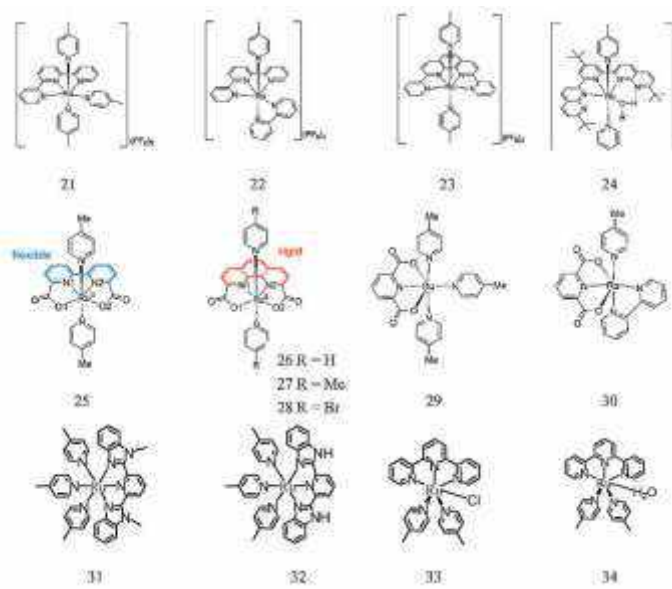
(左) 光合成酸素発生錯体(OEC)近傍のアミノ酸残基

(右) OEC であるマンガンオキソクラスター(Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>)の構造と結合距離



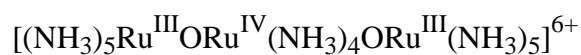
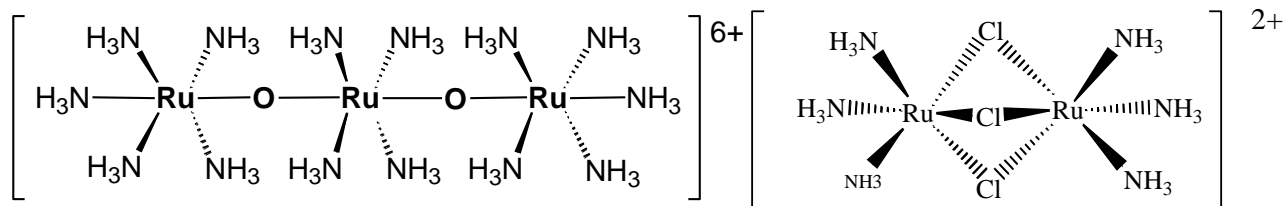
Mn 錯体

Ir 錯体

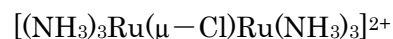


単核 Ru 錯体

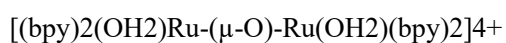
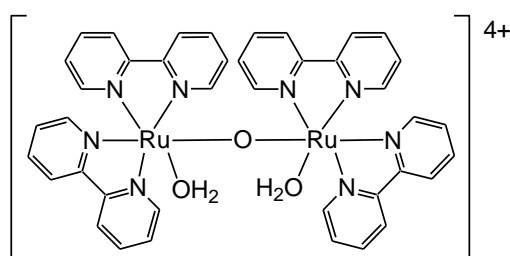
Fig. 1-4 様々な水の酸化触媒例



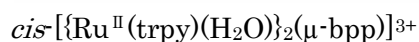
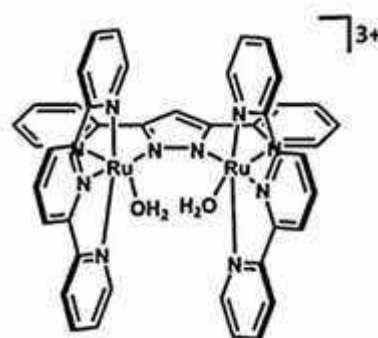
M. Kaneko et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 1009



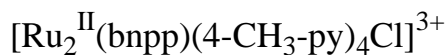
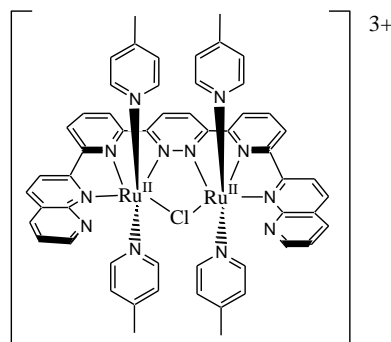
M. Yagi, et al., *Langmuir*; **1999**, 15, 7406



T. J. Meyer et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3855.



A. Llobet et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 126, 7789.



(bnpp = 3,6-bis-[6'-(1'',8''-naphthyrid-2''-yl)-pyrid-2'-yl]pyridazine  
py = pyridine)

Randolph P. Thummel, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12802

Fig.1-5 高い水の酸化触媒能を有する多核ルテニウム錯体の構造

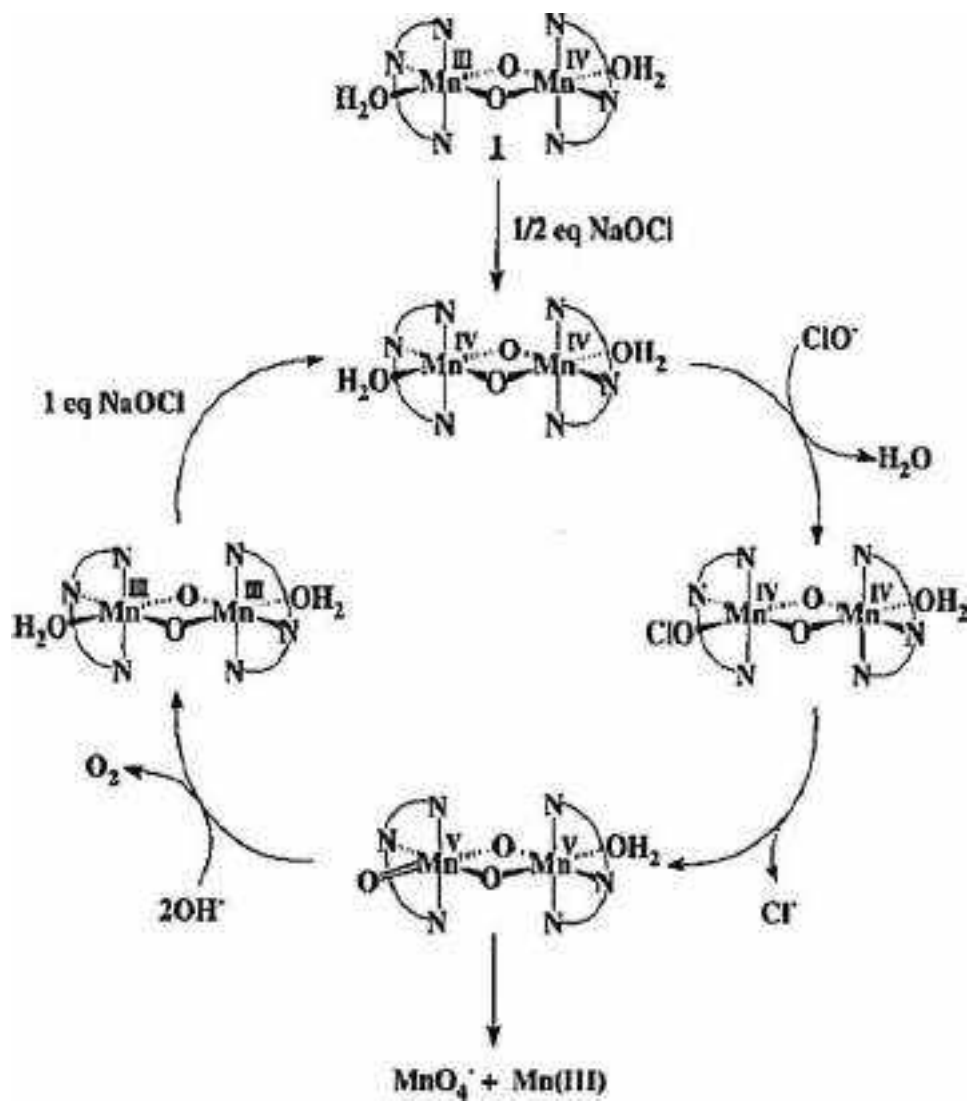


Fig. 1-6 次亜塩素酸と Mn-dimer との反応による酸素発生機構

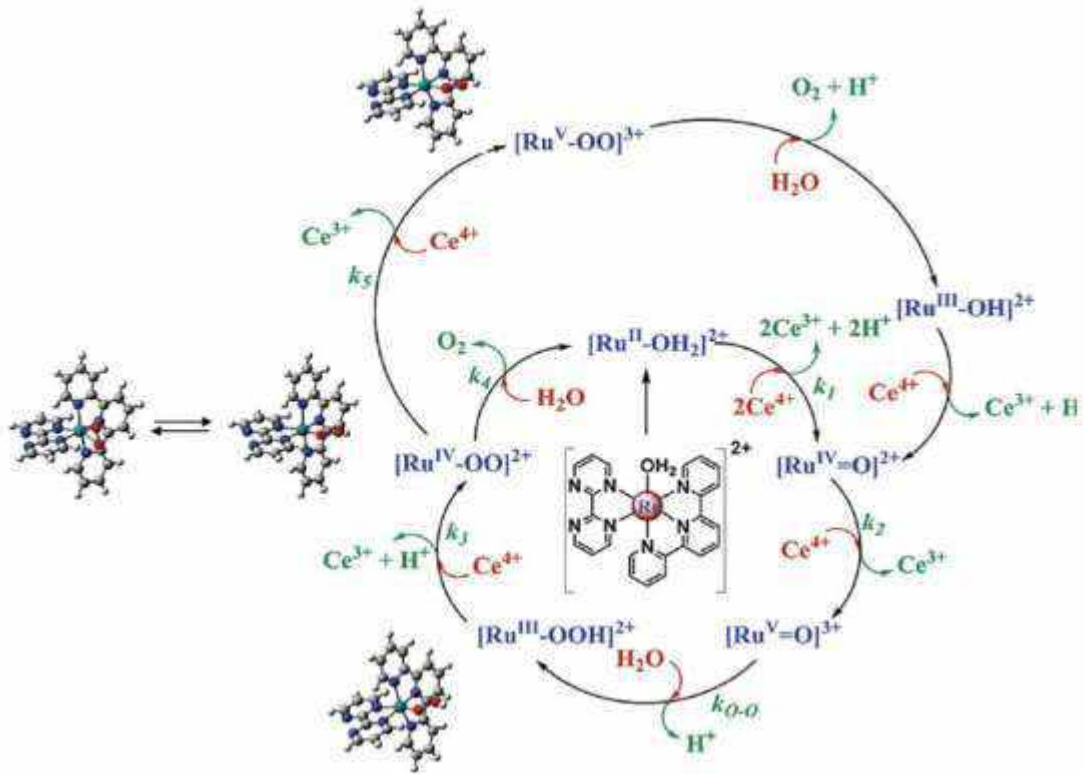


Fig. 1-7 単核ルテニウム錯体による水の酸化機構



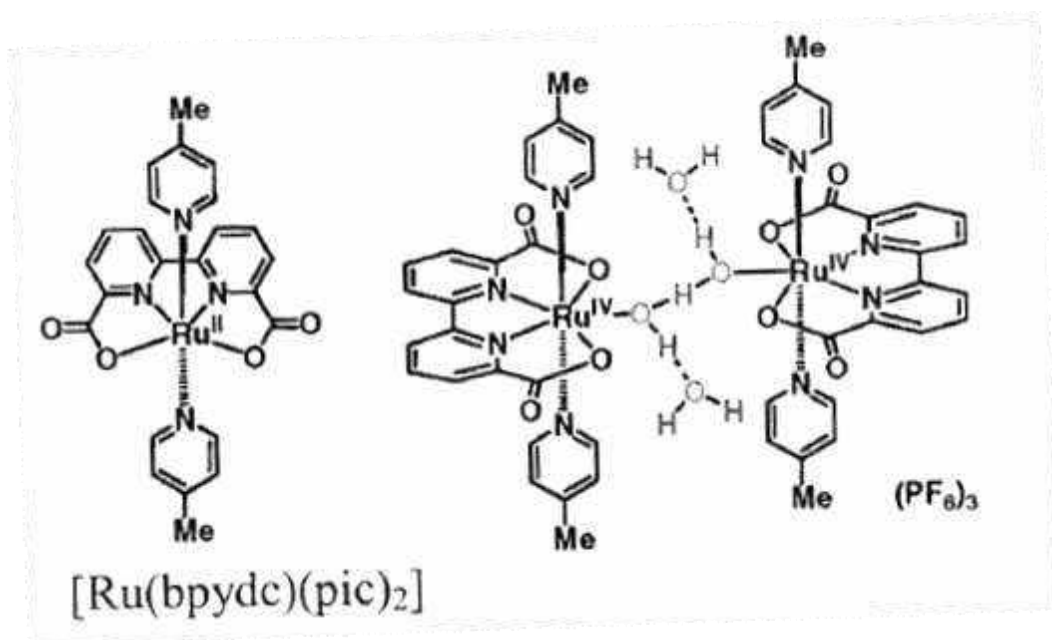


Fig. 1-8  $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$ の構造と  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  中間体の構造

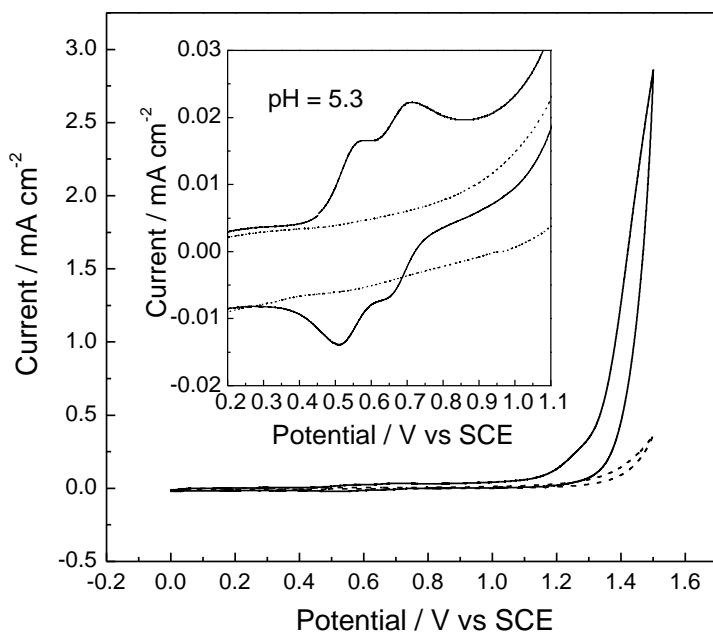
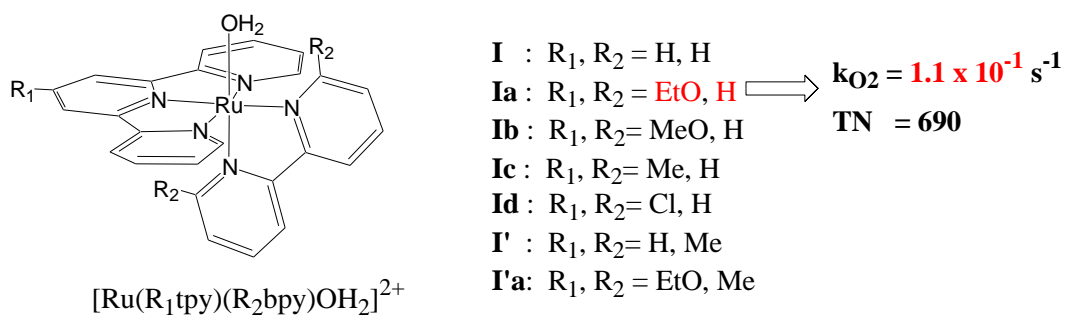


Fig. 1-9 (Top) Structure of  $[Ru(R-tpy)(bpy)OH_2]^{2+}$ .  
 (Bottom) Cyclic voltammograms of  $[Ru(EtOtpy)(bpy)OH_2]$

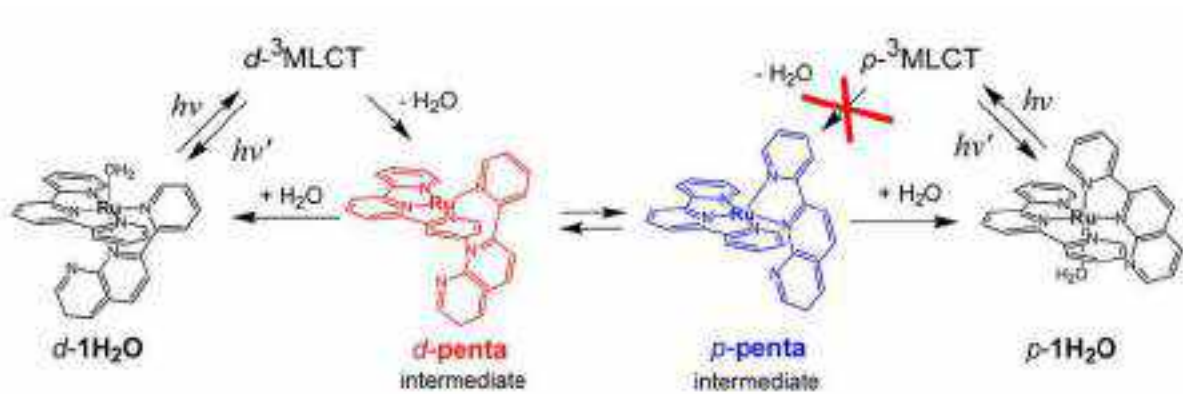
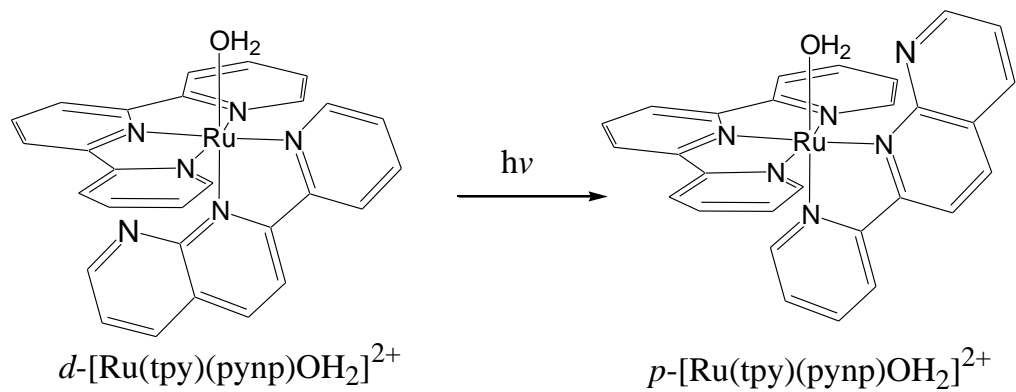


Fig.1-10 photoisomerization of  $d\text{-[Ru(tpy)(pynp)OH}_2\text{]}^{2+}$  to  $p\text{-[Ru(tpy)(pynp)OH}_2\text{]}^{2+}$

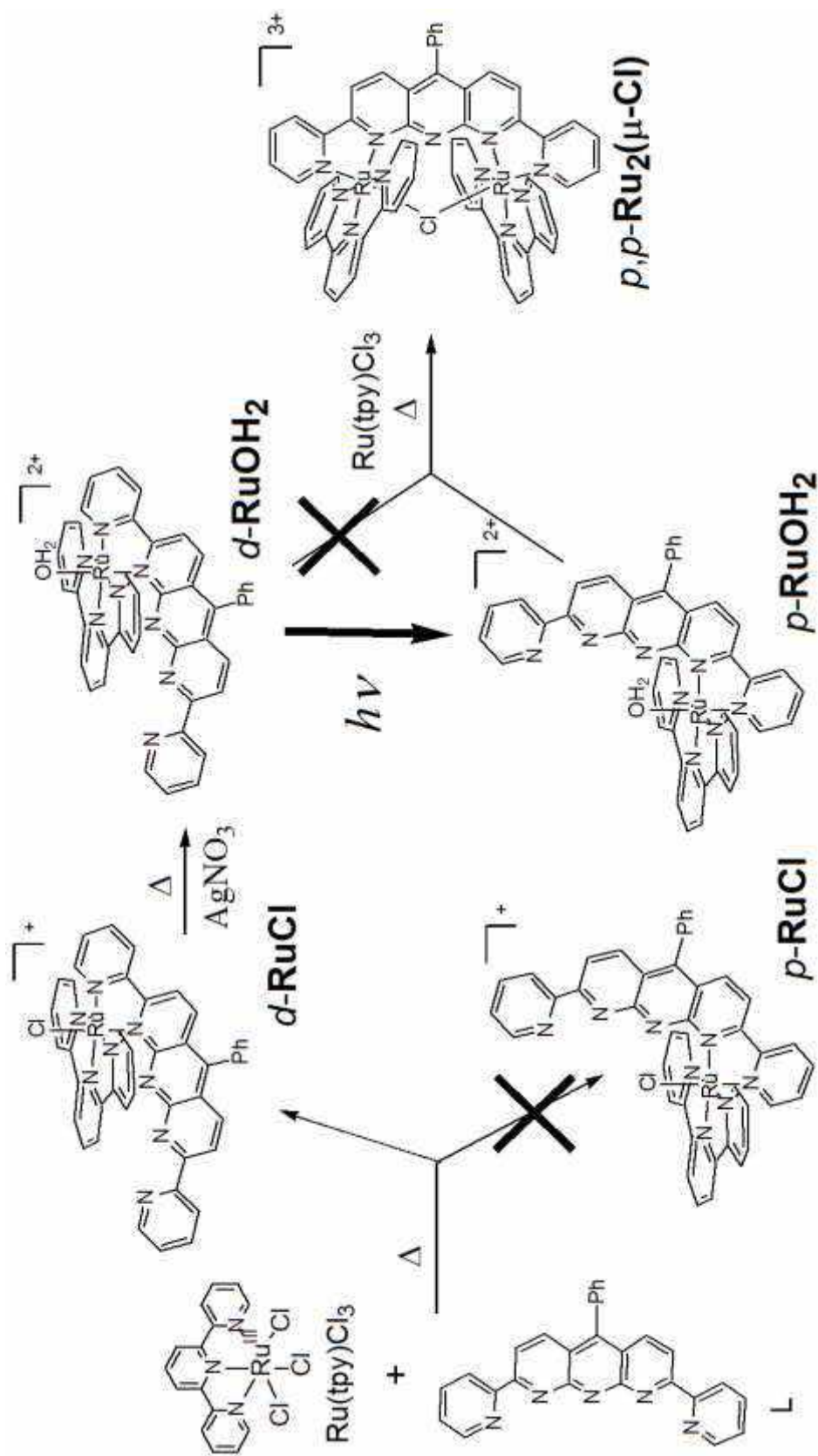


Fig.1-11 Synthetic scheme of  $p,p$ -[Ru(tpy)<sub>2</sub>L](μ-Cl)Cl<sub>3</sub>

## 第二章

# 酸化チタン電極に担持した 二核ルテニウム錯体による O-O 結 合形成

## 第2章 酸化チタン電極に担持した二核ルテニウム錯体による

### O-O 結合形成

#### 2.1 緒言

ルテニウム錯体は水の酸化触媒として広く研究されており、現在も単核、二核ルテニウム錯体の研究は盛んに行われている。当研究室でも、単核・二核を問わず Ru 錯体に関する研究を行っており、Ru(tpy)(pynp)(OH<sub>2</sub>)が水の酸化触媒(WOC)として働き、かつ化学量論的に *distal* 体から *proximal* 体へと光異性化することを報告している(scheme 2-1 top)。最近ではこの知見を活かしてさらに高活性な多核錯体の合成に挑戦している。アンチリジンキレート骨格を持つ架橋配位子とトリクロロターピリジンルテニウム錯体からルテニウムアコ錯体を合成し、この光異性化を利用して *distal* 型のルテニウム錯体を *proximal* 型とすることで二核ルテニウム錯体 *proximal,proximal*-[Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>3+</sup> (tpy = 2,2';6',2"-terpyridine)を合成することに成功している(scheme 2-1 bottom)。この錯体は隣接する OH<sub>2</sub> と OH 配位子に由来するオキソ間の分子内 O-O 結合形成を介して O<sub>2</sub> を生成することが報告されています。I2M 機構で分子内経路を介して作用する分子性 WOC は効率的な WOC アノード開発のための有望な候補である。しかし、I2M 機構をもつ電極触媒による水の酸化の成功例はわずかしかない。ここでは、tpy 配位子に導入された 4-carboxyphenyl リンカー部位を介してナノポーラス酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)電極に化学的に吸着させることを目的とした新しい二核ルテニウム錯体誘導体を合成した。Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> は Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)と比較して TiO<sub>2</sub> 電極上の電極触媒による水の酸化に効率的に作用することを示し、水の酸化のメカニズムと重要な要因を調査して電極表面の活性な Ru<sup>IV</sup><sub>2</sub>(O)(OH)状態を含む重要な触媒的側面を明らかにした。

#### 2.2 実験

##### 2.2.1 試薬・材料

- ・ Trimethyl orthobenzoate ( F.W. 182.22)

東京化成工業株式会社から購入したものをそのまま用いた

- ・ malononitrile ( F.W. 66.06)

関東化学株式会社から購入したものを減圧蒸留してから用いた

- ・ pyridine ( F.W. 79.10 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた

- ・ 塩酸(HCl) ( F.W. 36.46 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた

- ・アンモニア水(NH<sub>3</sub> aq) ( F.W. 17.03 : 特級)  
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・アセトン ( F.W. 58.08 : 特級)  
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・クロロホルム(CHCl<sub>3</sub>) ( F.W. 119.38 : 特級)  
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・メタノール(MeOH) ( F.W. 32.04 : 特級)  
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・ palladium 10% on carbon ( F.W. 106.42 : 55% water 含有)  
東京化成工業株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・ 2-acetylpyridine ( F.W. 121.14)  
東京化成工業株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・ 水酸化カリウム(KOH) ( F.W. 56.11 : 特級)  
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・ エタノール(EtOH) ( F.W. 46.07 : 特級)  
純正化学株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・ Terephthalaldehydic acid ( M.W. 150.13)  
東京化成工業株式会社から購入したものをそのまま用いた
- ・ TiO<sub>2</sub> ペースト(PST-18NR)  
JGC Catalyst and Chemicals Ltd.から購入したものをそのまま用いた
- ・ ITO 被覆ガラス(シート抵抗 < 10 Ω/sq.)  
AGC Fabritech Co.Ltd.から購入したものをそのまま用いた

## 2.2.2 配位子およびルテニウム(Ru)錯体の合成

### A) 2-Amino-6-choloro-3,5-dicyano-4-phenylpyridine の合成

オートリメトキシ安息香酸( 8.74 g, 48 mmol) にピリジン(6 ml) とマロノニトリル(6.35 g, 96 mmol) を加えて 100 °Cで 6h 反応させ、その後室温まで冷却した。濃 HCl 約 18 ml を加えて 100 °Cで 2h 反応させ、その後室温まで冷却した。反応後、沈殿を濾過し少量の水で洗い真空乾燥した。(収量 2.230 g, 収率 18.4%)

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, d-DMSO) δ: ppm 8.00-9.00 (2H, NH<sub>2</sub>), 7.60 (5H, Ph-H).

### B) 2,6-diamino-3,5-dicyano-4phenylpyridine の合成

### **methodA**

2-Amino-6-choloro-3,5-dicyano-4-phenylpyridine ( 2.217 g, 8.71 mmol) にアセトン(35 ml)、30%アンモニア水(100 ml) を加え、オートクレーブで 105°C・12h 反応させ、室温になるまで十分な時間をかけて冷却した。沈殿を濾過し、水とアセトンで洗浄し真空乾燥させ粉体を得た。(収量 1.855 g, 収率 90.4%)

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, d-DMSO) δ: ppm 7.55 (3H, H<sub>a</sub>,H<sub>b</sub>), 7.45 (2H, H<sub>c</sub>), 7.10-7.40 (4H, NH<sub>2</sub>).

### **methodB**

ベンズアルデヒド (1.02 mL, 10.0 mmol)とマロノニトリル (1.98 g, 30.0 mmol)、30%アンモニア水(2.34 g, 20.0 mmol)、メタノール 60 ml, 水 10 mL を加えて 40°Cで 4 h 攪拌した。沈殿を濾過し、水とアセトンで洗浄し真空乾燥させ粉体を得た。(収量 731.4 mg, 収率 31.1 %)

### **C) 2,6-diamino-3,5-dialdehydic-4-phenylpyridine の合成**

2,6-diamino-3,5-dicyano-4phenylpyridine (1.000 g, 4.25 mmol)、10%Pd/C ( 70 mg)、MeOH ( 200 ml)、2N HCl (200 ml) を加えて、30 °Cで 1h H<sub>2</sub> バブリングした後、風船を用いて H<sub>2</sub> ガス下にし、40 °Cで 2 日反応させた。さらに Pd/C ( 30 mg) を加え、さらに H<sub>2</sub> ガス下で 2 日反応させた。得られた溶液を濾過し、濾液をエバポレーターで濃縮した。濃縮した溶液に過剰のアンモニア水を加えて一晩冷却した。得られた沈殿を濾過・真空乾燥させ、白色の粉体を得た。(収量 1.124 g, 収率 73.1%)

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, d-DMSO) δ: ppm 9.05 (2H, H<sub>d</sub>) ,8.70 (2H, H<sub>e</sub>),7.90 (2H, H<sub>f</sub>), 7.50 (3H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>), 7.40 (2H, H<sub>c</sub>)

### **D) 5-phenyl-2,8-Bis(2-pyridyl)-anthrydine (以下 L とする) の合成**



2,6-diamino-3,5-dialdehydic-4-phenylpyridine (0.893 mg, 3.7 mmol)、2-アセチルピリジン (1.3 ml, 11.6mmol)、エタノール(40 ml)、KOH 10wt% in EtOH (1 ml)を加え 3h reflux した後、室温まで冷却した。得られた沈殿を濾過し、エタノールで洗浄後真空乾燥させ、黄色の粉体 (L) を得た。(収量 : 1.188 g, 収率 : 78.1%)

$^1\text{H NMR}$  (700MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : ppm 9.10 (dt,  $J = 7.9, 0.9$  Hz, 2H), 8.80 (ddd,  $J = 4.7, 1.9, 0.9$  Hz, 2H), 8.70 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H), 8.25 (d,  $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.95 (t,  $J = 7.6, 7.9$  Hz, 2H), 7.70 (m, 3H), 7.50 (m, 2H), 7.40 (m, 2H).

合成スキームを Scheme 2-2 に示した。

#### E) 4'-(4-carboxyphenyl)-tpy の合成 2,3)

2-アセチルピリジン(269  $\mu\text{l}$ , 2.4 mmol) と Terephthalaldehydic acid (180 mg, 1.2mmol)をメタノール(8 ml)に加え 5 min 攪拌して溶かした。15wt%KOH 水溶液(7.2 ml)とアンモニア水(0.8ml)を加えて室温で攪拌しながら 2 日間放置した。溶液中に生じた沈殿を濾過し、 $\text{CHCl}_3$ (4 ml), 冷たい MeOH/水(1:1) 溶液で洗浄した。室温で真空乾燥させ、白色の粉体を得た。得られた沈殿を MeOH/水(80 : 20) 溶液(30ml)に懸濁させ、約 35°Cで攪拌しながら溶液が均一の溶液になるまで超音波洗浄を行った。得られた薄紫色の溶液に 1M HCl を加え pH=2 に調製後冷却し、沈殿を生じさせた。沈殿を濾過し冷水で洗浄後,室温で真空乾燥させ、白色の粉体を得た。(224.5 mg, 収率 52.9%)

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{D}_2\text{O} : \text{TFA}=2 : 1$ )  $\delta$ : ppm 8.24 (d,  $J = 5.7$  Hz 2H), 8.08 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.01 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.94(s, 2H), 7.41 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.14 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H)

#### F) 4'-(4-Ethylcarbonylphenyl)-tpy の合成

2-アセチルピリジン(538  $\mu$ l, 4.8 mmol) と Terephthalaldehydic acid (360 mg, 2.4mmol)をメタノール(16 ml)に加え 5 min 攪拌して溶かした。15wt%KOH 水溶液(14 ml)とアンモニア水(2 ml)を加えて室温で攪拌しながら 3 日間放置した。溶液中に生じた沈殿を濾過し、CHCl<sub>3</sub>(4 ml), 冷たい MeOH/水(1:1) 溶液で洗浄した。室温で真空乾燥させ、白色の粉体を得た。得られた沈殿にエタノール (50ml)、18M 硫酸 (2.5ml) を加え三日間 reflux した。得られた強酸性の溶液に NaOH 水溶液を加え pH を中性付近まで調製した。生じた沈殿を濾過しアセトンで洗浄し白色の粉体を得た。(456.0 mg, 収率 49.9%)

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : ppm 8.76(s, 2H), 8.74 (d, J = 4.8 Hz 2H), 8.69 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.97(d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.90 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.38 (dd, J = 4.8 Hz, 2H), 4.46(dd, J = 7.2 Hz, 2H) , 1.48 (d, J = 7.2 Hz, 3H)

#### G) Ru[4'-(4-carboxyphenyl)-tpy]Cl<sub>3</sub> の合成

RuCl<sub>3</sub> (81 mg, 0.39 mmol)と 4'-(4-carboxyphenyl)-tpy (100 mg, 0.28 mmol) を EtOH (50 ml)に加えて 4h reflux した。室温まで冷却した後、沈殿を濾過し、EtOH,ジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥させ、赤茶色の粉体を得た。(100 mg, 収率 63.1%)

UV-vis (DMSO)  $\lambda$  / nm ( $\epsilon$  / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 407 (5.9).

#### H) Ru(4'-(4-Ethylcarbonylphenyl)-tpy)Cl<sub>3</sub> の合成

RuCl<sub>3</sub> (73 mg, 0.35 mmol)と 4'-(4- Ethoxycarbonylphenyl)-tpy (102 mg, 0.27 mmol) を EtOH (50 ml) に加えて 4h reflux した。室温まで冷却した後、沈殿を濾過し、EtOH, ジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥させ、赤茶色の粉体を得た。(123.0 mg, 収率 77.8%)

UV-vis (DMSO)  $\lambda$  / nm ( $\epsilon$  / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 421 (5.7).

#### I) Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (以下 DMSO 錯体)の合成 4)

DMSO を 1 h N<sub>2</sub> バブリングした。RuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (325 mg, 1.2 mmol) をバブリングした DMSO (1 ml) に N<sub>2</sub> 下で攪拌して溶かした。イソプロパノール (3.5 ml) を加え 85°C · N<sub>2</sub> 下で 30h 攪拌した。溶液を室温まで冷却し黄色の結晶を析出させ、濾過を行い回収した。(603.2 mg, 103.7%) 収率は RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O とした時の値である。

UV-vis (acetonitrile)  $\lambda$  / nm ( $\epsilon$  / mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 354 (350).

#### J) Ru[4'-(4- carbonxyphenyl)-tpy](DMSO)Cl<sub>2</sub> の合成

DMSO 錯体 (484 mg, 1.0 mmol)と細かく砕いた 4'-(4-carbonxyphenyl)-tpy (353 mg, 1.0 mmol) をエタノール(50 ml)に加え N<sub>2</sub> 下で 4h reflux した。得られた溶液を室温まで冷却し沈殿を濾過した後、冷水と冷たい EtOH · ジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥させ、紫色の粉体を得た。(516 mg, 収率 85.6%)

UV-vis (DMSO)  $\lambda$  / nm ( $\epsilon$  / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 402 (5.3), 531 (7.2).

#### K) Ru[4'-(4- ethylcarbonylphenyl)-tpy](DMSO)Cl<sub>2</sub> の合成

4'-(4-ethoxycarbonylphenyl)-tpy (386 mg, 1.0 mmol)をエタノール(100 ml)に加え溶かした。

DMSO 錯体 (484 mg, 1.0 mmol)を加えて N<sub>2</sub> 下で 2h reflux した。得られた溶液を室温まで冷却し沈殿を濾過した後、冷水と冷たい EtOH・ジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥させ、紫色の粉体を得た。(497.5 mg, 収率 78.8%)

UV-vis (DMSO)  $\lambda$  / nm ( $\epsilon$  / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 400 (6.1), 536 (7.2).

#### L) *distal*-[Ru(4-carboxyphenyl-tpy)LCI]Cl (以下 *d*-[Ru(Hcpt)Cl] ) の合成

Ru[4'-(4-carboxyphenyl)-tpy]Cl<sub>3</sub> (56.1 mg, 0.1 mmol), L (41.1 mg, 0.1 mmol), LiCl (10 mg), EtOH/H<sub>2</sub>O (9/1 ml),アスコルビン酸(100 mg)を加え、overnight reflux した。得られた緑色の溶液を熱いうちに濾過し、濾液を乾固した。シリカゲルクロマトグラフィーを行い (出発溶媒 CHCl<sub>3</sub>:MeOH=9:1)、二種類の緑色バンドを確認した。第一緑色バンドを乾固させ、緑色の粉体を得た。(61 mg, 65 %)

Anal. calcd. for *d*-[RuCl]Cl·1.8 H<sub>2</sub>O, C<sub>49</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru·1.8H<sub>2</sub>O: C, 60.72; H, 3.70; N, 11.56. Found: C, 60.52; H, 3.41, N, 11.47. <sup>1</sup>H NMR (399.937 MHz, 10 % CD<sub>3</sub>OD / 90 % CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 10.52 (d, J = 5.2 Hz, 1H, H<sub>i</sub>), 8.96 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 8.83 (s, 2H, H<sub>n</sub>), 8.48 (d, J = 5.3 Hz, 2H, H<sub>m</sub>), 8.47 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>i'</sub>), 8.40 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H<sub>e</sub>, or H<sub>d</sub>), 8.30 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>h</sub>), 8.29 (d, J = 9.2 Hz, 2H, H<sub>e'</sub>, or H<sub>d'</sub>), 8.19 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H<sub>f'</sub>), 8.04 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 8.00 (t, J = 6.7 Hz, 1H, H<sub>g</sub>), 7.97 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H<sub>e</sub>, or H<sub>d</sub>), 7.94 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H<sub>e'</sub> or H<sub>d'</sub>), 7.86 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 7.70 (t, J = 8.2 Hz, 2H, H<sub>l</sub>), 7.56-7.50 (m, 3H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>b'</sub>), 7.41 (d, J = 5.3 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 7.24 (d, J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, H<sub>c'</sub>), 7.16 (t, J = 5.2 Hz, 1H, H<sub>h'</sub>), 7.09 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H<sub>k</sub>) 6.93 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>g'</sub>). UV-Vis (methanol)  $\lambda$  / nm ( $\epsilon$  / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) :

318 (34.8), 370 (32.6), 478 (5.7), 646 (6.5). ESI MS (methanol),  $m/z$  (calcd): 900.9 (901.1,  $d\text{-[RuCl]}^+$ ). また、X線結晶構造解析に用いた結晶は MeOH/CHCl<sub>3</sub> 混合溶媒に溶解し、ゆっくりと溶媒を蒸発させることでえられた結晶を用いて行った。

#### M) $\text{distal-[Ru(4'-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-tpy)Cl]}_3$ (以下 $\text{distal-[Ru(Etcpt)Cl]}_3$ ) の合成

Ru[4'-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-tpy]Cl<sub>3</sub> (59.0 mg, 0.1 mmol), L (41.1 mg, 0.1 mmol), LiCl (20 mg), EtOH (15 ml), トリエチルアミン(1 ml)を加え、4h reflux した。得られた緑色の溶液に水を加えエバポレーターで濃縮し、濾過を行い緑色の粉体を得た。シリカゲルクロマトグラフィーを行い(出発溶媒 CHCl<sub>3</sub>:MeOH=9:1)、第一緑色バンドを乾固させ緑色の粉体を得た。(23 mg, 25%)

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>:CD<sub>3</sub>OD = 9:1)  $\delta$ :ppm 10.53 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H<sub>i</sub>), 9.15 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 8.59 (s, 2H, H<sub>n</sub>), 8.52 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H<sub>o</sub>' or H<sub>p</sub>'), 8.51 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H<sub>i</sub>'), 8.36 (t, J = 8.3 Hz, 1H, H<sub>g</sub>), 8.33 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>m</sub>), 8.12 (d, J = 7.1 Hz, 1H, H<sub>f</sub>'), 7.11 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>d</sub> or H<sub>e</sub>), 8.04 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H<sub>o</sub>' or H<sub>p</sub>'), 7.97 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 7.94 (t, J = 6.1 Hz, 1H, H<sub>h</sub>), 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H<sub>d</sub> or H<sub>e</sub>), 7.71 (t, J = 7.9 Hz, 2H, H<sub>i</sub>), 7.59-7.49 (m, 3H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>b</sub>'), 7.46 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 7.19 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>c</sub>, H<sub>c</sub>'), 7.14 (t, J = 5.2 Hz, 1H, H<sub>h</sub>'), 7.13 (t, J = 5.2 Hz, 1H, H<sub>k</sub>), 6.86 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H<sub>g</sub>'), 4.44 (dd, J = 7.1 Hz, 2H, H<sub>q</sub>), 1.44 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H<sub>r</sub>) UV-Vis:  $\lambda$ , nm ( $\square$ , 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) in methanol, 482 (6.8), 645(7.0). ESI MS (solvent: methanol), ( $m/z$ ): 929.26 (929.15, [ $\text{distal-[Ru(Etcpt)Cl]}_3$ ]<sup>+</sup>).

#### N) $\text{distal-[Ru(Hcptpy)L(OH}_2\text{)](NO}_3\text{)}_2$ ( $d\text{-[RuOH}_2\text{](NO}_3\text{)}_2$ ) の合成

10 mL フラスコに  $d\text{-[RuCl]}_3\text{Cl}$  (18.0 mg, 0.019 mmol), 水 1.5 mL, アセトン 1.5 mL と 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 水溶液(0.4 mL, 0.040 mmol)を加えた。この混合溶液を暗所下 8

0 °Cで12時間攪拌した後 AgCl をろ過した。ろ液に飽和 NaNO<sub>3</sub> 水溶液を加えて緑色沈殿物を濾別し、50°Cで真空乾燥した。(18,3 mg ただし 11% *d*-[Ru(Hcptpy)L(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)を含む)

<sup>1</sup>H NMR (399.937 MHz, 50 % *d*<sub>6</sub>-acetone / 50 % D<sub>2</sub>O) δ ppm: 10.09 (d, *J* = 5.21 Hz, 1H), 9.39 (d, *J* = 8.27 Hz, 1H), 9.30 (s, 2H), 8.89 (d, *J* = 8.03 Hz, 2H), 8.81-8.77 (m, 2H), 8.73 (t, *J* = 7.26 Hz, 2H), 8.47 (t, *J* = 9.13, 9.13 Hz, 2H), 8.43 (t, *J* = 6.01 Hz, 1H), 8.30 (dd, *J* = 8.94, 5.69 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 8.22 Hz, 2H), 8.18-8.14 (m, 4H), 7.97 (d, *J* = 4.95 Hz, 2H), 7.85 (m, 3H), 7.57 (ddd, *J* = 7.52, 4.85, 1.11 Hz, 1H), 7.53 (ddd, *J* = 7.13, 5.80, 1.12 Hz, 2H), 7.51-7.46 (m, 3H). UV-vis (20 % methanol / 80 % water) λ / nm (ε / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 386 (31.0), 467 (6.0), 618 (7.0). ESI MS (methanol) *m/z* (calcd): 433.1 (433.1, [*d*-RuOH<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>), 442.1 (442.1, [*d*-RuOH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>).

O) *proximal*-[Ru(Hcptpy)L(OH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (*p*-[RuOH<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) の合成

**Method A:** 50 mL フラスコに *d*-[RuOH<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (19 mg, including 11% *distal*-[Ru(Hcptpy)L(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)), NaClO<sub>4</sub> (88 mg, 0.64 mmol), 水 (18 mL), とメタノール (18 mL)を加えて、光照射 24 時間をした。LED (λ > 380 nm, 92 mW cm<sup>-2</sup>) 光照射後緑色沈殿を濾別し、ろ液を追加で12時間光照射した。その緑色沈殿も濾別し50°Cで真空乾燥した。Yield: 18 mg.

**Caution!** *Perchlorate salts of metal complexes with organic ligands are potentially explosive and must be handled with care.*

**Method B:** 50 mL フラスコに  $d$ - $d$ -[RuCl]Cl (20.0 mg, 0.021 mmol), 水 (18 mL), and アセトン (18 mL)を加えて 80 °C で 6 h 加熱攪拌した。その後 NaClO<sub>4</sub> (88 mg, 0.64 mmol)加え、同様に光照射 24 時間した。Method A と同様の緑色沈殿を濾別し、50 °C で真空乾燥した。Yield: 19.5 mg (85 %). Anal. calcd. for  $p$ -[RuOH<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1.7H<sub>2</sub>O, C<sub>49</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>Ru·1.7H<sub>2</sub>O: C, 52.77; H, 3.40; N, 10.05. Found: C, 53.06; H, 3.38, N, 9.74. <sup>1</sup>H NMR (399.937 MHz, 50 %  $d_6$ -acetone / 50 % D<sub>2</sub>O)  $\delta$  ppm: 9.32 (s, 2H), 9.12 (d,  $J$  = 9.52 Hz, 1H), 9.07 (d,  $J$  = 8.12 Hz, 1H), 9.00 (d,  $J$  = 9.13 Hz, 1H), 8.99 (d,  $J$  = 8.01 Hz, 2H), 8.93 (ddd,  $J$  = 4.60, 1.59, 0.96 Hz, 1H), 8.88 (d,  $J$  = 9.10 Hz, 1H), 8.81 (d,  $J$  = 9.04 Hz, 1H), 8.71 (d,  $J$  = 8.07 Hz, 1H), 8.49 (dd,  $J$  = 19.74, 8.33 Hz, 4H), 8.25 (dt,  $J$  = 7.97, 7.89, 1.41 Hz, 2H), 8.16-8.13 (m, 2H), 8.12-8.08 (m, 3H), 8.08-8.04 (m, 1H), 7.99 (dd,  $J$  = 7.44, 1.65 Hz, 2H), 7.79 (ddd,  $J$  = 7.67, 4.61, 1.17 Hz, 1H), 7.49-7.44 (m, 3H). UV-vis (50 % acetone / 50 % water)  $\lambda$  /nm ( $\epsilon$  / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 321 (24.6), 388 (21.2), 465 (4.7), 624 (5.7). ESI MS (methanol)  $m/z$  (calcd): 433.1 (433.1, [ $p$ -RuOH<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>), 442.1 (442.1, [ $p$ -RuOH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>).

**P) proximal,proximal-[Ru<sub>2</sub>(Hcptpy)<sub>2</sub>L( $\mu$ -Cl)]<sup>3+</sup> ([Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]<sup>3+</sup>)の合成**

**Method A**

[Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]Cl<sub>3</sub>:  $p$ -[RuOH<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (28.5 mg, 26.3  $\mu$ mol) をアニオン交換樹脂 (Amberlite IRA-400, Cl<sup>-</sup> form, 300 mg)を含む acetone (4 mL), ethanol (4 mL), and water (4 mL)の混合溶液に懸濁させた。この懸濁液を 6 h 室温攪拌し、アニオン交換樹脂をろ過してろ液を 50 mL フラスコに移した。[Ru(Hcptpy)Cl<sub>3</sub>] (29.5 mg,

52.6  $\mu\text{mol}$ ), ascorbic acid (18 mg, 0.10 mmol) と LiCl (20 mg, 0.48 mmol) を加えて 6 h 還流した。緑色ろ液をメタノールを溶離液として Sephadex LH-20 (column size:  $1.5 \times 20 \text{ cm}^2$ ) で 3 回精製した。最初に流れてくる緑色のバンドを回収し、蒸発乾固した。少量のメタノールに溶かしてジエチルエーテルを多量に加えることで沈殿を生じさせ、濾過および  $50^\circ\text{C}$  で真空乾燥した。Yield: 15.3 mg (40%).  $^1\text{H NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm): 8.91 (d, 2H,  $H_d$ ), 8.86–8.82 (m, 4H,  $H_e$ , and  $H_f$ ), 8.79 (s, 4H,  $H_n$ ), 8.50 (d, 4H,  $H_m$ ), 8.13–8.10 (d, 4H,  $H_p$ ), 8.04–7.96 (m, 6H,  $H_c$ , and  $H_o$ ), 7.94–7.90 (m, 3H,  $H_b$ , and  $H_a$ ), 7.85 (t, 2H,  $H_g$ ), 7.78 (dt,  $J = 7.97, 7.96, 1.45 \text{ Hz}$ , 4H,  $H_i$ ), 7.62 (dd, 2H,  $H_i$ ), 7.53 (dd, 4H,  $H_j$ ), 7.12 (t, 2H,  $H_h$ ), 7.04 (t, 4H,  $H_k$ ). UV-vis (methanol)  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ): 370 (33.0), 392 (33.5), 472 (12.6), 635 (14.0). ESI MS (methanol)  $m/z$  (calcd): 452.15 (452.05,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})]^{3+}$ ).

**$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{CF}_3\text{COO})_3]$** :  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  (29 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ) を溶離液 (2 ml、containing 80% chloroform, 20% methanol, and 0.1% trifluoroacetic acid) に溶かして、シリカゲルカラムに通ることで更に精製した。緑色のバンドを回収し同様の手順で目的物を  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{CF}_3\text{COO})_3]$  として得た。Anal. calcd for  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{77}\text{H}_{42}\text{Cl}_1\text{F}_9\text{N}_{11}\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : C, 50.07; H, 3.11; N, 8.34; found: C, 50.00; H, 3.14; N, 8.36.

**$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{PF}_6)_3]$** :  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  (37 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) をメタノール (1.5 ml) に溶かした。飽和  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  水溶液を数滴溶液に加えると緑色沈殿を生じ、これを濾別し  $50^\circ\text{C}$  で真空乾燥することで  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{PF}_6)_3]$  を得た。  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz, solvent  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 167.11 ( $C_{ab}$ ), 161.88 ( $C_i$ ), 160.10 ( $C_j$ ), 159.24–159.22 ( $C_t$ ,  $C_u$ ), 158.40 ( $C_o$ ), 154.70 ( $C_n$ ), 154.49 ( $C_p$ ), 148.07 ( $C_e$ ), 141.44 ( $C_x$ ), 139.00 ( $C_r$ ), 137.18 ( $C_g$ ), 136.90 ( $C_l$ ), 132.49 ( $C_d$ ), 131.66 ( $C_y$ ), 131.35 ( $C_a$ ,  $C_z$ ,  $C_{aa}$ ), 130.47 ( $C_b$ ), 128.50 ( $C_c$ ), 128.45 ( $C_q$ ), 128.21 ( $C_m$ ), 128.11 ( $C_k$ ), 125.05 ( $C_s$ ), 124.85 ( $C_f$ ), 121.90 ( $C_h$ ), 121.64 ( $C_v$ ,  $C_w$ ).



### **Method B**

ナスフラスコに Ru[4'-(4-Ethyl-carboxyphenyl)-tpy](DMSO)Cl<sub>2</sub> ( 31.0 mg, 0.05 mmol), L (20 mg, 0.05 mmol)を EtOH/H<sub>2</sub>O (7.5 / 2.5 ml)に加え、3 h reflux した。得られた緑色の溶液に水(12.5 ml)を加えさらに 6h reflux した。得られた溶液に対しキセノンランプを用いて overnight 光照射を行った。その後さらに Ru[4'-(4-Ethoxycarboxyphenyl)-tpy](DMSO)Cl<sub>2</sub> ( 31.0 mg, 0.05 mmol)を加えて 6h reflux した。得られた緑色の溶液を濾過・乾固した。得られた粉体を MeOH を用いてセファデックス LH-20 に数回通し第一緑色バンドを回収・乾固した。(40 mg, p,p-[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> が単離できていると仮定した場合の収率 26 %)

得られた粉体を 6M HCl(2ml)に溶解させ overnight reflux し脱エステル反応を行った。得られた溶液に水(2~4 ml)を加え攪拌後冷蔵庫で冷却した。生じた沈殿を濾過し、少量の水で洗った。さらに精製を行う場合は MeOH を用いてセファデックスに数回通すことで精製した。(29 mg, 20 %)

### **Method C**

スクリー瓶に[Ru(Hcpt)(DMSO)Cl<sub>2</sub>] 120 mg (0.2 mmol)と L 82.2 mg (0.2 mmol)を入れ EtOH 15 mL, 水 5 mL を加えて懸濁溶液にした後、4 時間 80°C で加熱した。さらに水を 25 mL 加えて 6 時間 100 °C で加熱した。

LED ランプを用いて 2 日間光照射し光異性化反応を進行させた。

緑色溶液をエバポレーターで乾固し、[Ru(Hcpt)(DMSO)Cl<sub>2</sub>] 180 mg (0.3 mmol)、EtOH 5mL と水 1mL を加えて 1 日 80 °C で加熱した。

得られた溶液をエバポレーターで乾固させ、メタノールに溶解させた。不溶は物

質を濾紙で除去し Sephadex LH-20 を用いて溶離液メタノールとしてカラムクロマトグラフィーを行った。一番目のバンドを回収する精製操作を複数回行うことで目的物を得た。Yield 46.1 mg (32.4  $\mu\text{mol}$ , 16.2 %)

**Q) *proximal,proximal*-[Ru<sub>2</sub>(cptpy)<sub>2</sub>L( $\mu$ -OH)]<sup>+</sup> ([Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)]<sup>+</sup>)の合成**

[Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]Cl<sub>3</sub> (20.0 mg, 13.6  $\mu\text{mol}$ ) を 0.1 M bicarbonate buffer (7.5 mL, pH 10.7) に溶かして 40 °C で 2 h 加熱した。このとき[Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)]<sup>+</sup>を 90%以上の収率で生成したが後続反応を見るため単離していない <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, bicarbonate buffer D<sub>2</sub>O solution, *pD* 10.5)  $\delta$  (ppm): 8.97–8.84 (2H), 8.71–8.63 (2H), 8.61–8.54 (2H), 8.53–8.48 (4H), 8.24–8.18 (4H), 8.05–8.00 (2H), 7.98–7.90 (m, 3H), 7.83–7.74 (4H), 7.69–7.61 (m, 10H), 7.59–7.54 (2H), 7.20–7.16 (4H), 6.87–6.82 (2H), 6.82–6.77 (4H). UV–vis (0.1 M bicarbonate buffer, pH 10.7)  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ): 389 (30.2), 508 (9.90), 642 (10.8).

**R) *proximal,proximal*-[Ru<sub>2</sub>(cptpy)<sub>2</sub>L(OH)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>) ([Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>))の合成**

[Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]Cl<sub>3</sub> (37 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) を pH 10.5 の bicarbonate buffer に溶かして 70°C で 1 日間加熱した。溶液の色は緑色から赤色へと変化し[Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>が生成した。<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, bicarbonate buffer D<sub>2</sub>O solution, *pD* 10.5)  $\delta$  (ppm): 8.51 (s, 4H, H<sub>n</sub>), 8.30 (t, *J* = 7.71 Hz, 4H, H<sub>m</sub>), 8.19 (t, *J* = 8.14 Hz, 4H, H<sub>d</sub> and H<sub>e</sub>), 8.14 (d, *J* = 9.33 Hz, 2H, H<sub>f</sub>), 7.87–7.78 (m, 10H, H<sub>p</sub>, H<sub>l</sub>, and H<sub>c</sub>), 7.74 (d, *J* = 8.32 Hz, 4H, H<sub>o</sub>), 7.69 (d, *J* = 4.78 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 7.62 (t, *J* = 7.72 Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 7.56–7.47 (m, 5H, H<sub>j'</sub>, H<sub>g</sub>, and H<sub>a</sub>), 7.18 (d, *J* = 6.28 Hz, 2H, H<sub>i</sub>), 7.13–7.04 (m, 4H, H<sub>k</sub>, and H<sub>k'</sub>), 6.68 (t, *J* = 6.47, 6.47 Hz, 2H, H<sub>h</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, bicarbonate buffer D<sub>2</sub>O solution, *pD* 10.5)  $\delta$  (ppm): 174.02 (C<sub>ab</sub>), 159.24 (C<sub>j</sub>), 158.39 (C<sub>u</sub>), 157.83(C<sub>t</sub>), 156.27(C<sub>a</sub> or C<sub>i</sub>), 154.39 (C<sub>e</sub>), 153.63 (C<sub>o</sub>),

153.25 (C<sub>p</sub>), 152.98 (C<sub>n</sub>), 152.54 (C<sub>p'</sub>), 152.06 (C<sub>i</sub>), 146.88 (C<sub>w</sub>), 138.00 (C<sub>c</sub>), 137.64 (C<sub>x</sub>), 137.17 (C<sub>g</sub>), 136.79 (C<sub>d</sub>), 135.39 (C<sub>a</sub> or C<sub>l</sub>), 129.85 (C<sub>f</sub>), 129.76 (C<sub>z</sub>), 129.61 (C<sub>aa</sub>), 128.17 (C<sub>b</sub>), 127.61 (C<sub>q</sub>), 127.29 (C<sub>s</sub>), 126.50 (C<sub>y</sub>), 125.05 (C<sub>m</sub>), 123.75 (C<sub>r</sub>), 122.80 (C<sub>k</sub>), 119.55 (C<sub>v</sub>), 116.47 (C<sub>h</sub>). UV-vis (0.1 M bicarbonate buffer, pH 10.5)  $\lambda$ /nm ( $\epsilon/10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ): 499 (15.0). ESI MS (solvent: phosphate buffer solution, pH 10.5)  $m/z$  (calcd): 460.76 (460.71, [**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) + 2Na-H<sub>2</sub>O**]<sup>3+</sup>), 466.74 (466.72, [**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) + 2Na**]<sup>3+</sup>). 単離するため飽和 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 水溶液を数滴滴下し、赤褐色沈殿を濾別し水で洗浄し、50°C で真空乾燥した。Yield: 22.8 mg (61%). Anal. calcd for [**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, C<sub>71</sub>H<sub>48</sub>F<sub>6</sub>N<sub>11</sub>O<sub>6</sub>PRu<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O: C, 55.58; H, 3.42; N, 10.04. found: C, 55.52; H, 3.58, N, 10.08.

### S) 錯体吸着電極の作製

酸化チタンペーストを ITO 電極に 1.0 cm<sup>2</sup> になるようにベーカーアプリータで膜厚 100  $\mu\text{m}$  で塗布した。これを 60 分間空気下で乾燥させた後 450°C で 60 分間焼結することで TiO<sub>2</sub> 被覆 ITO 電極を作製した。この電極を **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** 溶液 (1.0 mM, in 0.1 M bicarbonate buffer pH 10.5) または **Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)** in methanol に 12 時間浸漬することで錯体吸着電極を作製した。錯体被覆量は錯体吸着前後の電極の吸光度差から見積もられた。それぞれのモル吸光係数  $\epsilon_{499} = 15\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 499 nm in a NaHCO<sub>3</sub> buffer solution for **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** or  $\epsilon_{635} = 14\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 635 nm in methanol for **Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)** からランバート・ベールの式から求められる。

$$A = \epsilon \times \Gamma \times 10^3$$

### 2.2.3 測定方法

NMR スペクトル ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC, and HMBC)は Varian 400 or 700 MHz spectrometer で測定した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルのケミカルシフトの内部標準は有機溶媒では TMS(tetramethylsilane)、重水溶液では sodium 3-(trimethylsilyl)-1-propanesulfonic acid を用いた。pD ( $-\log[\text{D}^+]$ )の値は次式:  $\text{pD} = \text{pH} + 0.4$  の関係から pH メーターで測定した値から算出した。

Electrospray ionization mass spectra (ESI MS) は Waters/Micromass, ZQ 4000 spectrometer を用いて測定した。The conditions were: complex concentration, 5-50  $\mu\text{M}$ ; cone voltage, 15-20 V; capillary voltage, 3.5 kV.

紫外可視吸収スペクトルはフォトダイオードアレイ型分光器 (Shimadzu Multispec-1500)を用いて測定した。

$d\text{-RuOH}_2$  の光異性化のための光照射は 500 W xenon lamp (Ushio Inc., Optical ModuleX) with a UV-cut-filter (L42) 又は LED irradiation apparatus (volxjapan Co. Ltd, GLRX122/RF)を用いて行った。

電気化学測定は 2 室セルで行い、作用極を錯体吸着  $\text{TiO}_2$  または bare  $\text{TiO}_2$ , 参照電極は saturated calomel electrode (SCE) 又は Ag/AgCl electrode 対電極は platinum wire を用い、電気化学分析装置は Hokuto Denko, HZ-3000 or HZ-7000 を使用した。Ag/AgCl 参照電極電位 ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) を SCE 参照電極電位( $E_{\text{SCE}}$ )に変換する際は次式で換算した。 $E_{\text{SCE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - 0.045 \text{ V}$ .

Cyclic voltammograms (CVs)は掃引速度  $100 \text{ mV s}^{-1}$  で測定した。容量電流を最小化し、より酸化還元応答を観測するため、Osteryoung square-wave voltammograms (OSWVs)を次の条件で測定した: step potential ( $\Delta E$ ), 5 mV; amplitude, 25 mV; pulse width 25 ms.

電解時に発生した気体の分析はガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A) equipped with a molecular sieve  $5\text{\AA}$  column using argon carrier gas (flow rate is  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) at  $50^\circ\text{C}$  で行った。

単結晶 X 線構造解析において、X 線の回折データは  $25^\circ\text{C}$  で graphite-monochromated  $\text{MoK}\alpha$  放射線( $0.71075\text{\AA}$ )を用いて Rigaku CCD diffractometer (XtaLAB mini)で記録した。結晶はガラスファイバーの先端に取り付けた。構造は直接法で解析し、フーリエテクニックを用いて展開した。水素原子以外は異方性で精密化した。最少二乗法による最終的な解析の調整は観測した反射( $I > 2.00 \sigma(I)$ ), 可変パラメータ, 収束値(R および  $R_w$ )を基本として行った。

**DFT calculation.** Density functional theory (DFT) calculations were performed using the Gaussian 09 program package.<sup>53</sup> The molecular geometry was optimized at the B3LYP<sup>54</sup> level of DFT using the LanL2DZ basis set, which is implemented in Gaussian 09. A polarizable continuum model (PCM) was used to account for solvation effects of methanol.

## 2.3 結果・考察

### 2.3.1 単核 Ru 錯体(*distal* 体)の配位子置換反応

[Ru(Hcpt)Cl<sub>3</sub>]と L を LiCl とアスコルビン酸を含むエタノール/水 (9:1 v/v)中で加熱すると選択的に *d*-RuCl が合成された (収率 65%、1<sup>st</sup> step in bottom of Scheme 1)。これは無置換錯体(*distal*-[Ru(tpy)LCI]<sup>+</sup>)と同様にアンチリジン環の 10 位の N の孤立電子対とクロロ配位子間の立体障害による。重水/d<sub>6</sub>-acetone に溶かし、<sup>1</sup>H NMR にて室温下でのシグナルの変化を追跡したものを Fig.2-50 に示した。10.6 ppm の *d*-RuCl のピークは徐々に低下し、それに伴って 10.1 ppm の *d*-RuOH<sub>2</sub> のピークが増大したが、*d*-RuCl のピークが約 460 h 経過しても残存していた。この時の見かけの速度定数は  $k_{app} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  であった。溶媒が異なるため正確に比較はできないがこの値は無置換の系 ( $k_{app} = 7.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )の約 1/3 ほどであった。

*d*-RuCl は 2 等量の AgNO<sub>3</sub> で Cl<sup>-</sup>イオンを除去すると化学量論的に *d*-RuOH<sub>2</sub> へとアコ化した(2nd step in bottom of Scheme 1)。この時の <sup>1</sup>H NMR スペクトル変化を Fig.2-51 に示した。10.6 ppm の *d*-RuCl のピークは徐々に低下し、それに伴って 10.1 ppm の *d*-RuOH<sub>2</sub> のピークが増大し、480 分で *d*-RuCl のピークは完全に消失した。*d*-RuCl, *d*-RuOH<sub>2</sub> は <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS により同定した。(Fig. 2\_15-17, 23 and 24)また、合成時に NaNO<sub>3</sub> を加えて沈殿を生じさせろ過により単離を行うと *d*-[Ru(Hcpt)L(NO<sub>3</sub>)]と思われるピークが積分値の比で 11%の割合で出現し、単離には至らなかった。

### 2.3.2 単核 Ru 錯体の光異性化反応

無置換錯体と同様に *d*-RuOH<sub>2</sub> 上の Hcpt 配位子と [Ru(Hcpt)Cl<sub>3</sub>]間の立体障害のため、*d*-RuOH<sub>2</sub> は [Ru(Hcpt)Cl<sub>3</sub>]を二核錯体の二番目の Ru 中心として組み込

むことができない。立体障害の解消され二核ルテニウム錯体を生成すると予想された  $p\text{-RuOH}_2$  を  $d\text{-RuOH}_2$  の光異性化を利用して合成した。キセノンランプにより可視光照射 (>420 nm) による  $\text{D}_2\text{O}/\text{d}_6\text{-acetone}$  中の  $d\text{-RuOH}_2$  の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル変化を Fig. 2-52 に示した。10.1 ppm の  $d\text{-RuOH}_2$  のピークが光照射時間とともに減少し 2 2 時間で消失した。それに伴い新たに 9.1 ppm に  $p\text{-RuOH}_2$  のピークが出現した。 $p\text{-RuOH}_2$  の同定は  $^1\text{H NMR}$ , ESI-MS で行った (Fig. 2-25, 26)。また単核錯体の吸収スペクトルを Fig. 2-27, Table 2-2 に示した。

### 2.3.3 $\text{Ru}_2(\text{Hcpt})(\mu\text{-Cl})$ (1) 錯体の合成 ( $p\text{-RuOH}_2$ から) と 1-pot 合成

$p\text{-RuOH}_2$  と  $\text{Ru}(\text{Hcpt})\text{Cl}_3$  をエタノール/水 (1:1 v/v) で還流すると  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  が生成する (収率 40%)。  $^1\text{H NMR}$  スペクトルは  $C_{2v}$  対称であることが示唆されこのことは 2 つの Hcpt 配位子が幾何学的に等価であることを意味している。このことは DFT 計算による最適化構造からも  $C_{2v}$  対称であることが示唆されている。

ワンポッド内で  $d\text{-RuCl}$ ,  $d\text{-RuOH}_2$ ,  $p\text{-RuOH}_2$  と反応させ、 $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  を合成する方法を検討したところ、収率 16% で目的物を得た (Method C)。これは無置換錯体のワンポッド合成では 60% 程度であることを考えると明らかに低い。Hcpt が水中でプロトン脱離し総電荷が低下することによる水、エタノールへの難溶化と Hcpt 配位子の立体障害によるものと思われる。そこで Hcpt をエチルエステル化した Etcpt 配位子を用いて合成すると収率 26% で合成された (Method B)。Method B では二核化するときの溶液濃度の最適化がされていないため、無置換錯体の時の同濃度での収率を考えれば本来 40~60% の収率になると見込まれる。しかし、脱エステル化反応がうまく進行しなかったり、錯体が壊れてしまって再度精製しなければならないことがあり、Method B は条

件検討をさらにする必要がある。

#### 2.3.4 密度汎関数法 (DFT) 計算による $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$ 錯体の最適化構造

メタノール中での  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  錯体の最適化構造を Fig.2-40 に示した。カルボキシフェニル基が存在するが無置換錯体と同様に *tpy* 部位は対称的に配位しており、 $C_{2v}$  対称であることを示唆している。

#### 2.3.5 錯体の配位子置換反応

$\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  を  $\text{NaDCO}_3/\text{NaOD}$  buffer(pD10.5) に溶かしたときの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化を Fig. 2-55 に示した。溶解直後はブロード下スペクトルが得られた (black square)。40 °C で一時間加熱すると  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  のシグナルが消失し新たにピークが出現した (green triangle)。ピークの本数から  $C_{2v}$  対称を持っていると考えられ吸収スペクトル形状が無置換錯体ものと類似していることから  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})$  構造であると考えられる。この溶液をさらに 60°C で加熱することで更なるアコ化を試みると  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})$  由来と考えられる対称性の高いピークがほぼ完全に消失し、新たに  $C_2$  対称性のスペクトルが得られた。アンチリジンキレート骨格の錯体では Cl 架橋型から OH 架橋型を経て (OH)(OH<sub>2</sub>) 型へと変化することが知見として得られている。従って、 $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  も  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})$  を経て  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に構造変化したと考えられる。

同様の反応の吸収スペクトル変化を  $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$  buffer(pD10.5) 中で測定した。40 °C で一時間加熱すると  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  の 627 nm が減少し  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})$  が生成した。このとき等吸収点 490, 566, 643 nm に持っていた。その後の 1 時間から 4 時間の 40°C と 12 時間の 60°C 加熱では  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})$  の 641 nm が減少し  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の 500 nm の吸光度が増大した。このスペクトル変化の傾向は

無置換錯体のスペクトル変化と一致し、Cl<sup>-</sup>から OH<sup>-</sup>へ、さらに OH<sup>-</sup>OH<sub>2</sub>へと中心の配位子置換反応が起きたことを明らかにした。(Fig.2-56)また、それぞれの化学種の吸収スペクトルを Fig2-57, table 2-5 にまとめた。無置換錯体の極大吸収波長と比較すると 650 nm 付近の吸収帯は数 nm の短波長シフトでほとんど変わっておらず 500nm 付近の吸収帯は~10nm 長波長シフトしていた。これは 650 nm 付近の吸収帯が Ru to anthridine ligand の MLCT なのに対して、500nm 付近の吸収帯は Ru to anthridine ligand and both tpy の MLCT に起因する吸収であると報告されており、tpy が ctpy に置換されるとその軌道が低エネルギーへシフトし Ru-ctpy 遷移エネルギーが小さくなることで長波長シフトが起こると考えられる。

### 2.3.6 Ru(cpt)(OH)(OH<sub>2</sub>) (Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)) 錯体の pH 滴定

Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)の pH 滴定を KOH を用いて pH7.1-13.6 で吸収スペクトル変化を測定した。

Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)の 500nm の吸収帯は pH10.5 まではほとんど変化がないが、それ以降は吸光度が減少していった。これはプロトン解離による Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> の生成に由来し、pH に対する 500 nm の吸光度 A<sub>500</sub> の変化を sigmoidal でフィッティングすると pK<sub>a</sub> は 12.5 と見積もられた。これは無置換錯体の同様の反応の pK<sub>a</sub>=12.7 に近い。

### 2.3.7 錯体の電気化学測定

均一水溶液中での Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) (pH7.0)と Ru<sub>2</sub>(μ-Cl) (pH3.1)のサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig.2-59 に示した。1.3 V vs Ag/AgCl における電流密度は Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)がブランクの 4.0 倍、Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)の 2 倍高く水の酸化触媒活性を示した。Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)と [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>3+</sup>および Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)と [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> の比較を Fig.2-60 に示した。Fig.2-60(A)の酸化還元電位を比較するとほぼ変わらないことが示され、カルボキシ



フェニル基の電子供与、吸引能は酸化還元電位に影響を及ぼしていないと考えられる。

**Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)**は[Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub>のCVがブロードしているため正確にはわからないが低い電位で酸化還元電位が現れているように見える。**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**と**Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)**のOsteryoung square-wave voltammograms (OSWVs)をFig.2-61,62に示した。OSWVは容量電流を小さくすることでより酸化還元電位を見やすくするため行った。

**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**では2つの酸化ピークとが観測され塩基性でのみ見られるピークと中性でのみ見られるピークの計4つの酸化ピークが存在した。**Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)**一方では0.86, 1.11 V vs. SCEに酸化ピークが観測されpHに依存せず一定の電位で出現した。それぞれRu<sup>II</sup>からRu<sup>III</sup>、Ru<sup>III</sup>からRu<sup>IV</sup>への酸化だとした。この時の酸化ピークをpHに対してプロットしたプールベ図をFig.2-63に示した。pH6-9では3つピークが見えるが無置換錯体のプールベ図を考慮して低電位側の2つはRu<sup>III</sup>への酸化ピークであり、高電位側のピークはRu<sup>IV</sup>への酸化ピークとした。pH9-12でも3つピークが出現し低電位側のピークはRu<sup>II</sup><sub>2</sub>(HOOH)への酸化、それ以降は架橋構造をとらない中性条件の化学種と同一のものが酸化していると考えられる。

### 2.3.8 Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)の過硫酸ナトリウムによる化学的酸化反応

Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>のスペクトルを調査するため20 μM Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) in PBS pH 7に対して1等量の過硫酸ナトリウムを加えた時のスペクトル変化をFig.2-64に示した。717nmにRu<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>の吸収帯が新たに出現した。

### 2.3.9 錯体吸着電極の作製

錯体吸着電極の吸収スペクトルをFig.2-65に示した。溶液中でのスペクトルと類似したスペクトル形状であり、それぞれの吸着量は**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**が51 nmol cm<sup>-2</sup>,**Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)**は58 nmol cm<sup>-2</sup>と見積もられた。

### 2.3.10 Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)錯体吸着電極の安定性評価

Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)/TiO<sub>2</sub> を 0.1 M KNO<sub>3</sub> 水溶液と 0.1 M KPF<sub>6</sub> 水溶液に浸漬したときの溶液への錯体の流出を調査することで吸着能力の安定性を評価した (Fig.2-66,67)。KNO<sub>3</sub> 中では錯体の溶出が確認された。1mM 中で吸着させたため低濃度の錯体溶液中では安定に吸着できないと考えられる。一方 KPF<sub>6</sub> 水溶液中では溶出がほとんど確認されなかった。これは錯体が難水溶性の PF<sub>6</sub> 塩として存在し水溶液中への溶出が抑えられたためだと考えられる。

### 2.3.11 錯体吸着電極の電気化学測定

サイクリックボルタモグラムを Fig2-68 に示した。TiO<sub>2</sub> 電極は N 型半導体であるためアノード電位掃引ではショットキー障壁のためアノード電流は流れない。ただし、高電位では ITO 基盤表面上での小さな電流が漏れ流れるためアノード電流が観測された。錯体吸着電極では TiO<sub>2</sub> と錯体間で electron hopping を伴う電荷輸送が TiO<sub>2</sub> フィルムを通して起こった。水の酸化に対する有意な触媒電流が、1.1 VvsSCE 以上で観察され、Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> 電極の触媒電流密度は 1.6 V で 5.1 mA cm<sup>-2</sup> に達した。1.6 V での触媒電流は、Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)/TiO<sub>2</sub> および bare の TiO<sub>2</sub> 電極の触媒電流よりもそれぞれ 9.5 倍および 36 倍高く、Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) (または Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)と比較して、電極触媒による水の酸化に効率的に作用した。これは、TiO<sub>2</sub> 表面の Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) (または Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) の各 Ru 中心に隣接する OH<sub>2</sub> または OH-配位子を持つ二核構造が効率的な水の酸化触媒作用にとって重要であることを示唆している。拡大された CV は、図 4 の挿入図に示され、触媒電流の開始電位より低電位の酸化還元応答を示した。Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> 電極の CV は、SCE に対して 0

～1.0V の範囲で 0.8V 付近に酸化波を示した。Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> 電極のオステルヤング矩形波ボルタモグラム (OSWV) は、0.73 V vs. SCE で明確な酸化ピークを示しました (Fig2-69A)。

Pourbaix 図の pH6.0～9.0 の範囲では、0.73 V でのピーク電位は pH に依存しませんでした (Fig. 2-71)。これは主に、TiO<sub>2</sub> 表面の pH 緩衝能力による Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> / Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> レドックスペアのプロトンカップリングしない 2 電子酸化プロセスによって説明できる。あるいは、Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)の Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> への 2 電子酸化と速度論的に分離されたプロトン放出が関与している可能性がある。

Ru<sub>2</sub>(μ-Cl) / TiO<sub>2</sub> 電極の OSWV は、0.91 および 1.22 V で 2 つの酸化波を示し (Fig. 2-69B)、CV データと一致しています。両方の波のピーク電位は、2.0～5.0 の範囲で pH に依存せず、プロトンカップリングしていない電子プロセスを示唆している。第 1 酸化波と第 2 酸化波は、それぞれ Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-Cl) / Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-Cl)ペアと Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-Cl) / Ru<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-Cl)ペアのさらなる酸化に割り当てられる。pH 7.0 の OSWV では、1.4 V で触媒電流は他の pH のときを大幅に上回り、かつ Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)の酸化波が残っていた。これは、Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)の架橋配位子置換による pH 7.0 の TiO<sub>2</sub> での水の酸化に対して活性である Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)から Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)への部分的な変換の兆候だと考えられる。

### 2.3.12 Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)錯体吸着電極の分光電気化学測定(0.86 V vs SCE)

0.73 V vs. SCE での明確な酸化ピークを明らかにするために、0.86 V vs SCE の電位をかけて電極の UV-可視吸収スペクトル変化を測定した (Fig.2-70)。720 nm での吸光度 (A<sub>720</sub>) は、A<sub>720</sub> のタイムコースによって示されるように、

電気分解時間とともに増加し、50 分後に飽和した。50 分間の酸化に必要な電荷量は  $9.4 \text{ mC cm}^{-2}$  であり、これは必要な電子の  $97 \text{ nmol cm}^{-2}$  に相当する。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  吸着量  $\Gamma_{\text{cov}}$  ( $49 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) に対する電子の比率は 2.0 であり、 $0.73 \text{ V}$  での 2 電子酸化プロセスを示しています。さらに、これは  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の化学酸化によっても裏付けられています (Fig.2-64)。

### 2.3.13 錯体吸着電極の電気化学的水の酸化反応

バルク電解は、 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$ 、および bare の  $\text{TiO}_2$  電極を使用して、 $\text{pH}7.0$  のリン酸緩衝液中で  $1.36 \text{ V vs. SCE}$  で実施した。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  電極の電流密度は初期段階 (5 分) で  $0.53 \text{ mA cm}^{-2}$  だったが、3 時間後に徐々に  $0.22 \text{ mA cm}^{-2}$  に減少しました (Fig.2-72)。バルク電解時に流れた電荷量 ( $Q=3.6 \text{ C}$ ) は、 $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  ( $Q=0.26 \text{ C}$ ) および bare の  $\text{TiO}_2$  電極 ( $Q=0.36 \text{ C}$ ) と比較して 1 桁増加した ( Fig.2-72 と Table1) の挿入。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  電極の 3 時間の電気分解中に、 $8.2 \mu\text{mol}$  (ファラデー効率 87%) の  $\text{O}_2$  が発生しました。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  のターンオーバー数 (TON) は、 $1.36 \text{ V}$  で 3 時間の電気分解で発生した  $\text{O}_2$  に基づいて 416 であった。長時間の電気分解により、 $1.36 \text{ V}$  で 24 時間 1040 の TON が得られました (Fig.2-73, Table2-7)。

$1.1 \text{ V vs SCE}$  のアノード電流の立ち上がり電位を超えた  $1.16 \text{ V}$  でさらにバルク電解を実行した (Fig.2-74)。  $2.6 \mu\text{mol}$  (ファラデー効率 86%) の  $\text{O}_2$  が  $1.16 \text{ V}$  で発生し (Table2-7)、 $1.1 \text{ V}$  を超える陽極電流が水の酸化に起因することを裏付けている。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  電極の OSWV データ (Fig.2-71) を見ると、 $E_{\text{onset}}$  は OSWV データで  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$  の電位として定義され、 $\text{pH}7.0$  での  $E_{\text{onset}}$  は  $1.11 \text{ V}$  で、 $\eta_{\text{O}_2}$  の  $0.53 \text{ V}$  に対応します。この  $\eta_{\text{O}_2}$  値は、電極表面に固定化された最先端

の分子 WOC の値のひとつであり、最近の Review とその引用を参照していますが、 $\eta_{O_2}$  にはさまざまな条件と定義が採用されているため、 $\eta_{O_2}$  値測定の厳密な比較は困難である。pH の上昇に伴う  $E_{onset}$  値の減少により、TiO<sub>2</sub> 電極上の Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)によるプロトンカップリングした電極触媒作用がある。 $E_{onset}$  が負の傾き (-30 mV pH<sup>-1</sup>) は、1つのプロトンとカップリングした2電子酸化プロセスによって Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 状態から形成されたアクティブな Ru<sup>IV</sup><sub>2</sub>(O)(OH)状態が水の酸化に関与していることを示唆している。1.16 V vs SCE で3時間のバルク電解前後の Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) / TiO<sub>2</sub> の紫外可視吸収スペクトルを Fig.2-75(A) に示した。電気分解後のスペクトルは、Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) (または Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) 状態の 499 nm にマイナーな吸収帯に加えて、Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 状態の 717nm に主吸収帯を示した。電気分解後の電極上の Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)および Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 状態の被覆率 ( $\Gamma^{II,II}$  および  $\Gamma^{III,III}$ ) は、紫外可視吸収スペクトルから計算された。499 および 717nm の波長 ( $\lambda$ ) に関する式ランベルトベールの法則：

$$A'_{\lambda} = (\varepsilon'_{\lambda}{}^{II,II} \times \Gamma^{II,II} + \varepsilon'_{\lambda}{}^{III,III} \times \Gamma^{III,III}) \times 10^3$$

$A'_{\lambda}$ ,  $\varepsilon'_{\lambda}{}^{II,II}$  と  $\varepsilon'_{\lambda}{}^{III,III}$  はそれぞれ電極の吸光度、Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) と Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> のモル吸光係数(M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)。

モル吸光係数は溶液中の値を仮定している(Fig.2-64, table 2-6)。 $\Gamma^{II,II}$  および  $\Gamma^{III,III}$  はそれぞれ 4.4 および 33.4 nmol cm<sup>-2</sup> として与えられ、電解後の電極上の Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)および Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 状態の総被覆率は 37.8 nmol cm<sup>-2</sup> でした。これは使用した Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub> 電極の被覆量  $\Gamma_{cov}$ (50.7 nmol cm<sup>-2</sup>)の 75%にあたる。電解後の電解質溶液も電極表面からの錯体の溶出について調べた(Fig.2-75(B))。電解質の溶液のスペクトルから Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)および Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 状態の存在を裏付けられた。これは Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> および Ru<sup>IV</sup><sub>2</sub>(O)(OH)のより高い酸化状態での錯体の溶出を示唆している。同様に溶出した錯体量を類似の式で計算す

ると

$$A_{\lambda} = (\varepsilon_{\lambda}^{\text{II,II}} \times c^{\text{II,II}} + \varepsilon_{\lambda}^{\text{III,III}} \times c^{\text{III,III}}) \times L$$

$c^{\text{II,II}}$  および  $c^{\text{III,III}}$  は、それぞれ 0.1 および 2.6  $\mu\text{M}$  (4.0 mL 溶液量) と計算され、溶液中の  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  および  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  状態の総量は 11 nmol でした。  $\Gamma_{\text{cov}}$  の 21% (50.7 nmol  $\text{cm}^{-2}$ ) に相当した。これは、電極触媒作用中の電極上の Ru 錯体の損失 (25%) と一致している。これらの結果は、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に由来する  $\text{RuO}_x$  による水の酸化の可能性を排除し、 **$\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$**  が電解質溶液に溶出されない限り、電気化学的水の酸化のための堅牢で効率的な触媒として機能できることを示した。

$\text{TiO}_2$  電極上の  **$\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$**  による電極触媒水酸化の提案されたメカニズムをスキーム 2-5 に示します。0.73V vs SCE で 2 電子プロセスにより、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  (または  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2$ ) 状態は  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  に酸化される。さらに 1 プロトン結合 2 電子プロセスにより活性  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  状態に酸化される可能性があります。以前の報告で近位、近位- $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2\text{L}(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{3+}$  の O-O 結合形成の提案されたメカニズムに基づいて、O-O 結合は  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  上のオキシソの分子内カップリングによって形成される可能性がある。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OO})$  中間体を形成して  $\text{O}_2$  を生成し、2 つの水分子を組み込んで  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  (または  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2$ ) に戻ります。I2M メカニズムの活性  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  状態での O-O 結合形成は、 $\text{Ru}^{\text{V}}\text{-O}$  レベルがほとんどのルテニウム錯体触媒の活性状態であると考えられているため、触媒的側面として興味深い。WNA メカニズムにおける単核ルテニウム (II) 錯体の  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O}$  レベルでの結合形成がいくつかの報告で提案されている。

## 2.4 結言

新しい二核ルテニウム (II) 錯体、 $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  および  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  は、*d*- $\text{Ru}(\text{OH}_2)$  の化学量論的光異性化の助けを借りて、合成された。 $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  の水溶液中での  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})$  を介した  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  架橋配位子置換反応を同定した。  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  は、ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  電極に化学的に吸着され、電極触媒による水の酸化に効率的に作用する。機構の調査により、活性種の  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  状態を含む重要な触媒的側面を明らかにした。 $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  状態は電極表面でのオキシンの分子内カップリングによる O-O 結合形成の要因であるとかんがえられる。現在の  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2) / \text{TiO}_2$  電極は、人工光合成装置の有望なアノードとして期待されています。ただし、この作業は、効率的な分子 WOC ベースのアノードの開発における重要な問題として、電極触媒中のより高い酸化状態での電解質溶液への電極上の  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の部分的な溶出を指摘しています。これは、電極触媒作用中に電極表面に分子 WOC を安定して固定するための新しい方法論的戦略を開発する必要がある。

## 2.5 参考文献

1. Hirahara, M.; Nagai, S.; Takahashi, K.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.  
New Series of Dinuclear Ruthenium(II) Complexes Synthesized Using Photoisomerization for Efficient Water Oxidation Catalysis.  
*Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7627– 7635, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01264
2. Stublla, A.; Potvin, P. G.  
Ruthenium(II) Complexes of Carboxylated Terpyridines and Dipyrazinylpyridines.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *19*, 3040– 3050, DOI: 10.1002/ejic.201000122
3. Murray, T. J.; Zimmerman, S. C.; Kolotuchin, S. V.  
Synthesis of Heterocyclic Compounds Containing Three Contiguous Hydrogen Bonding Sites in All Possible Arrangements.  
*Tetrahedron* **1995**, *51*, 635– 648, DOI: 10.1016/0040-4020(94)00922-H
4. Hirahara, M.; Nagai, S.; Takahashi, K.; Watabe, S.; Sato, T.; Saito, K.; Yui, T.; Umemura,

Y.; Yagi, M.

Mechanistic Insight into Reversible Core Structural Changes of Dinuclear  $\mu$ -Hydroxoruthenium(II) Complexes with a 2,8-Di-2-Pyridyl-1,9,10-Anthyridine Backbone Prior to Water Oxidation Catalysis.

*Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10235–10246, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00978

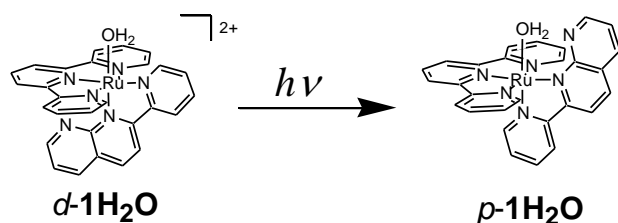
5. Tsubonouchi, Y.; Eo, T.; Honta, J.; Sato, T.; Mohamed, E. A.; Zahran, Z. N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M.

Molecular Aspects, Electrochemical Properties and Water Oxidation Catalysis on a Nanoporous TiO<sub>2</sub> Electrode Anchoring a Mononuclear Ruthenium(II) Aquo Complex.

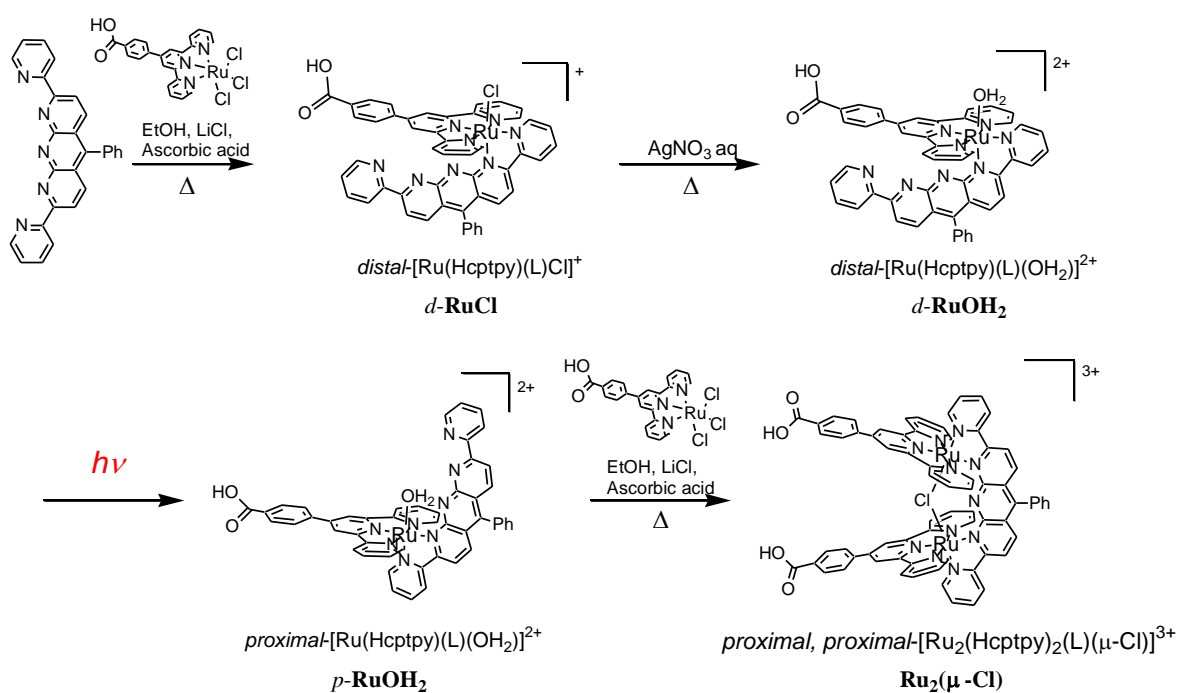
*J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *400*, 112696 DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112696



## Stoichiometric Photoisomerization

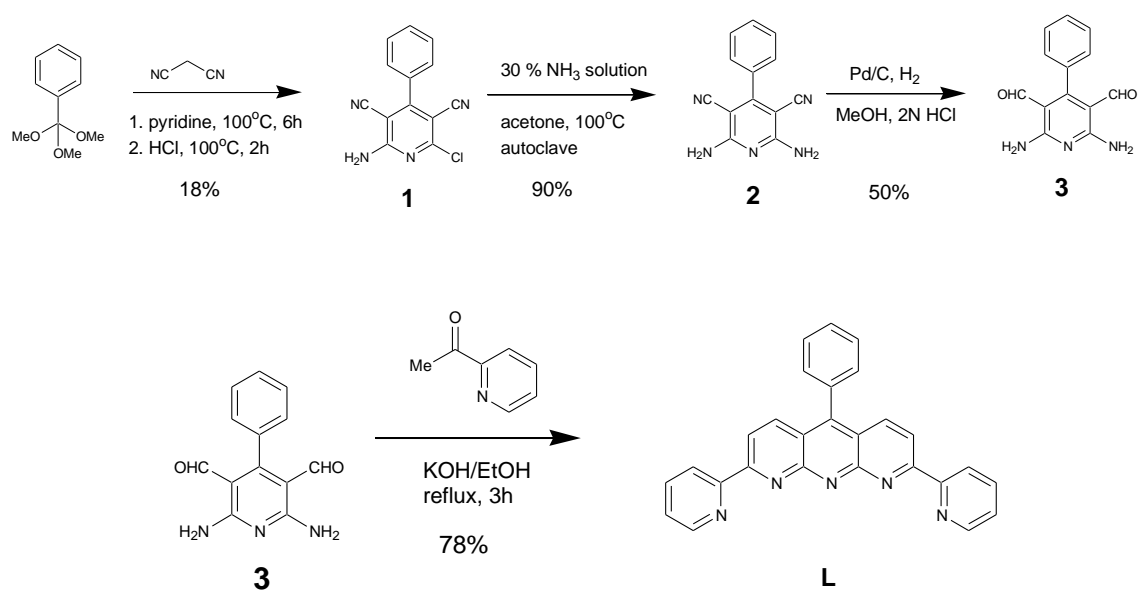


## Synthesis of dinuclear ruthenium complex

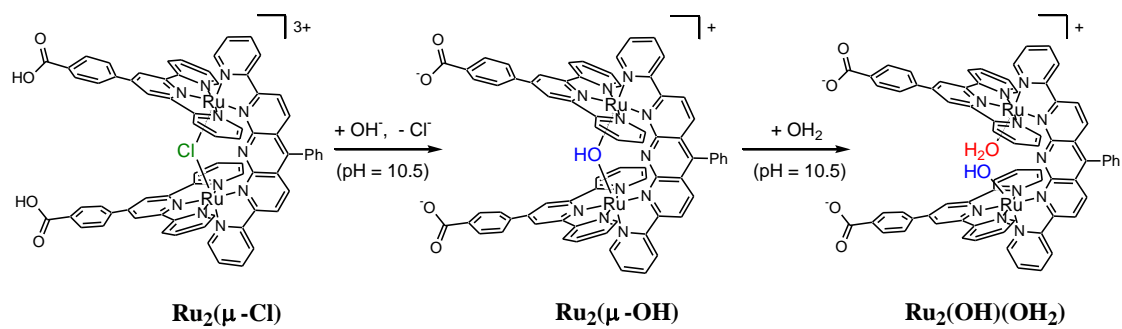


Scheme.2-1 (Top) photoisomerization reaction of  $d-1H_2O$ .

(Bottom) Synthetic Scheme of a diruthenium complex  $Ru_2-(OH)(OH_2)$  by using photoisomerization of mononuclear precursor.



Scheme.2-2 Synthetic scheme of **L**



Scheme.2-3 Reaction scheme of bridging ligand substitution of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  in aqueous solution.

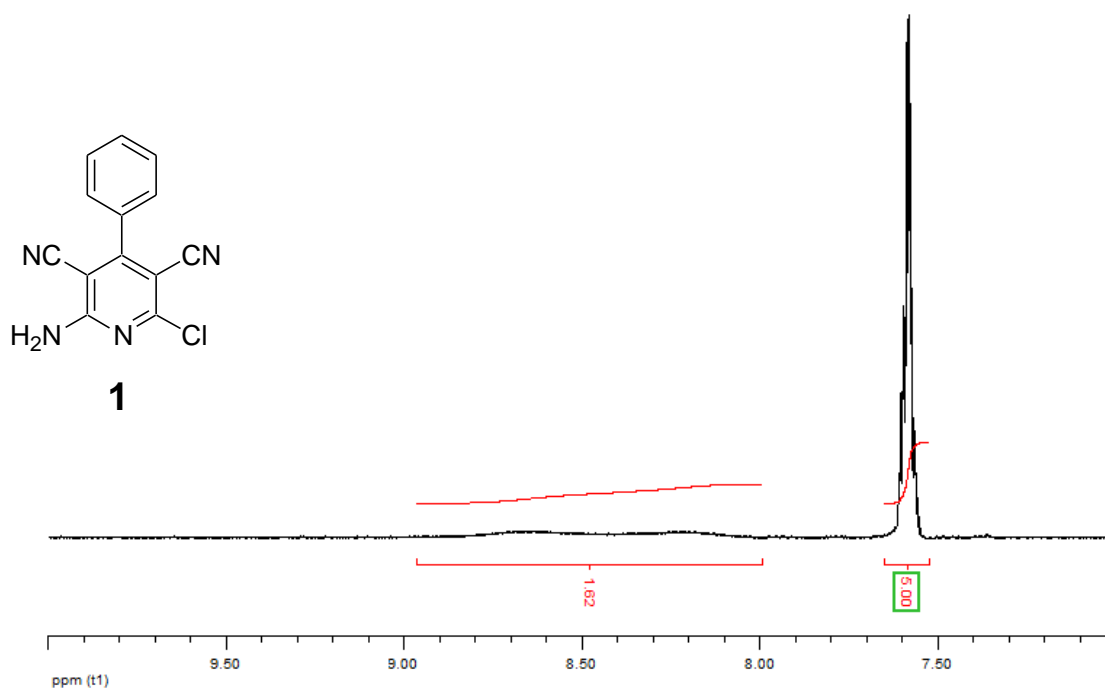


Fig.2-1  $^1\text{H NMR}$  spectrum of 2-Amino-6-choloro-3,5-dicyano-4-phenylpyridine in d-DMSO

$^1\text{H NMR}$  (400MHz, d-DMSO)  $\delta$  : ppm 8.00-9.00 (2H, NH<sub>2</sub>), 7.60 (5H, Ph-H)

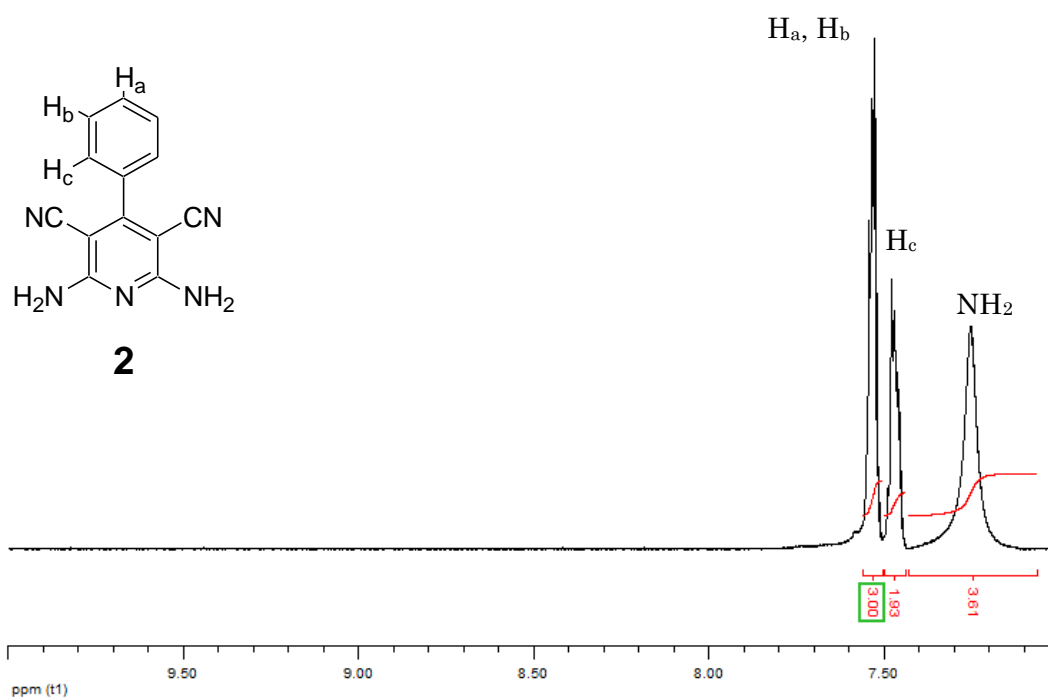


Fig.2-2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2,6-diamino-3,5-dicyano-4phenylpyridine in d-DMSO

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, d-DMSO) δ : ppm 7.55 (3H, H<sub>a</sub>,H<sub>b</sub>), 7.45 (2H, H<sub>c</sub>), 7.10-7.40 (4H, NH<sub>2</sub>)

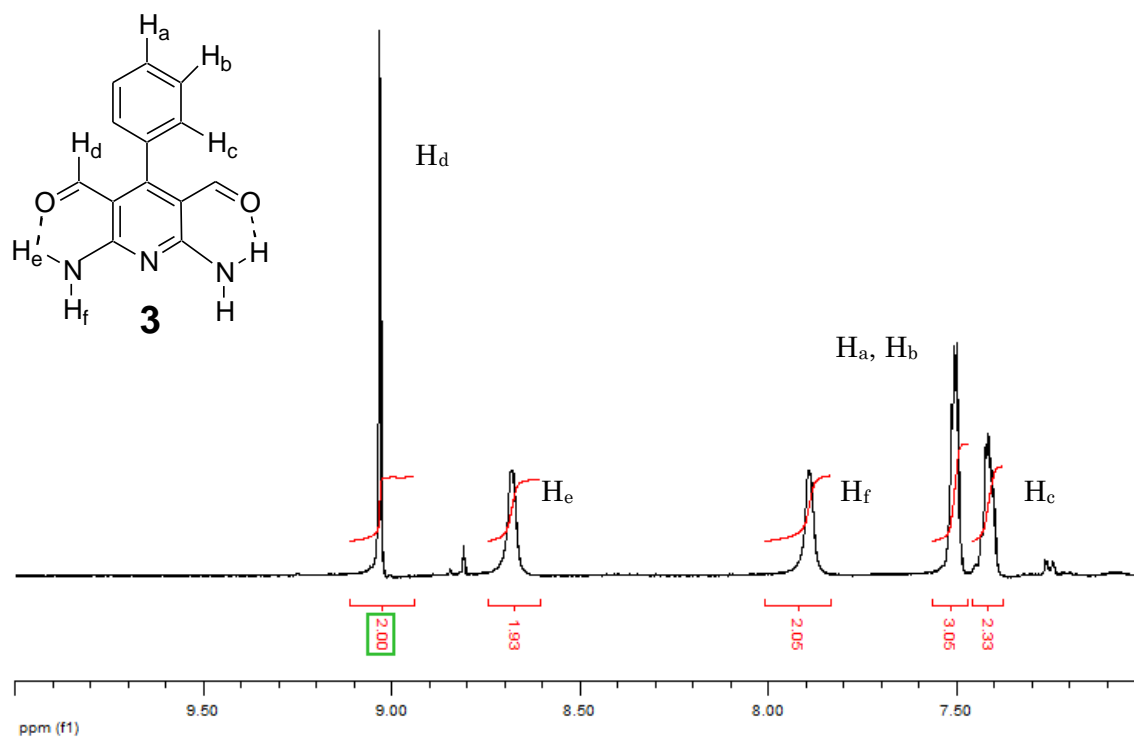


Fig.2-3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2,6-diamino-3,5-dialdehydic-4-phenylpyridine in d-DMSO

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, d-DMSO) δ : ppm 9.05 (2H, H<sub>d</sub>), 8.70 (2H, H<sub>e</sub>), 7.90 (2H, H<sub>f</sub>), 7.50 (3H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>), 7.40 (2H, H<sub>c</sub>)

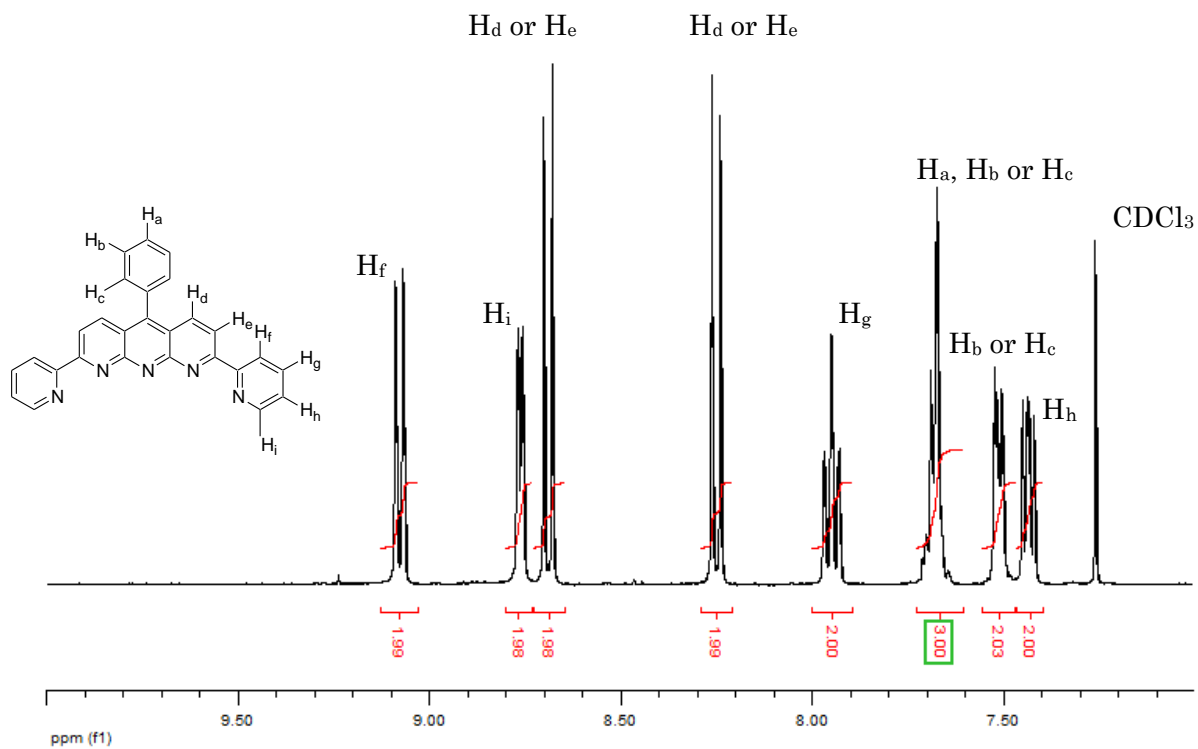


Fig.2-4 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 5-phenyl-2,8-Bis(2-pyridyl)-anthryridine (L) in d-CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H NMR (700MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ : ppm 9.10 (dt, J = 7.9, 0.9 Hz, 2H),  
 8.80 (ddd, J = 4.7, 1.9, 0.9 Hz, 2H), 8.70 (d, J = 9.1 Hz, 2H),  
 8.25 (d, J = 9.1Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7.6, 7.9 Hz, 2H), 7.70 (m, 3H),  
 7.50 (m, 2H), 7.40 (m, 2H)

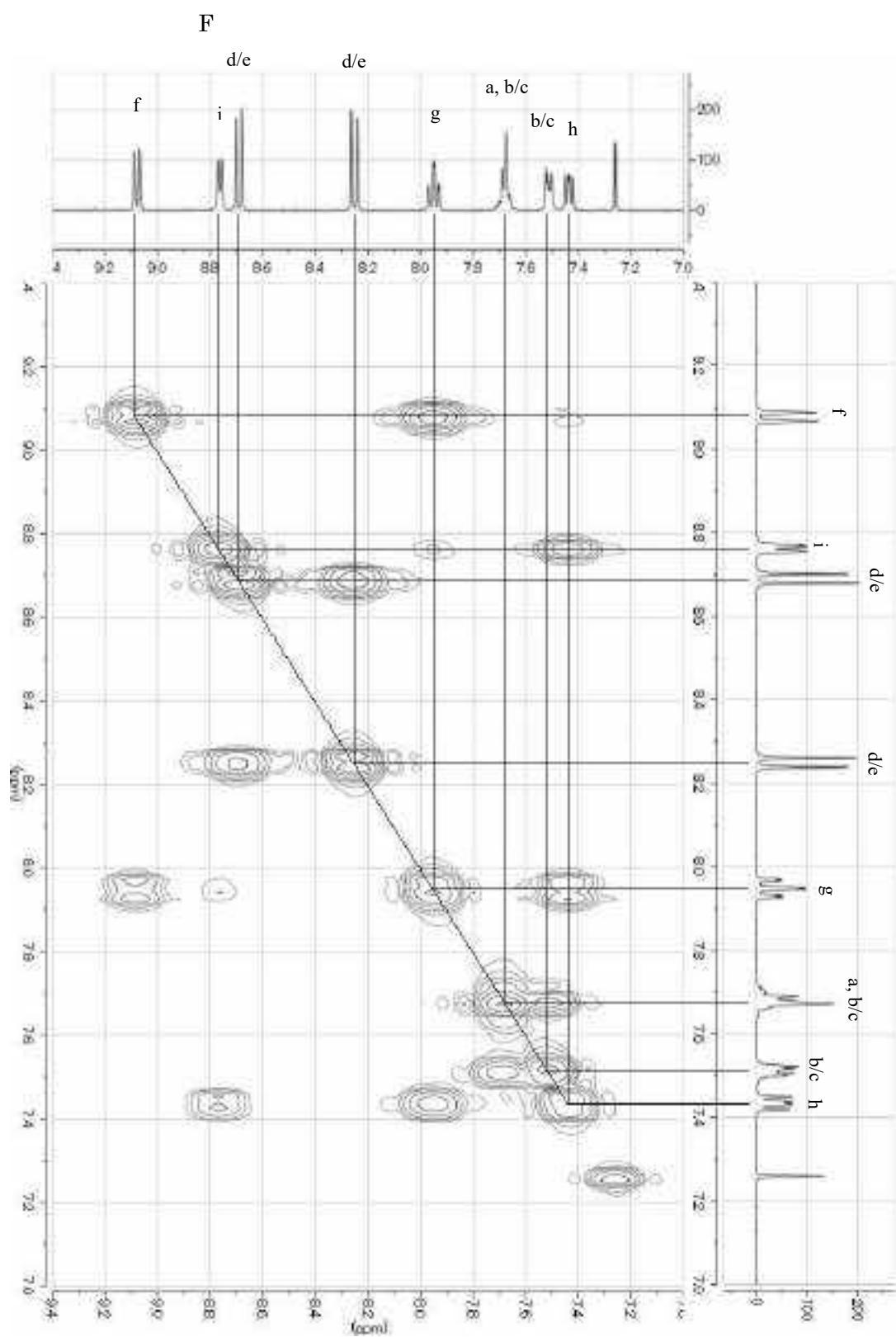
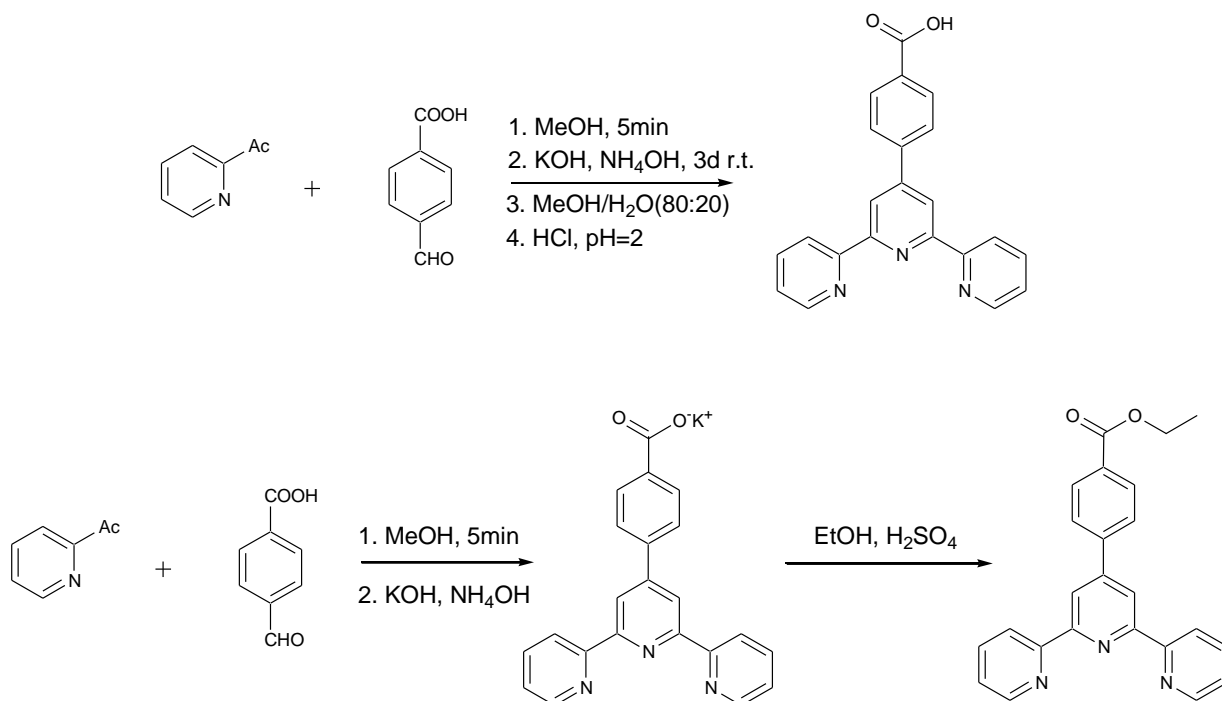


Fig.2-5  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of L in  $\text{CDCl}_3$





Scheme.2-4 Synthetic scheme of 4'-(4-carboxyphenyl)-tpy and 4'-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-tpy

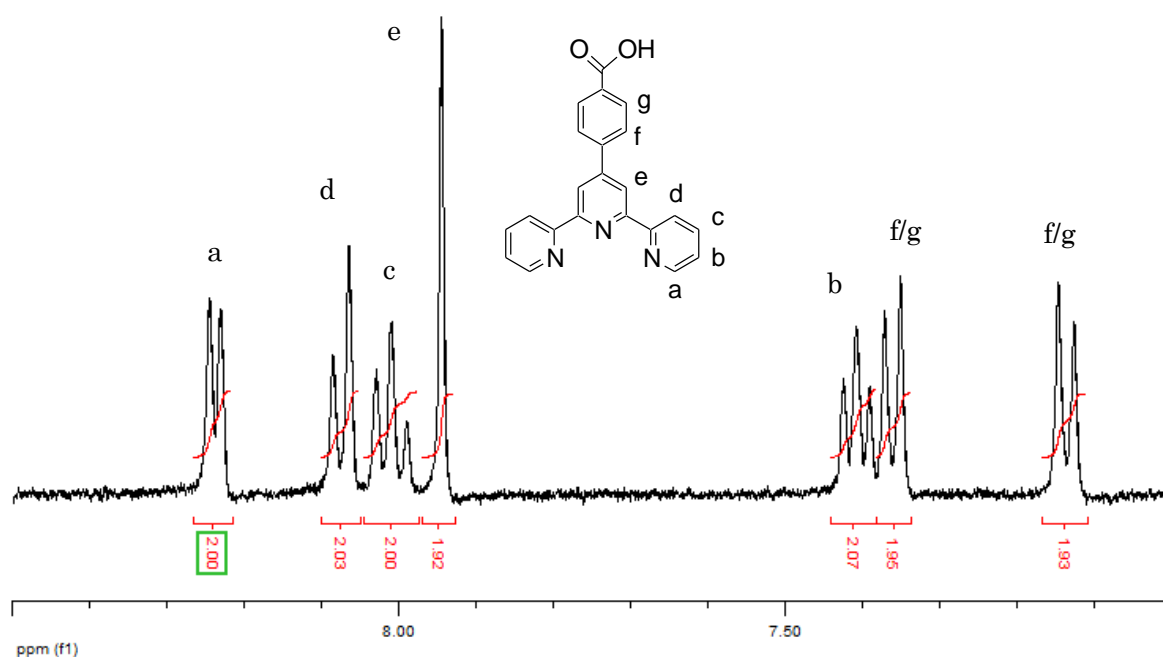


Fig.2-6 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 4'-(4-carboxyphenyl)-tpy : <sup>1</sup>H NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O : TFA=2 : 1) δ : ppm 8.24 (d, J = 5.7 Hz 2H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.01 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.94(s, 2H), 7.41 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 8.5 Hz, 2H)

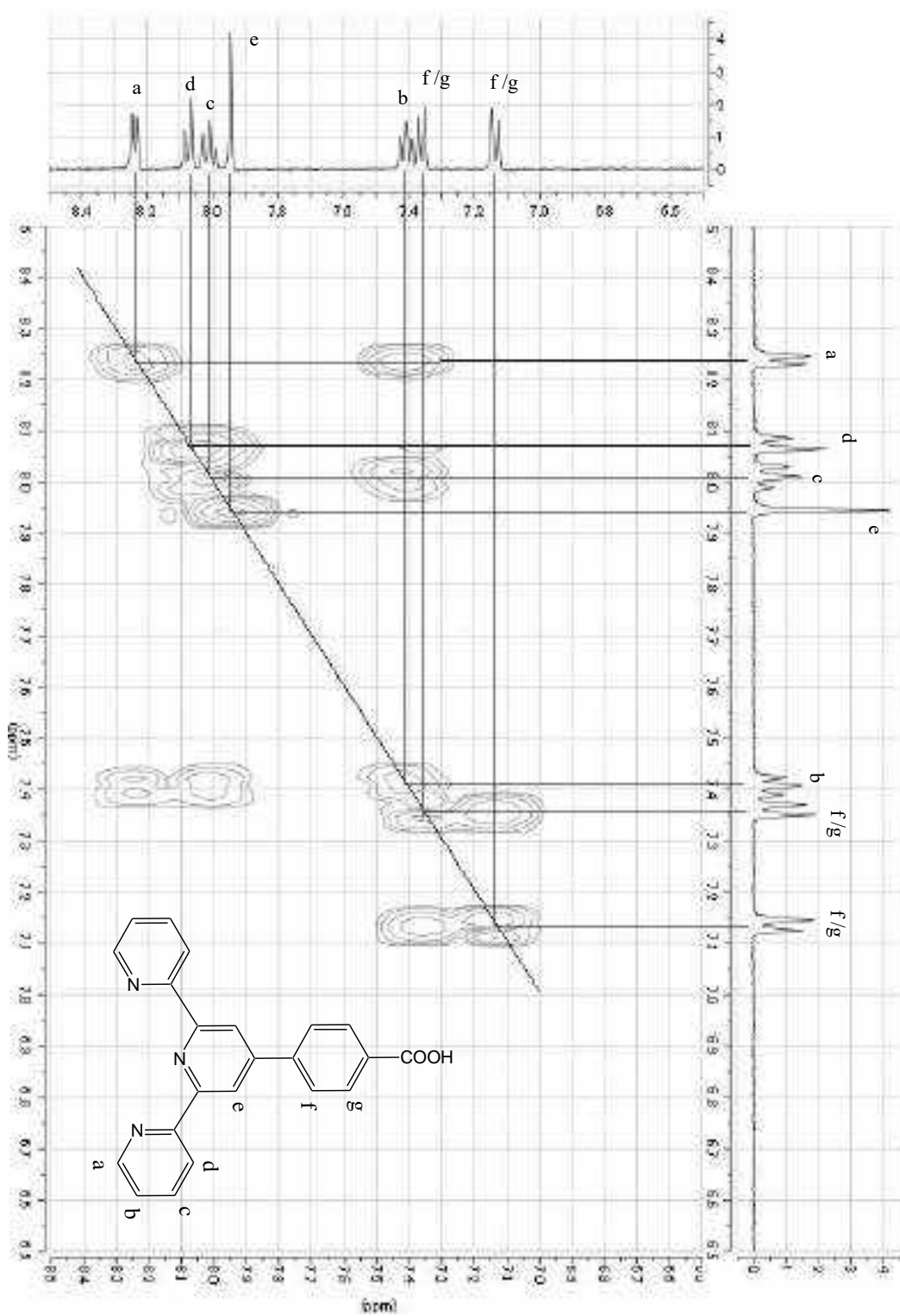


Fig.2-7  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of 4'-(4-carboxyphenyl)-tpy in  $\text{D}_2\text{O} : \text{TFA} = 2 : 1$

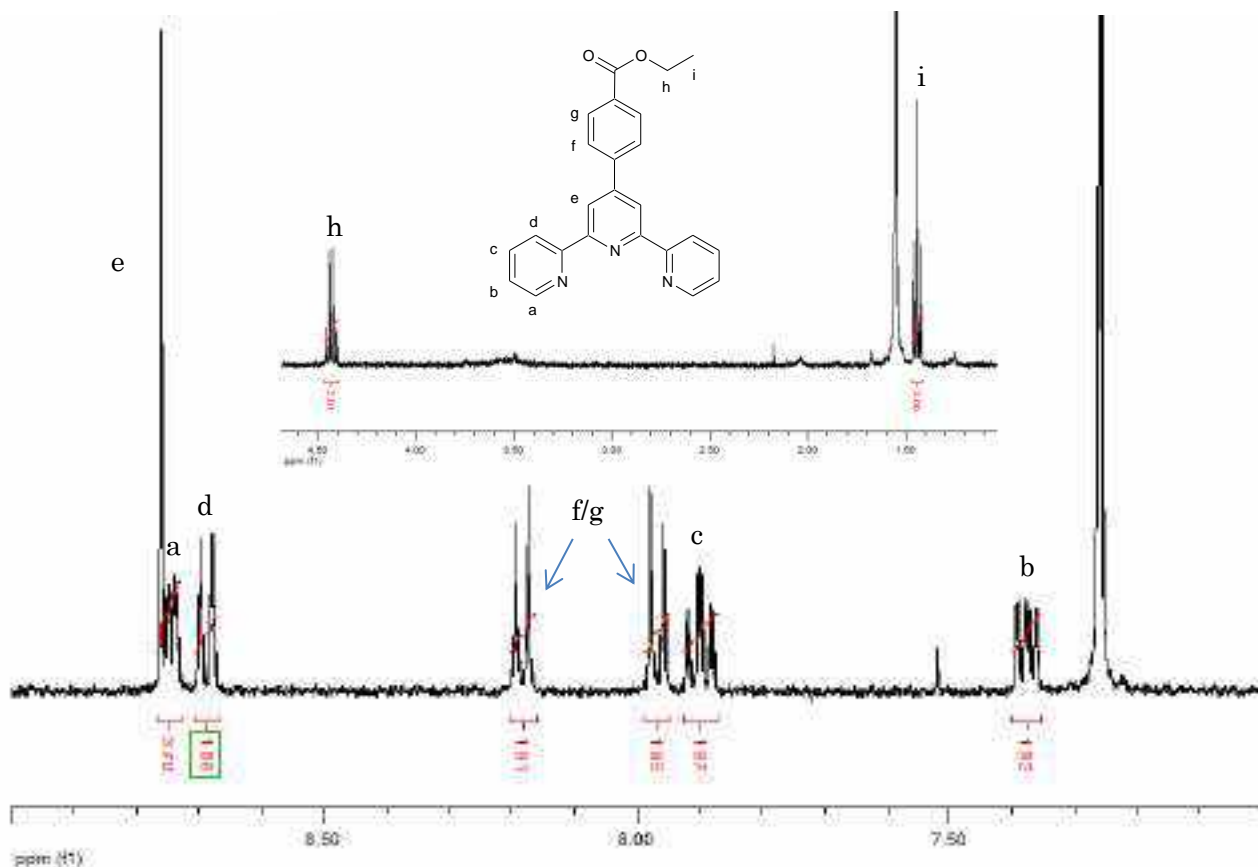


Fig.2-8  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4'-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-tpy in  $\text{CDCl}_3$  :  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  : ppm 8.76(s, 2H), 8.74 (d,  $J = 4.8$  Hz 2H), 8.69 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.18 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.97(d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.90 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.38 (dd,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 4.46(dd,  $J = 7.2$  Hz, 2H) , 1.48 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H)

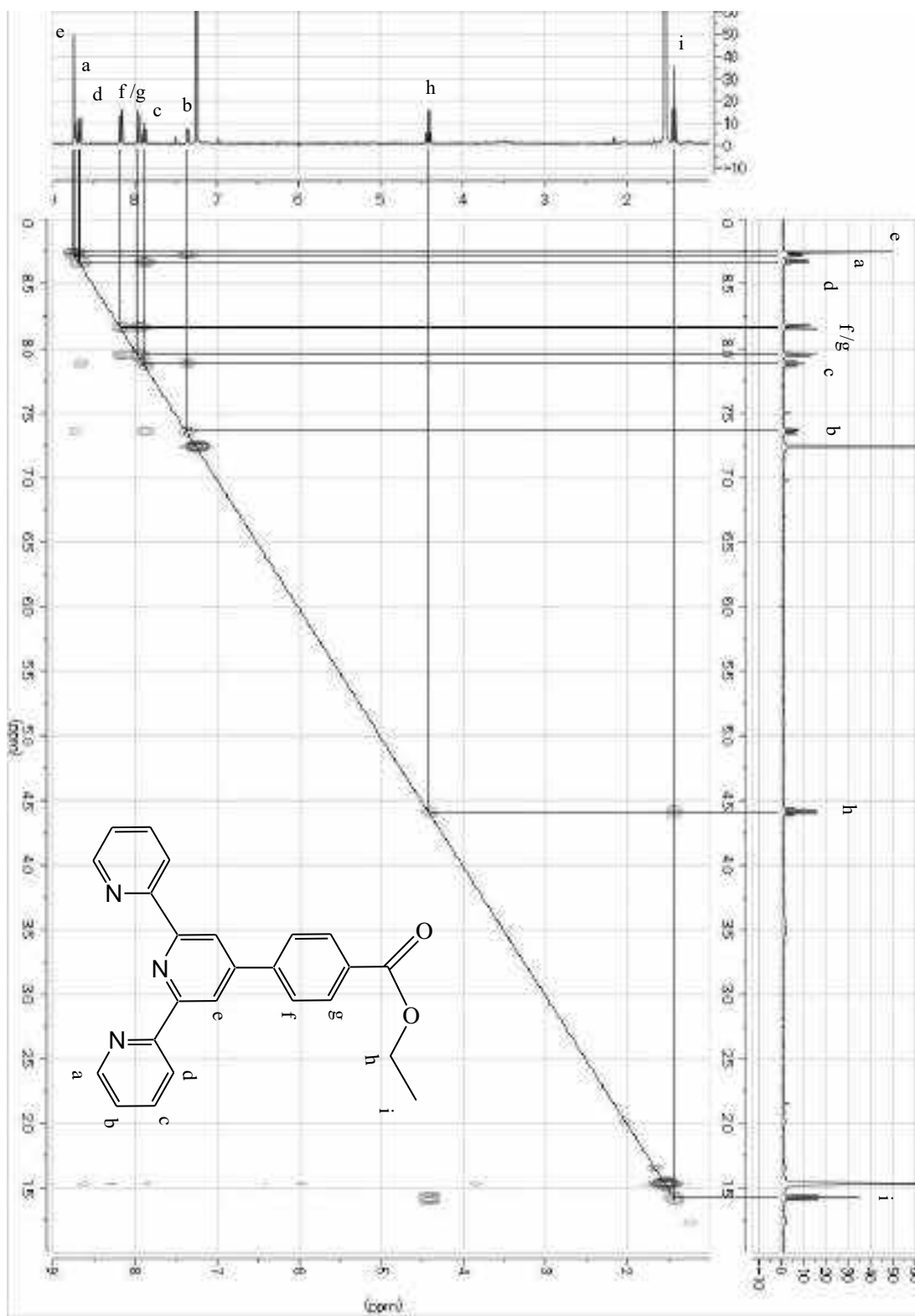


Fig.2-9  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of 4'-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-try in  $\text{CDCl}_3$

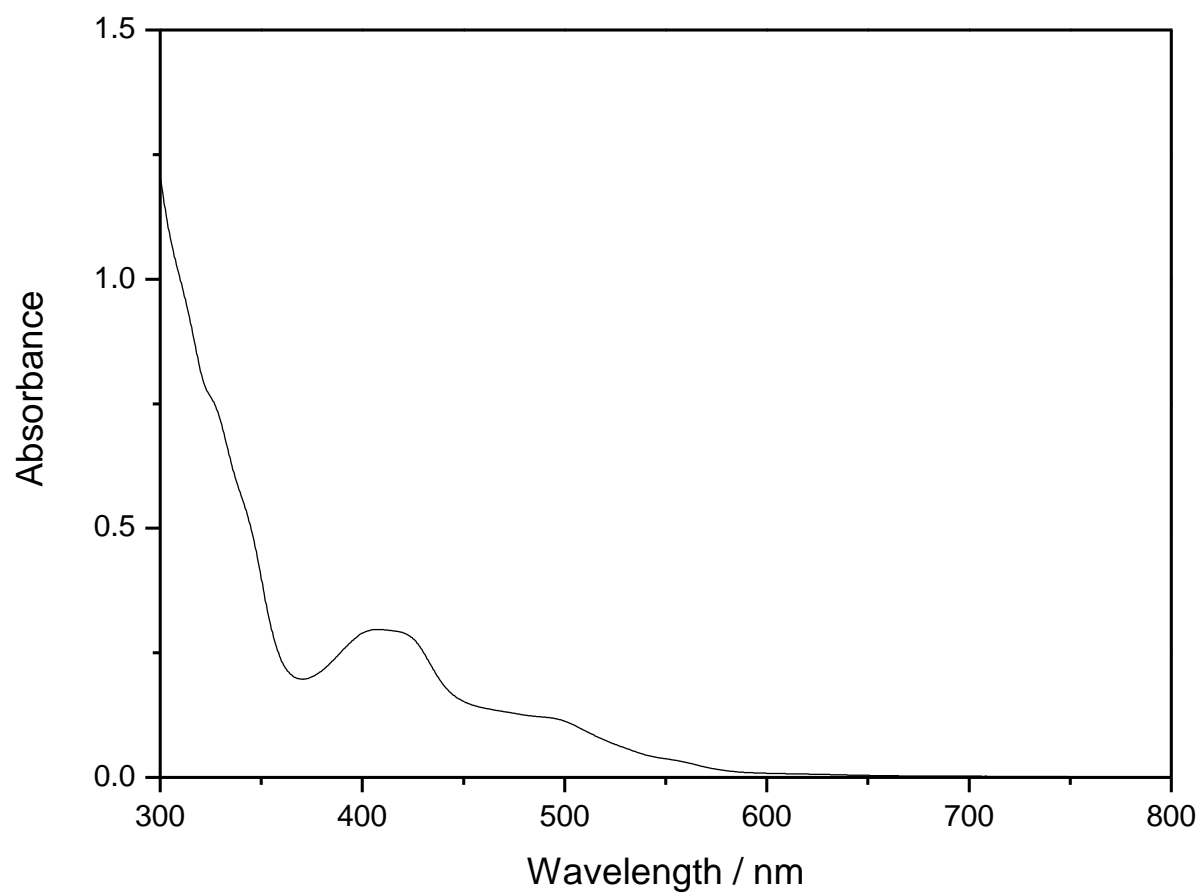


Fig.2-10 UV-visible absorption spectrum of [Ru(4'-carboxyphenyl-tpy)Cl<sub>3</sub>] in DMSO

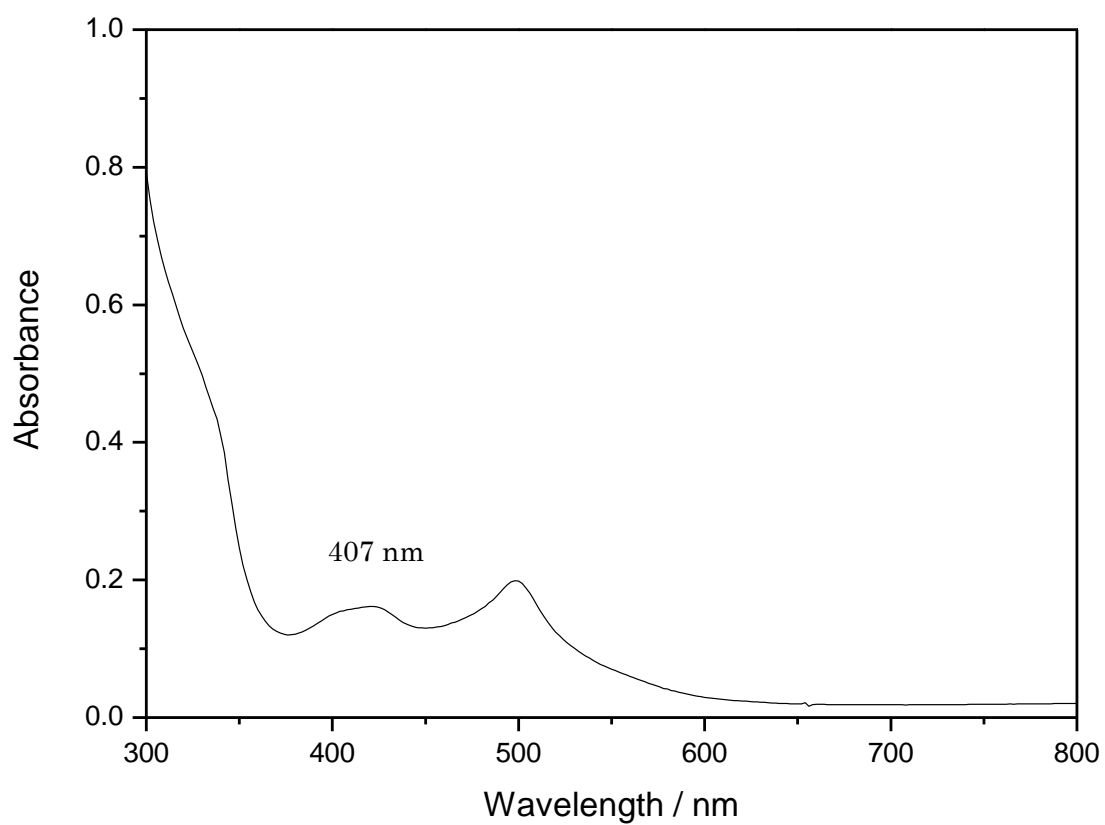


Fig.2-11 UV-visible absorption spectrum of Ru(4'-Ethylcarobonylphenyl-tpy)Cl<sub>3</sub> in DMSO

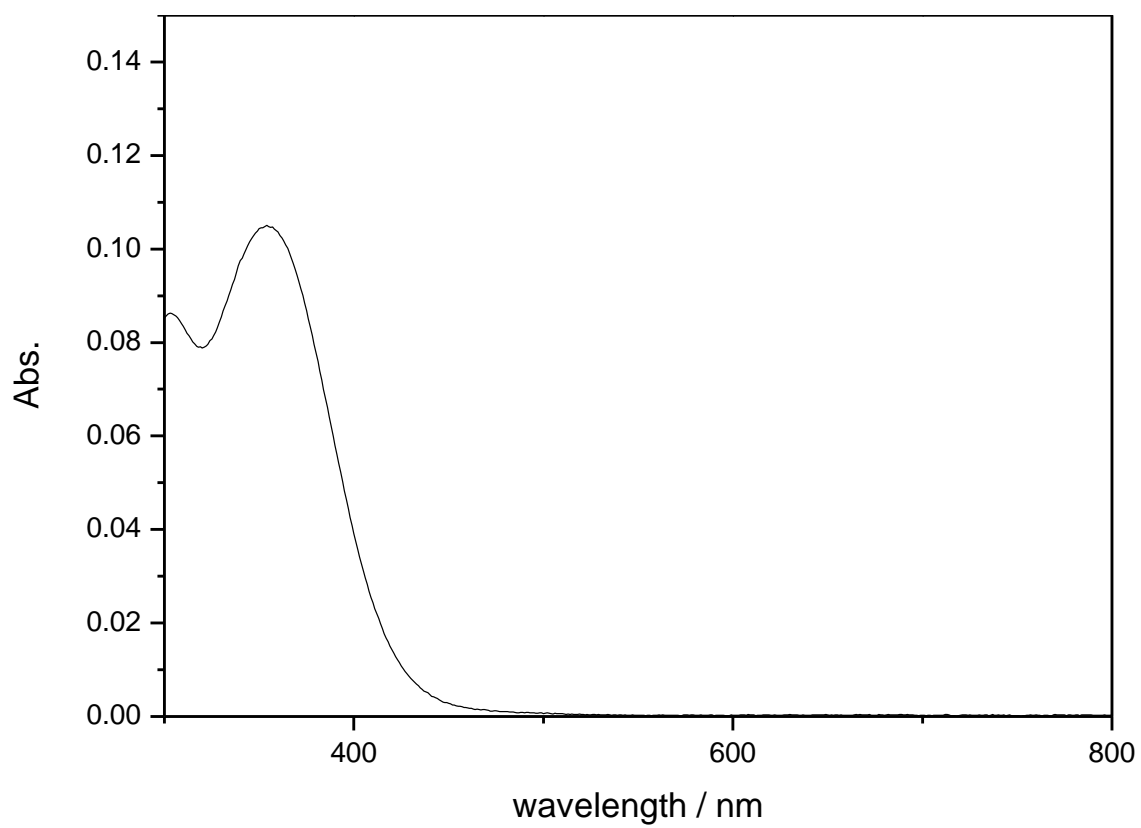


Fig.2-12 UV-visible absorption spectrum of Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN



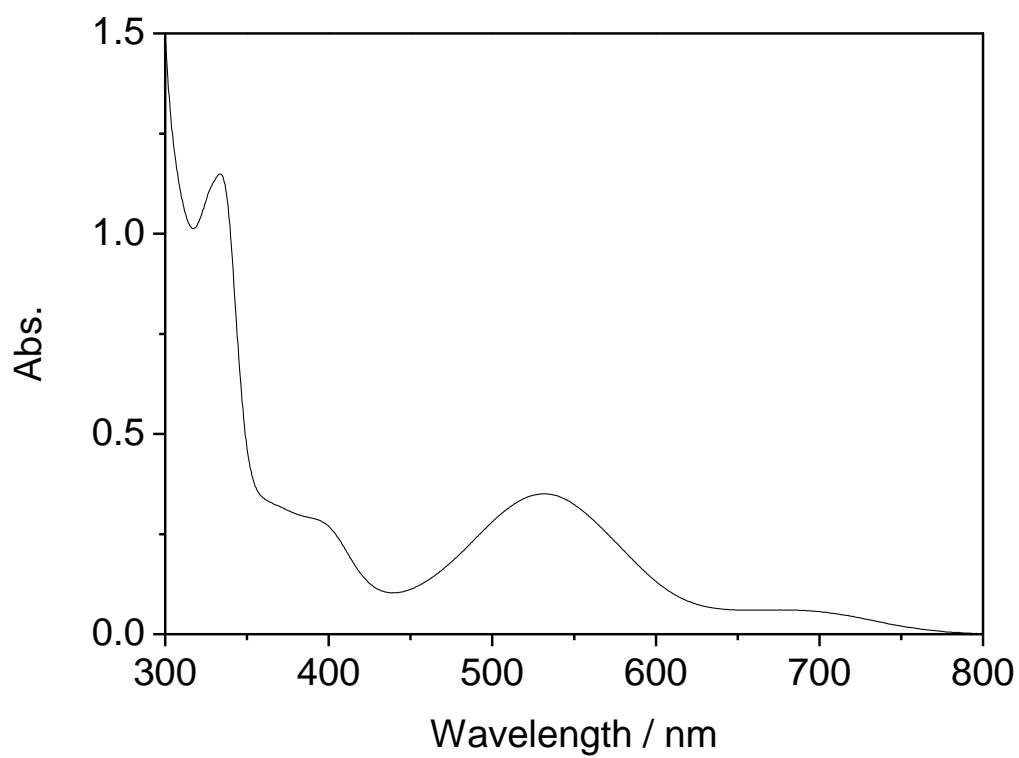


Fig.2-13 UV-visible absorption spectrum of Ru[4'-(4-carboxyphenyl)-tpy](DMSO)Cl<sub>2</sub> in DMSO

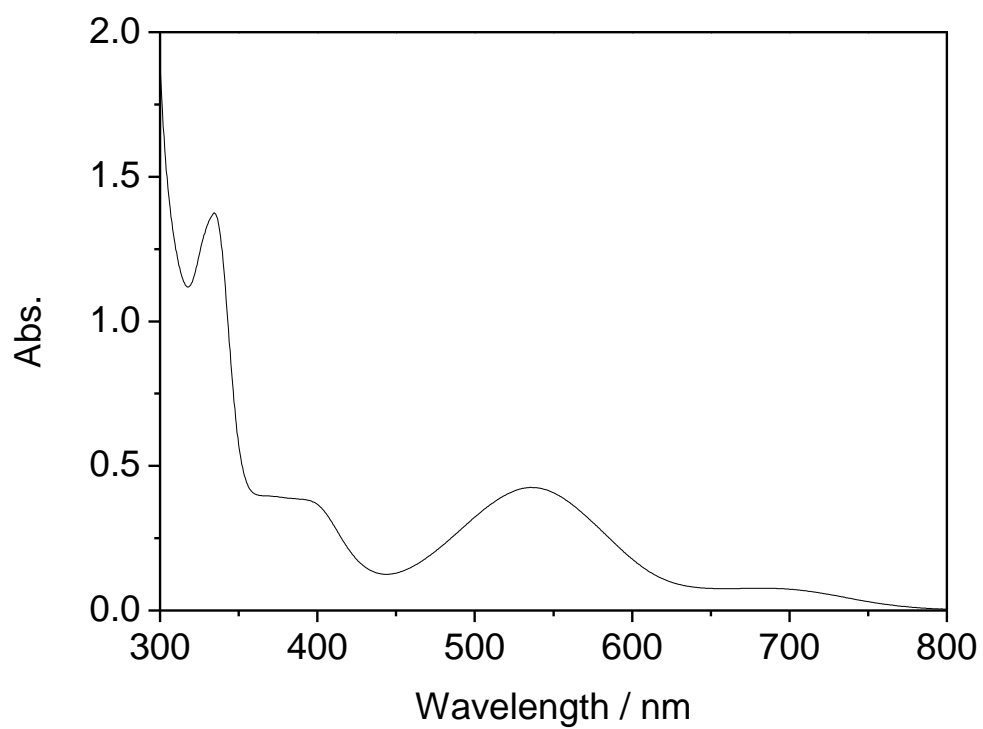


Fig.2-14 UV-visible absorption spectrum of Ru[4'-(4-Ethylcarbonylphenyl)-tpy](DMSO)Cl<sub>2</sub> in DMSO

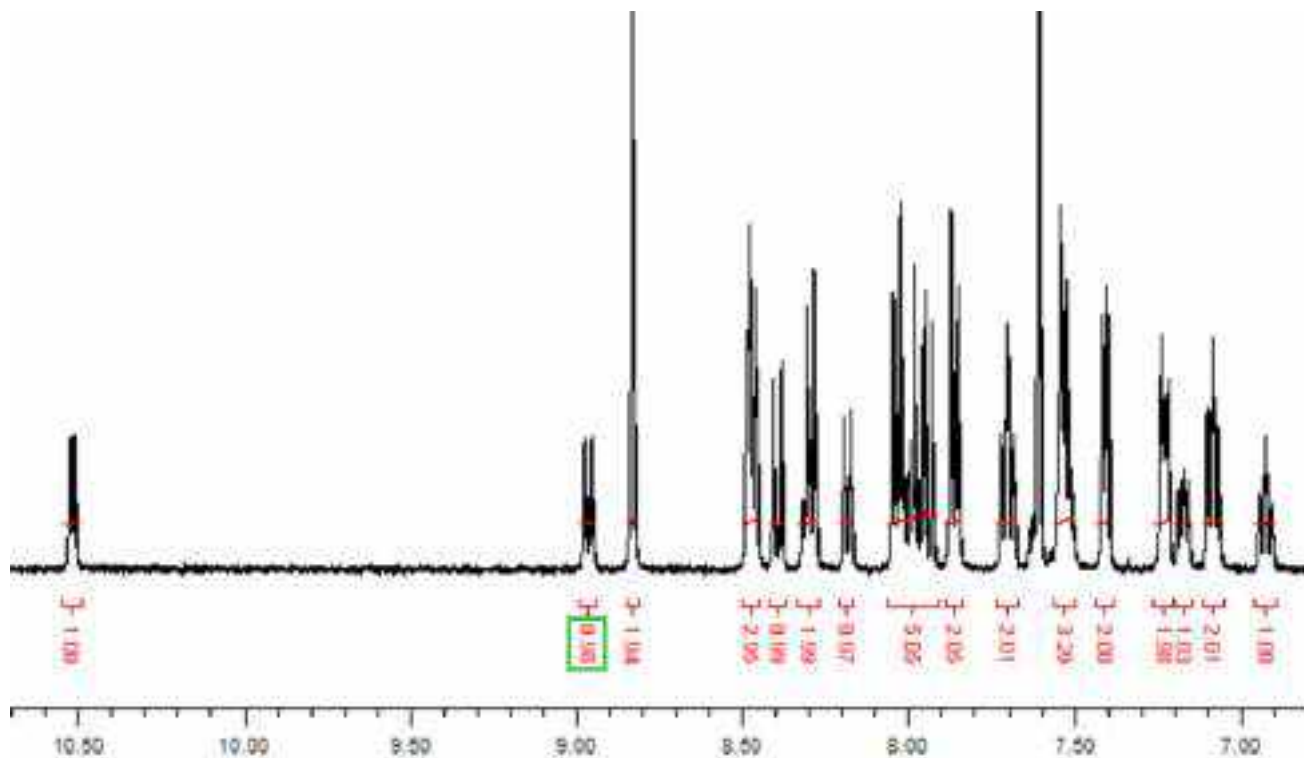
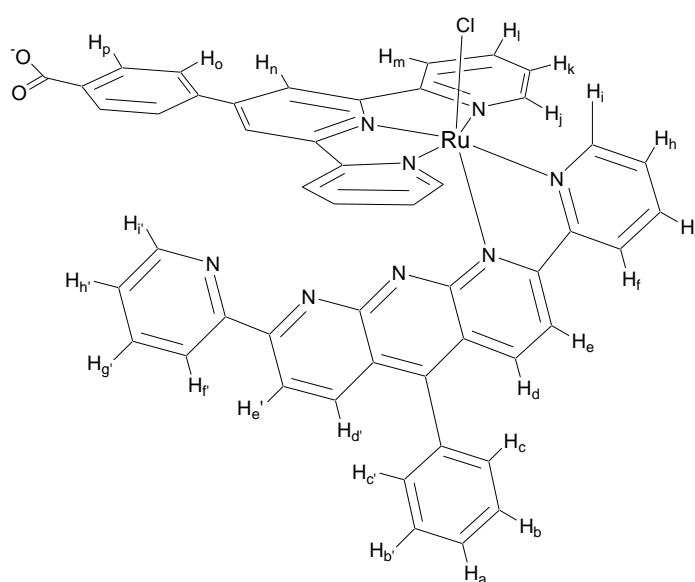


Fig.2-15  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of *distal*- $[\text{Ru}(\text{cpt})\text{Cl}]$  in  $\text{CDCl}_3 : \text{CD}_3\text{OD}=9 : 1$

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{OD} = 9:1$ )  $\delta$ :ppm  
 10.52 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_i$ ), 8.96 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_f$ ), 8.83 (s, 2H,  $\text{H}_n$ ), 8.48 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_m$ ), 8.47 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_i'$ ), 8.40 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_e$ , or  $\text{H}_d$ ), 8.30 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_h$ ), 8.29 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_e'$ , or  $\text{H}_d'$ ), 8.19 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_f'$ ), 8.04 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_o$  or  $\text{H}_p$ ), 8.00 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_g$ ), 7.97 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_e$ , or  $\text{H}_d$ ), 7.94 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_e'$  or  $\text{H}_d'$ ), 7.86 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_o$  or  $\text{H}_p$ ), 7.70 (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_i$ ), 7.56-7.50 (m, 3H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_b'$ ), 7.41 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_j$ ), 7.24 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_c'$ ), 7.16 (t,  $J = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_h'$ ), 7.09 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_k$ ) 6.93 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_g'$ )



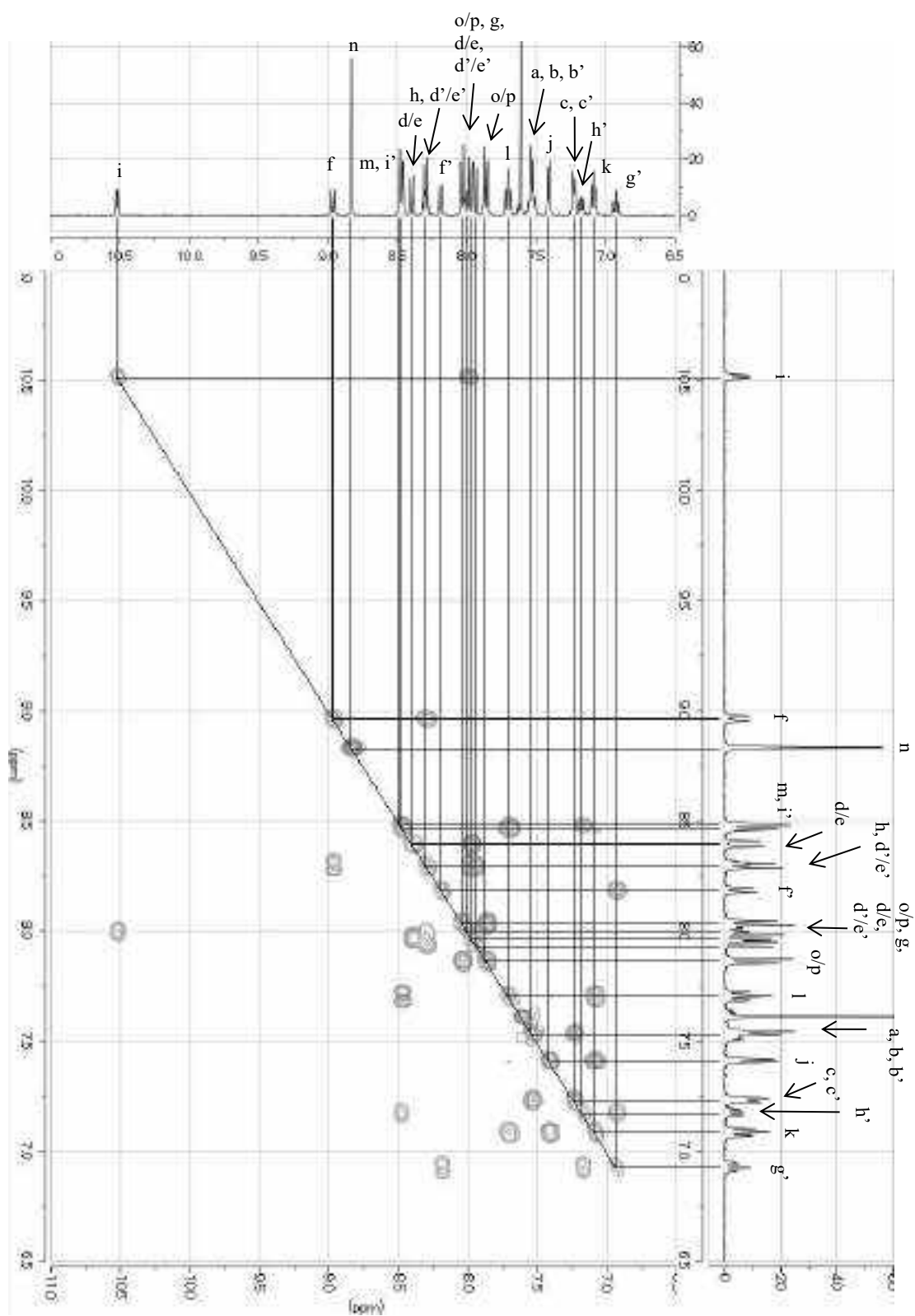


Fig.2-16  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of *distal*-[Ru(cpt)Cl] in  $\text{CDCl}_3 : \text{CD}_3\text{OD} = 9 : 1$

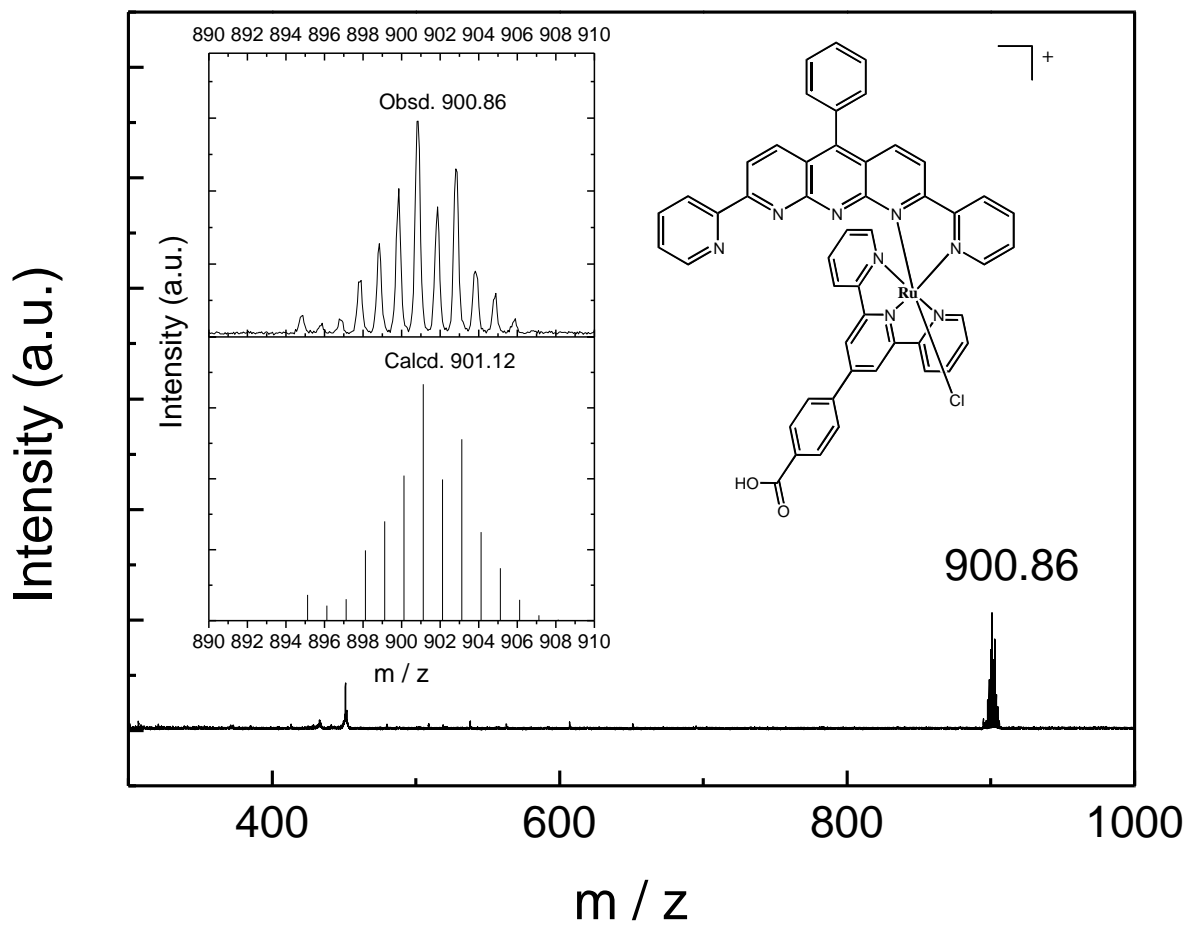


Fig2-17 ESI-MS of *distal*-[Ru(Hcpt)LCI]Cl in MeOH containing acetic acid.

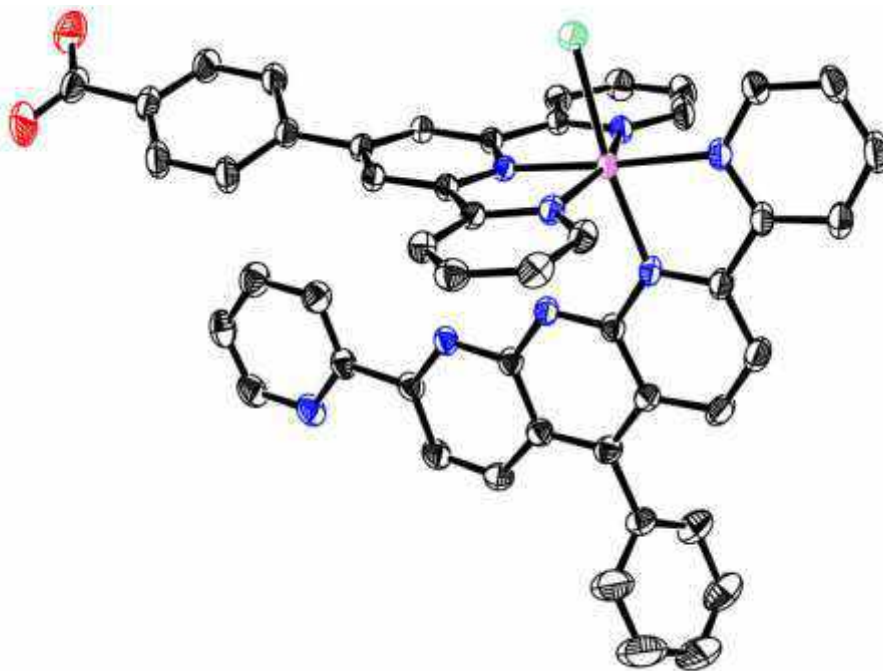


Fig.2-18 ORTEP view of *distal*-[Ru(cpt)Cl]·H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH (30 % probability). Counter anions and solvent are omitted for clarity

**Table 2-1.** crystallographic parameters of *distal*-[Ru(cpt)Cl]·H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH

compounds	<i>distal</i> -[Ru(cpt)Cl]·H <sub>2</sub> O·CH <sub>3</sub> OH
empirical formula	RuClO <sub>4</sub> N <sub>8</sub> C <sub>50</sub> H <sub>37</sub>
fw	950.40
radiation	Mo K $\alpha$
crystal system	Triclinic
space group	$\overline{P1}$
<i>a</i> , Å	9.260(5)
<i>b</i> , Å	16.31(9)
<i>c</i> , Å	17.661(11)
$\alpha$ , deg	87.290(16)
$\beta$ , deg	84.639(15)
$\gamma$ , deg	77.767(13)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2596(3)
<i>Z</i>	2
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0598
$wR(F^2)$	0.1884
GOF	0.983

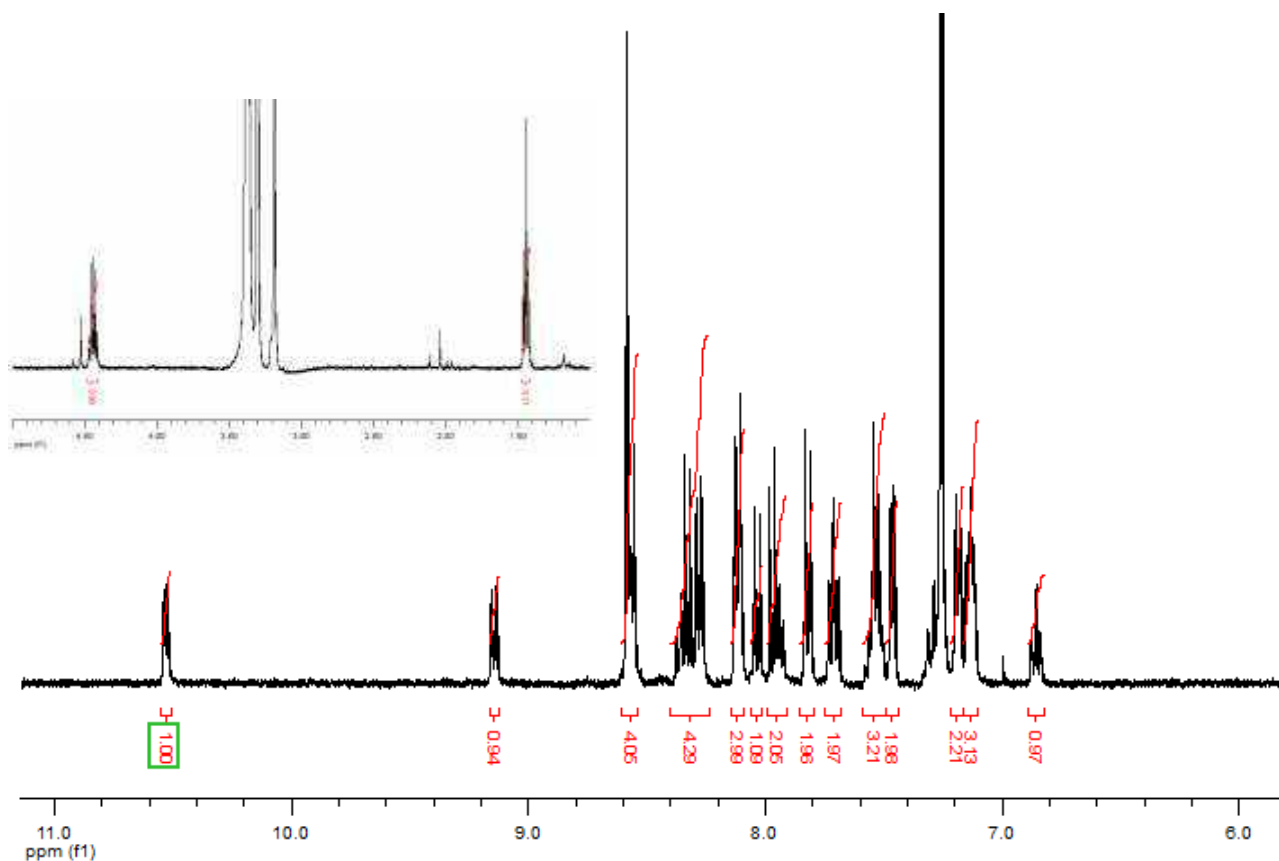
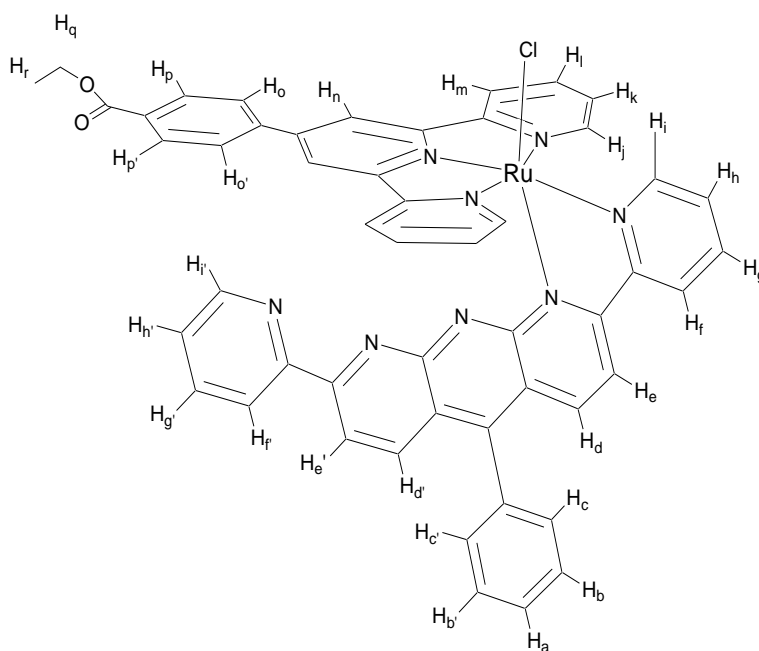


Fig.2-19  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of *distal*- $\text{Ru}(\text{EtOcpt})\text{LCl}$  in  $\text{CDCl}_3 : \text{CD}_3\text{OD}=9 : 1$

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz)  $\delta$  ppm 10.53 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_i$ ), 9.15 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_f$ ), 8.59 (s, 2H,  $\text{H}_n$ ), 8.52 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_o'$  or  $\text{H}_p'$ ), 8.51 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_i'$ ), 8.36 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_g$ ), 8.33 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_o$  or  $\text{H}_p$ ), 8.28 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_m$ ), 8.12 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_f'$ ), 7.11 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_d$  or  $\text{H}_e$ ), 8.04 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_o'$  or  $\text{H}_p'$ ), 7.97 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_o$  or  $\text{H}_p$ ), 7.94 (t,  $J = 6.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_h$ ), 7.82 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_d$  or  $\text{H}_e$ ), 7.71 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_l$ ), 7.59-7.49 (m, 3H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_b'$ ), 7.46 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_j$ ), 7.19 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_c'$ ), 7.14 (t,  $J = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_k'$ ), 7.13 (t,  $J = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_k$ ), 6.86 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_g'$ ), 4.44 (dd,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_q$ ), 1.44 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{H}_r$ )





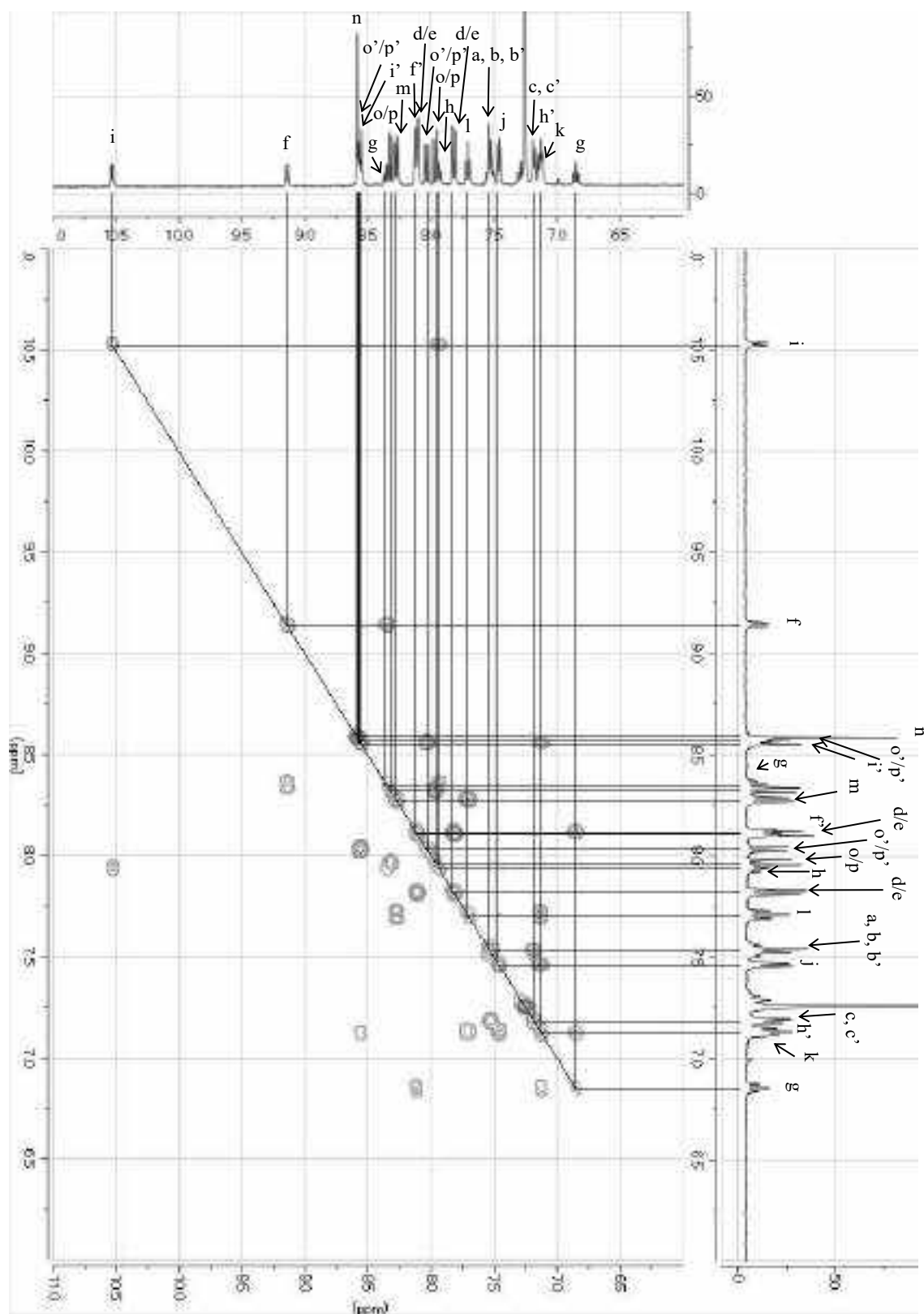


Fig.2-20  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of *distal*-Ru(EtOcpt)LCl in  $\text{CDCl}_3$ :  $\text{CD}_3\text{OD}$ =9 : 1

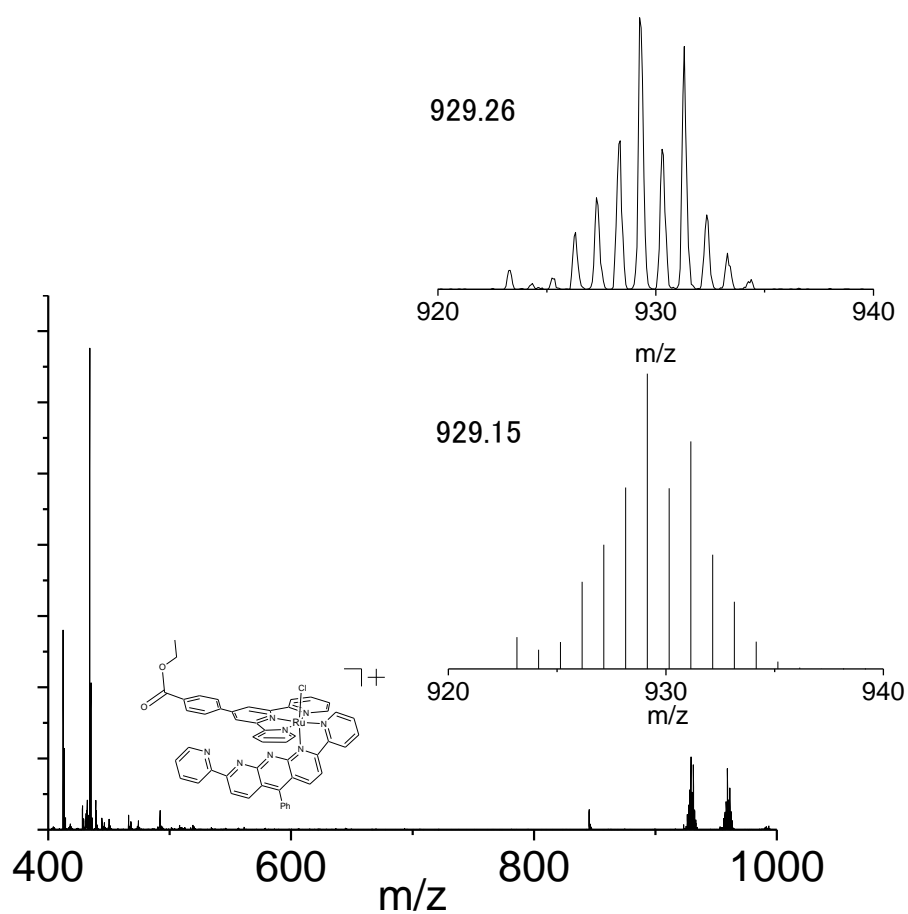


Fig2-21 ESI-MS of *distal*-Ru(Etcpt)LCl in MeOH

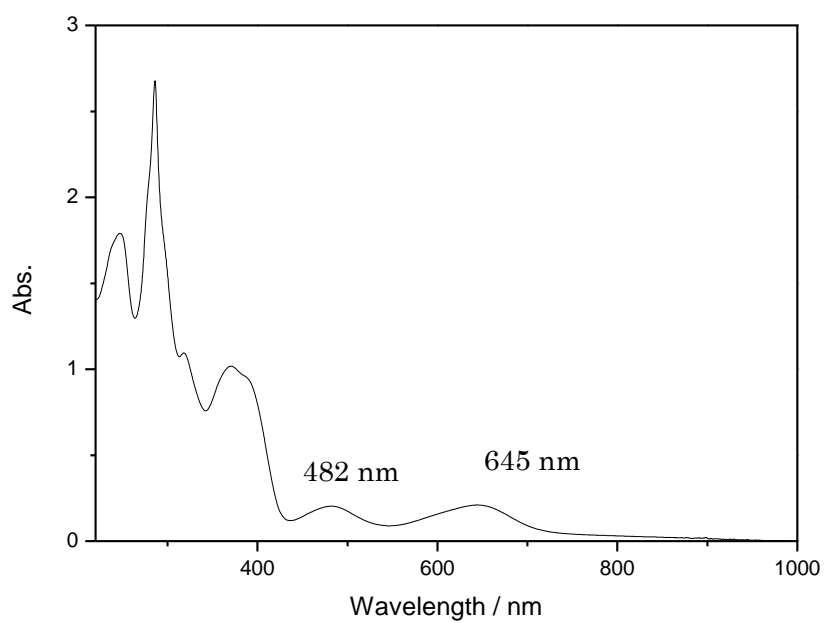


Fig2-22 UV-visible absorption spectrum of *distal*-Ru(Etcpt)LCl in MeOH

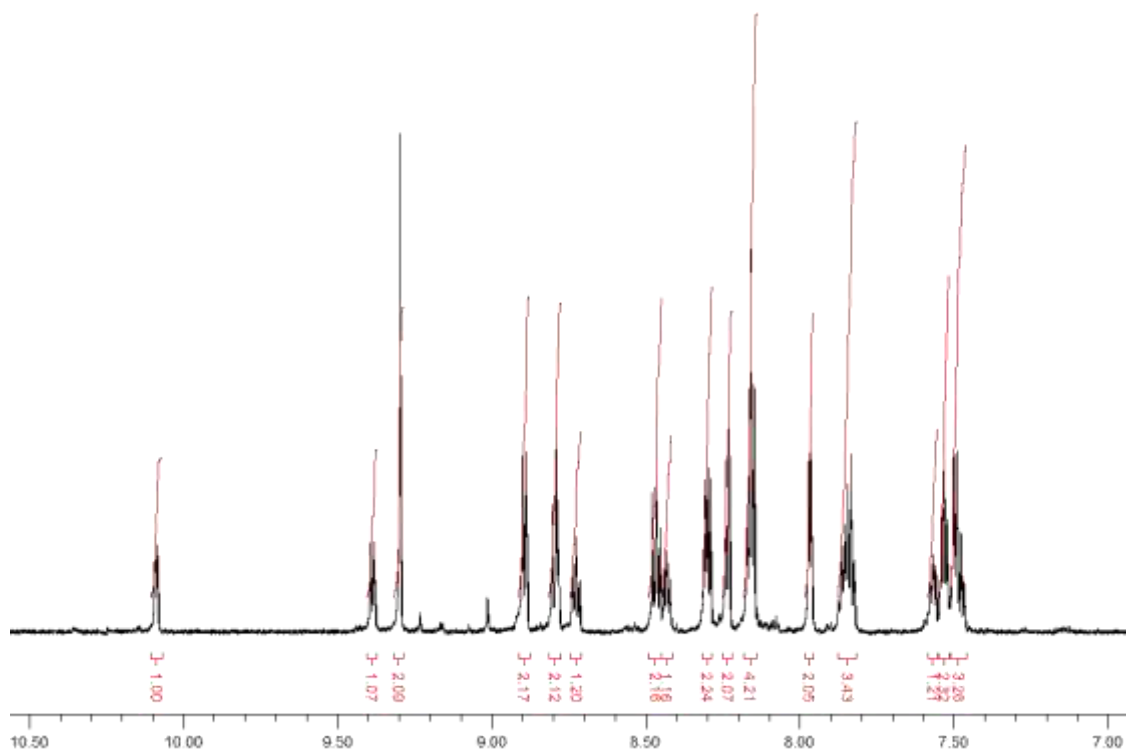


Fig. 2-23  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $d\text{-RuOH}_2$  in 50%  $d$ -acetone and 50%  $\text{D}_2\text{O}$ .

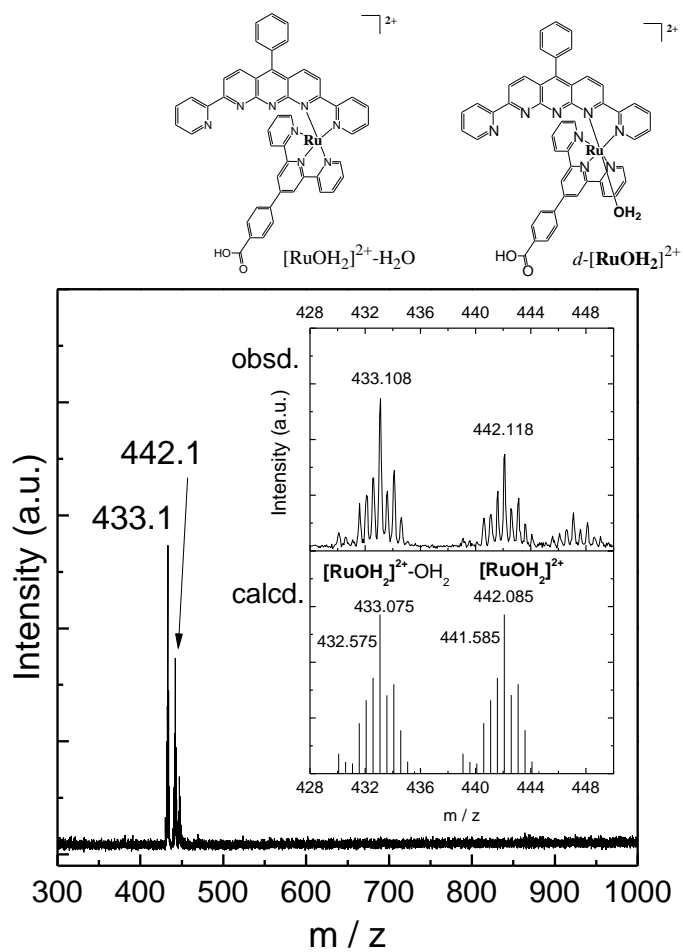


Fig. 2-24 ESI-MS spectrum of  $d\text{-[RuOH}_2\text{]}\text{(NO}_3\text{)}_2$  in 50% methanol / 50%  $\text{H}_2\text{O}$ .

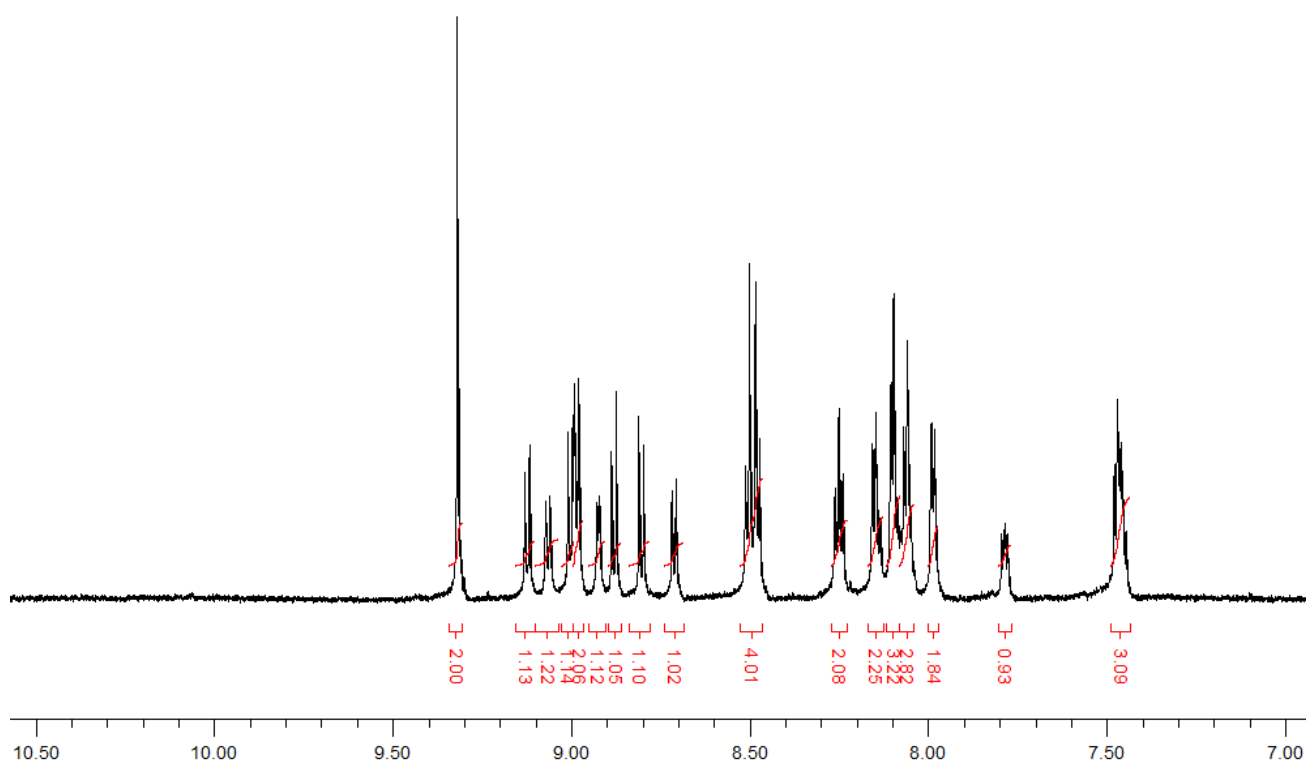


Fig. 2-25  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $p\text{-}[\text{Ru}(\text{Hcpt})\text{L}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  in 50%  $d\text{-acetone}$  and 50%  $\text{D}_2\text{O}$

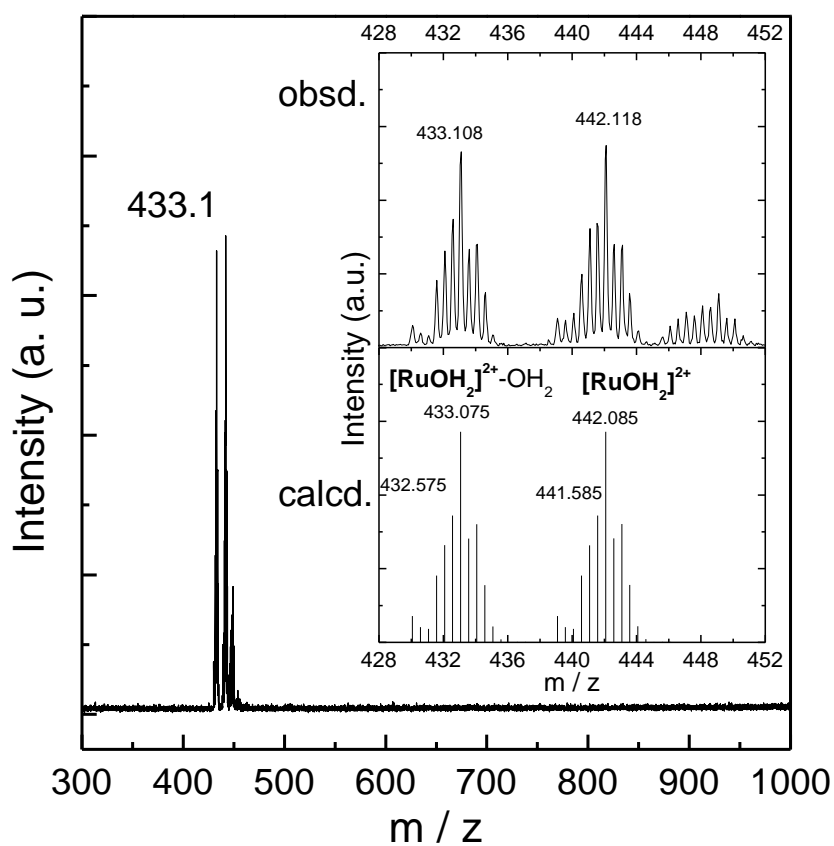


Fig. 2-26 ESI-MS spectrum of  $p\text{-}[\text{Ru}(\text{Hcpt})\text{L}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$

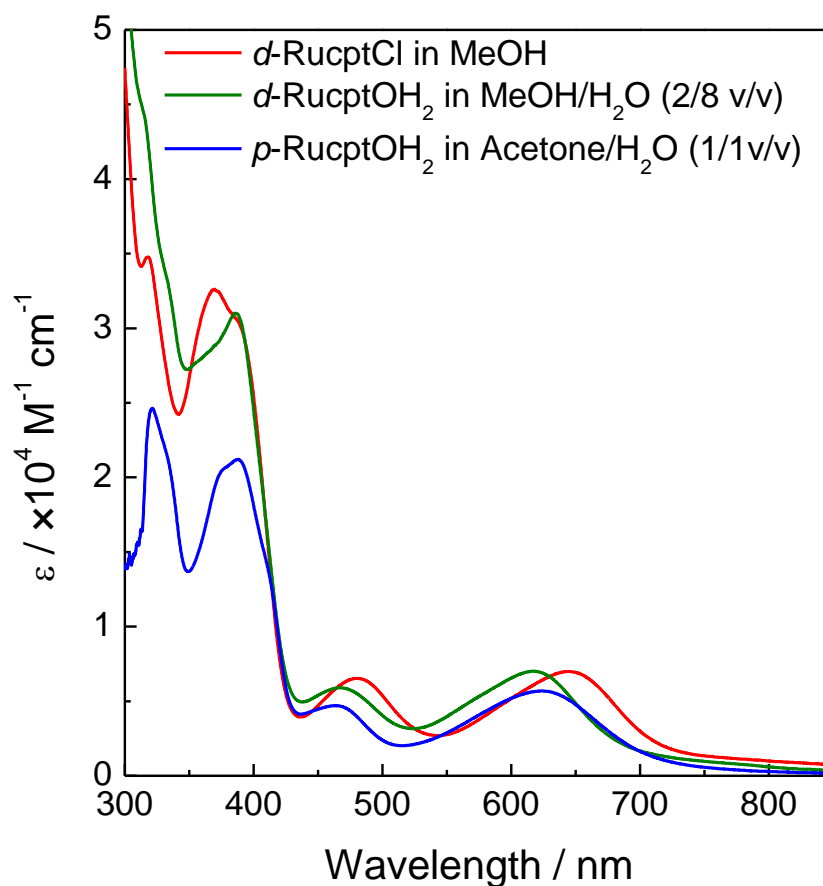


Fig 2-27 UV-vis. absorption spectra of Ru monomer.

Table 2-2 Molar extinction coefficient of Ru monomer

$\lambda / \text{nm}$ ( $\epsilon / 10^3$ $\text{mol L cm}^{-1}$ )	<i>d</i> -RuCl (MeOH)	<i>d</i> -RuOH <sub>2</sub> (MeOH/H <sub>2</sub> O:2/8)	<i>p</i> -RuOH <sub>2</sub> (Acetone/H <sub>2</sub> O: 1/1)
1	646 (6.5)	618 (7.0)	624 (5.7)
2	478 (5.7)	467 (6.0)	465 (4.7)
3	370 (32.6)	386 (31.0)	388 (21.2)
4	318 (34.8)	-	321 (24.6)

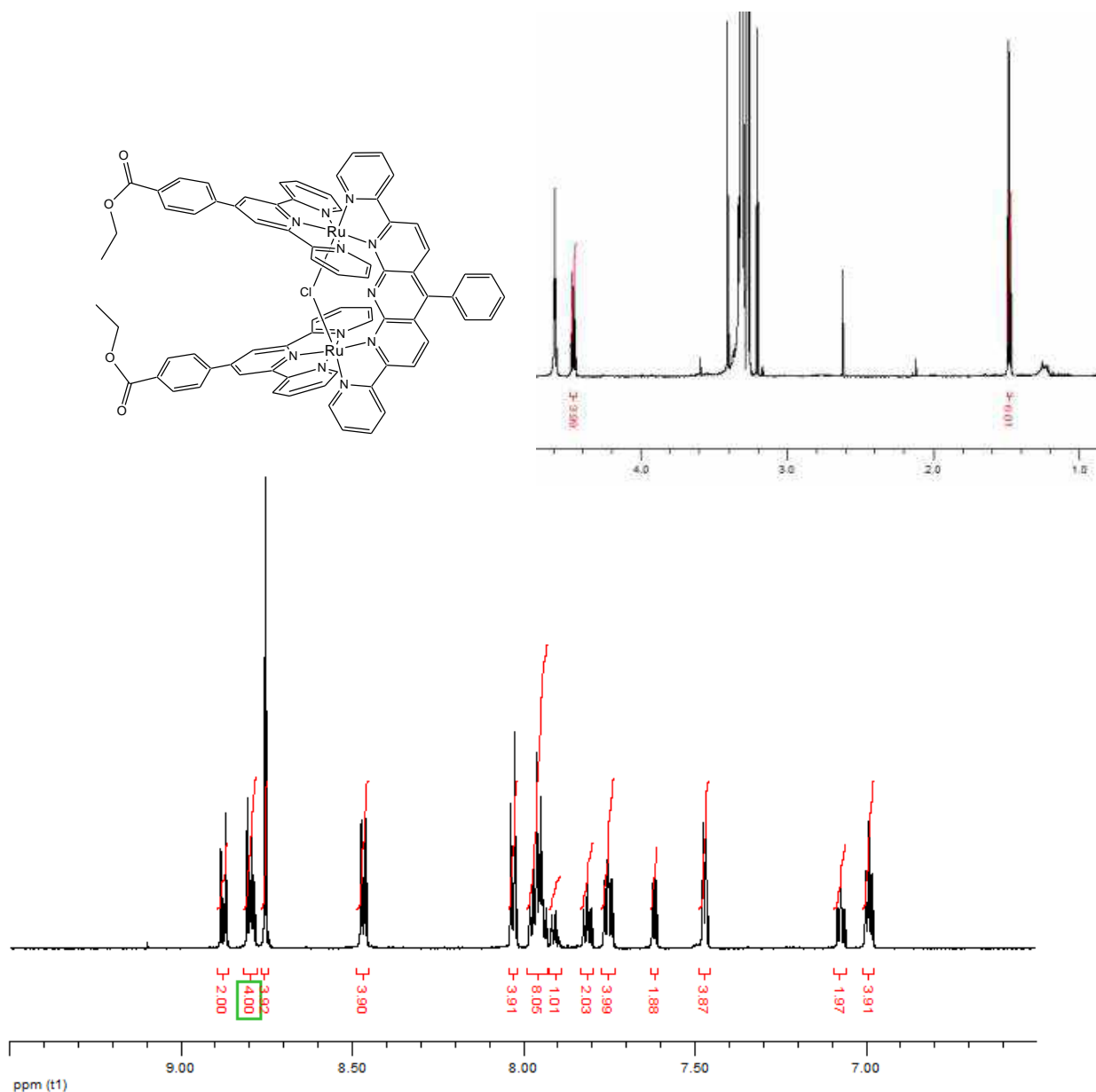


Fig.2-28 <sup>1</sup>H NMR spectrum of  $p,p$ -[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-ethyl-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>OD

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm 8.88 (d,  $J = 9.36$  Hz, 1H), 8.80 (dd,  $J = 8.52, 4.87$  Hz, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.47 (d,  $J = 7.95$  Hz, 1H), 8.04-8.02 (m, 1H), 7.99-7.93 (m, 1H), 7.91 (d,  $J = 7.32$  Hz, 1H), 7.83-7.80 (m, 1H), 7.77-7.74 (m, 1H), 7.62 (dd,  $J = 6.06, 0.72$  Hz, 1H), 7.47 (dd,  $J = 5.57, 0.78$  Hz, 1H), 7.10-7.06 (m, 1H), 7.01-6.98 (m, 1H), 4.46 (q,  $J = 7.30, 7.23, 7.23$  Hz, 1H), 1.48 (t,  $J = 7.22, 7.22$  Hz, 1H)

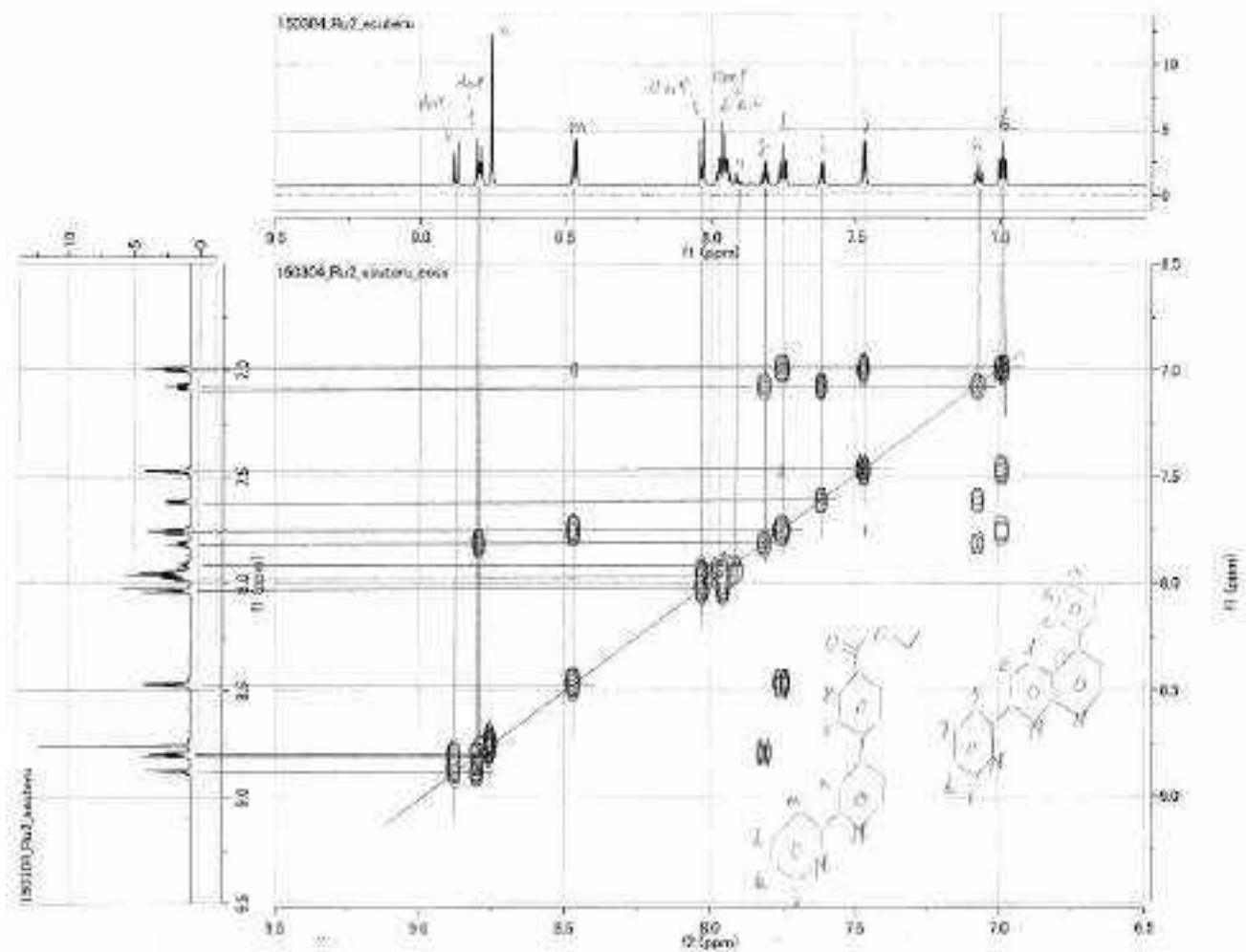


Fig.2-29 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY of *p,p'*[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-ethoxycarbonylphenyl)-tpy)<sub>2</sub>L](μ-Cl)Cl<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>OD

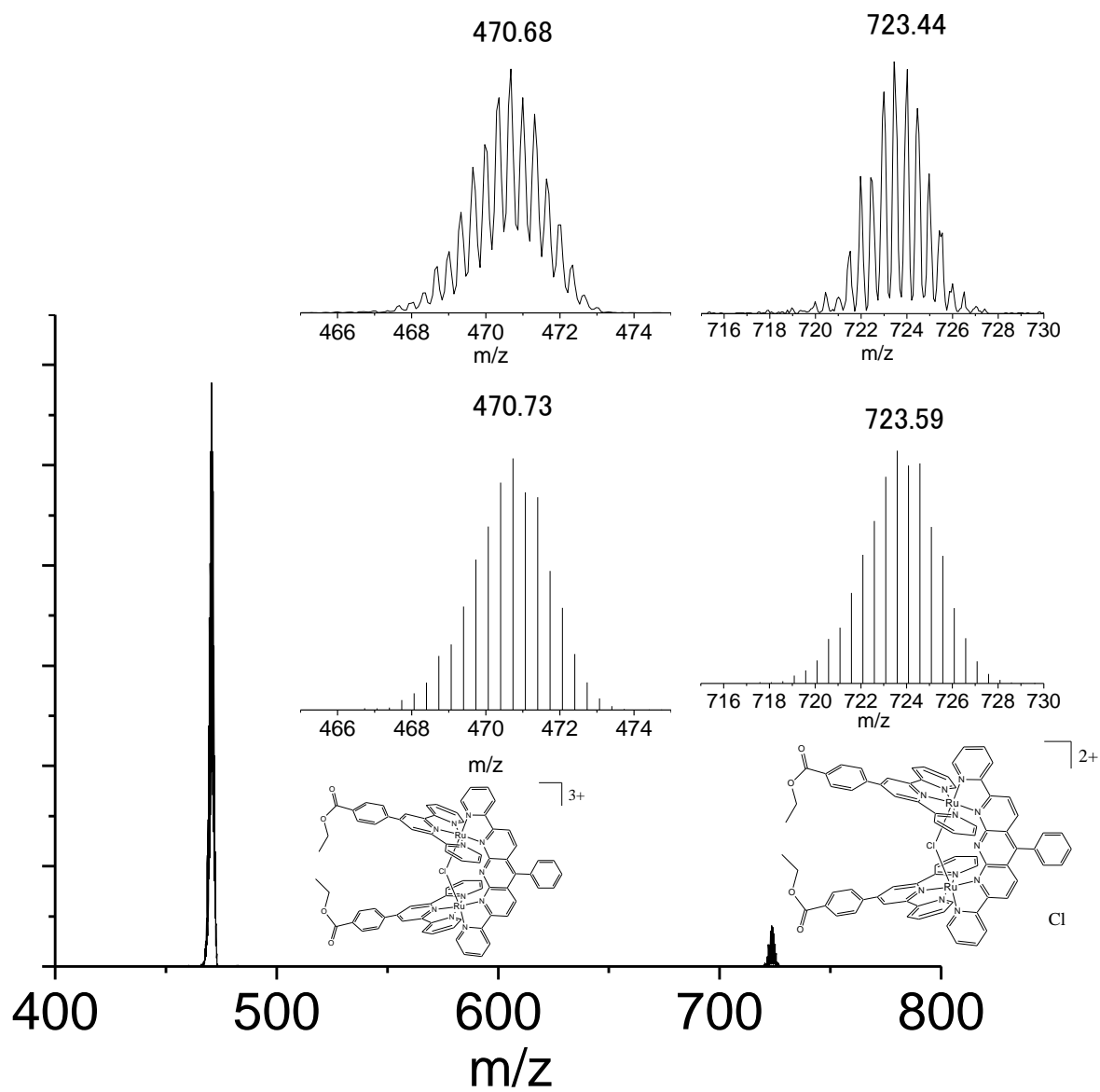


Fig.2-30 ESI-MS of  $p,p$ -[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-ethoxycarbonylphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH



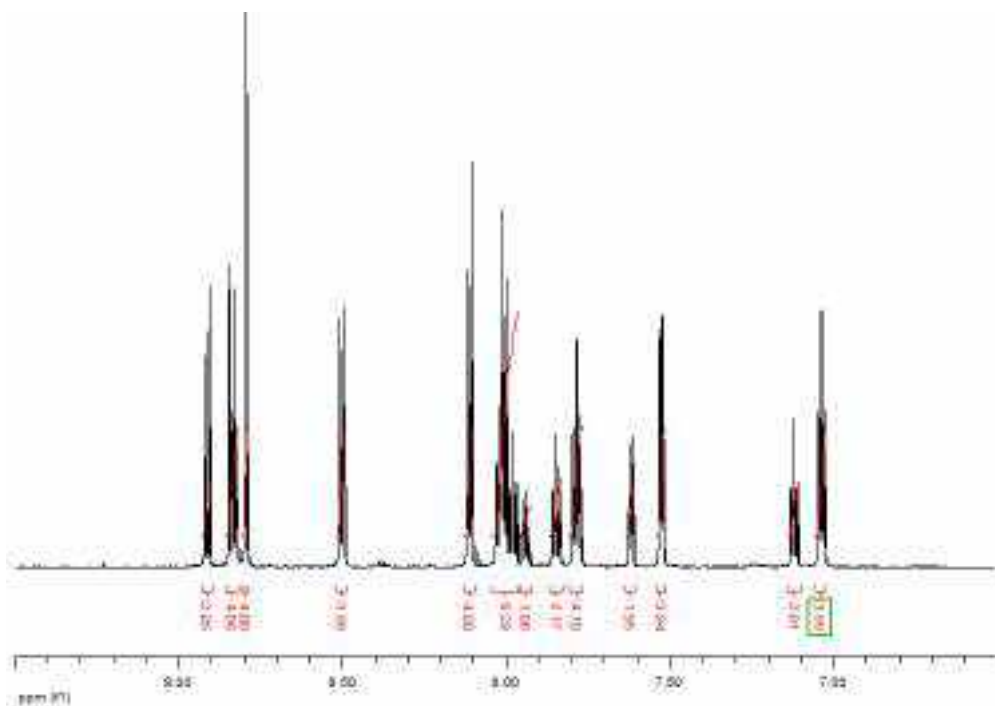


Fig.2-31 <sup>1</sup>H NMR spectrum of *p,p'*-[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>L](μ-Cl)Cl<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>OD

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm 8.91 (d, 2H, H<sub>d</sub> or H<sub>e</sub>), 8.86-8.82 (m, 4H, H<sub>d</sub> or H<sub>e</sub> and H<sub>f</sub>), 8.79 (s, 4H, H<sub>n</sub>), 8.50 (d, 4H, H<sub>m</sub>), 8.13-8.10 (d, 4H, H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 8.04-7.96 (m, 6H, H<sub>c</sub> and H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 7.94-7.90 (m, 3H, H<sub>b</sub> and H<sub>a</sub>), 7.85 (t, 2H, H<sub>g</sub>), 7.78 (dt, *J* = 7.97, 7.96, 1.45 Hz, 4H, H<sub>i</sub>), 7.62 (dd, 2H, H<sub>i</sub>), 7.53 (dd, 4H, H<sub>j</sub>), 7.12 (t, 2H, H<sub>h</sub>), 7.04 (t, 4H, H<sub>k</sub>)

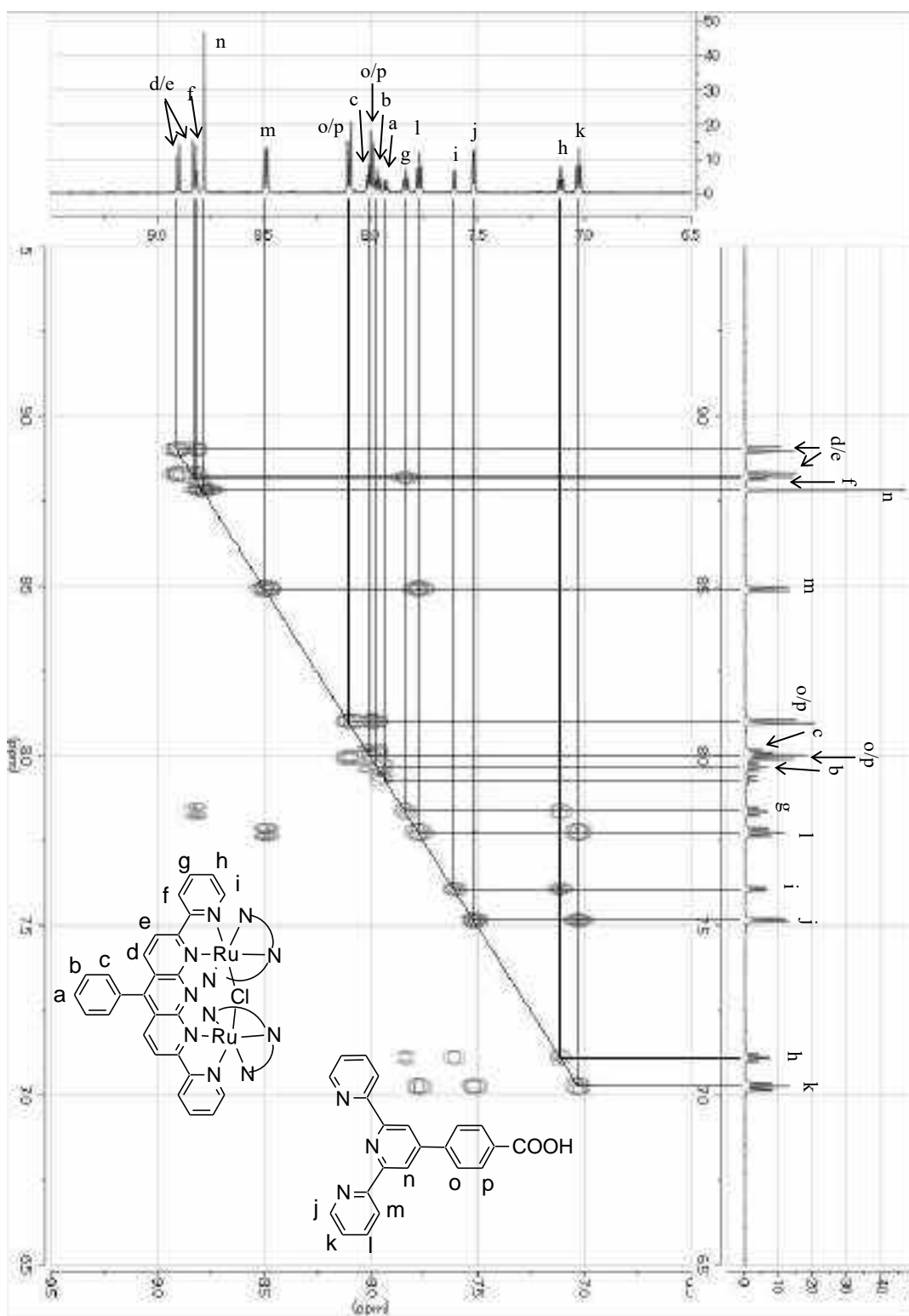


Fig.2-32 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY of *p,p*-[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>OD

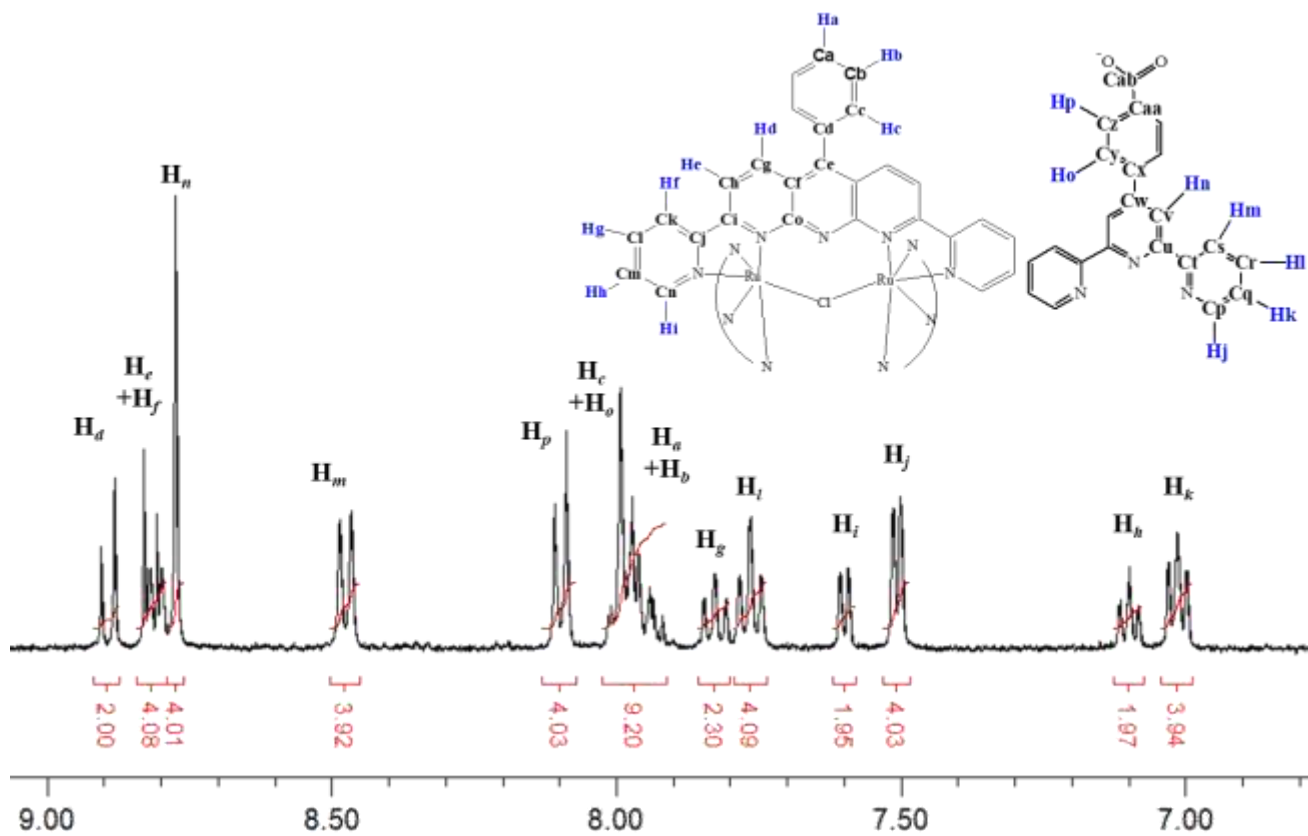


Fig.2-33 <sup>1</sup>H NMR spectrum of [Ru<sub>2</sub>Hcpty)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>CN.

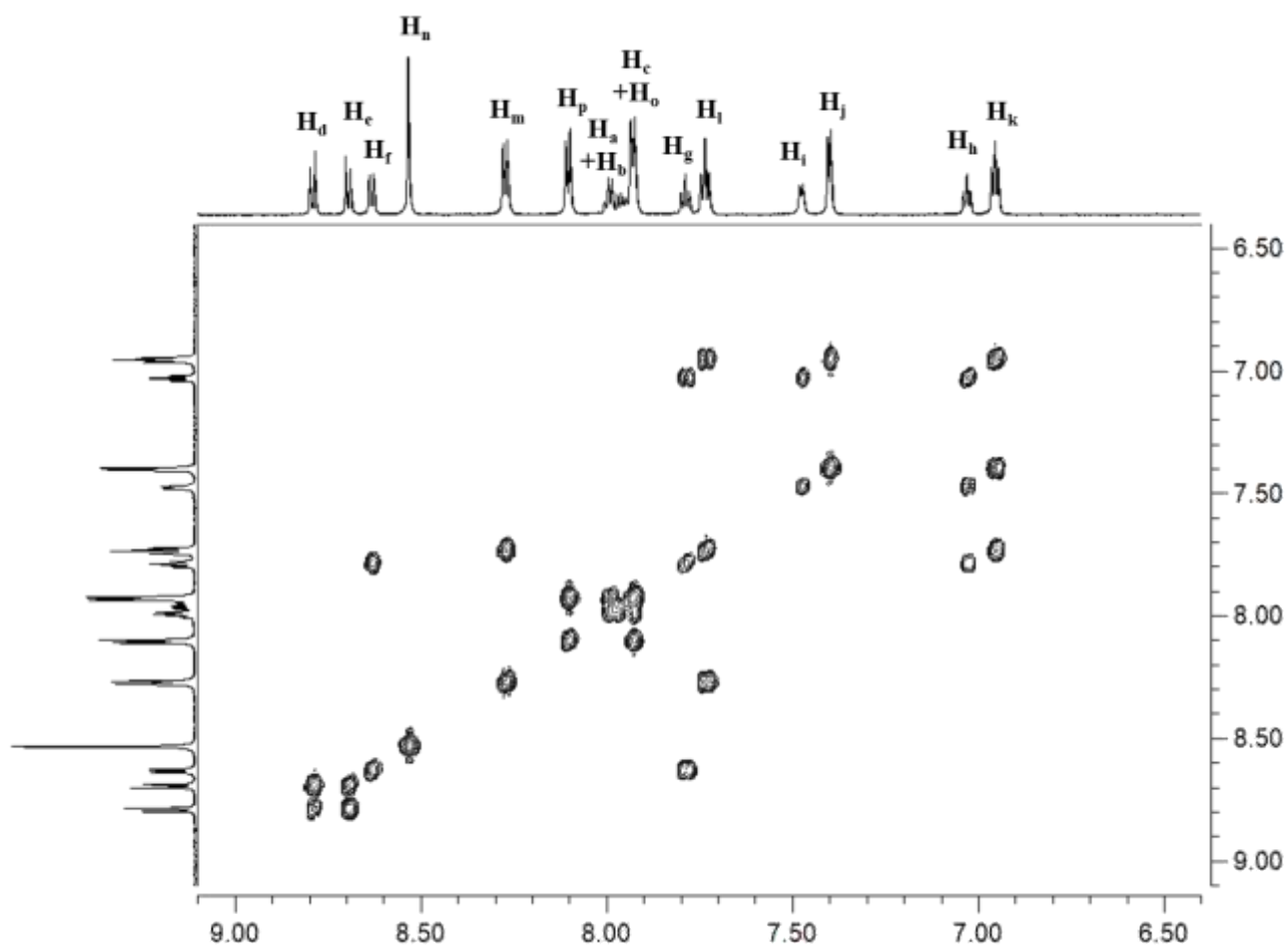


Fig.2-34  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY of  $[\text{Ru}_2\text{Hcptpy})_2\text{L})(\mu\text{-Cl})](\text{PF}_6)_3$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

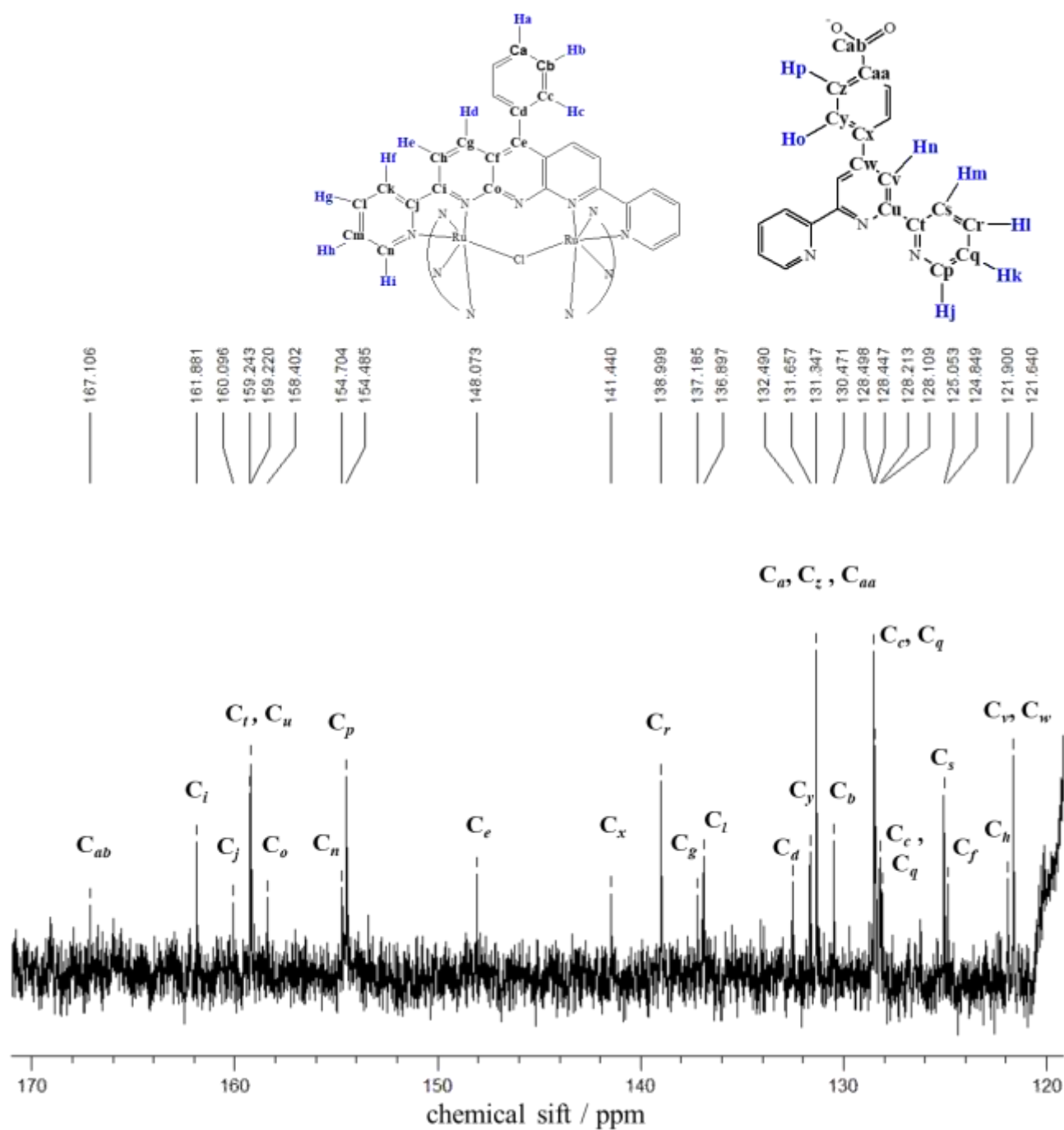


Fig.2-35  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $[\text{Ru}_2\text{Hcptpy})_2(\text{L})(\mu\text{-Cl})](\text{PF}_6)_3$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

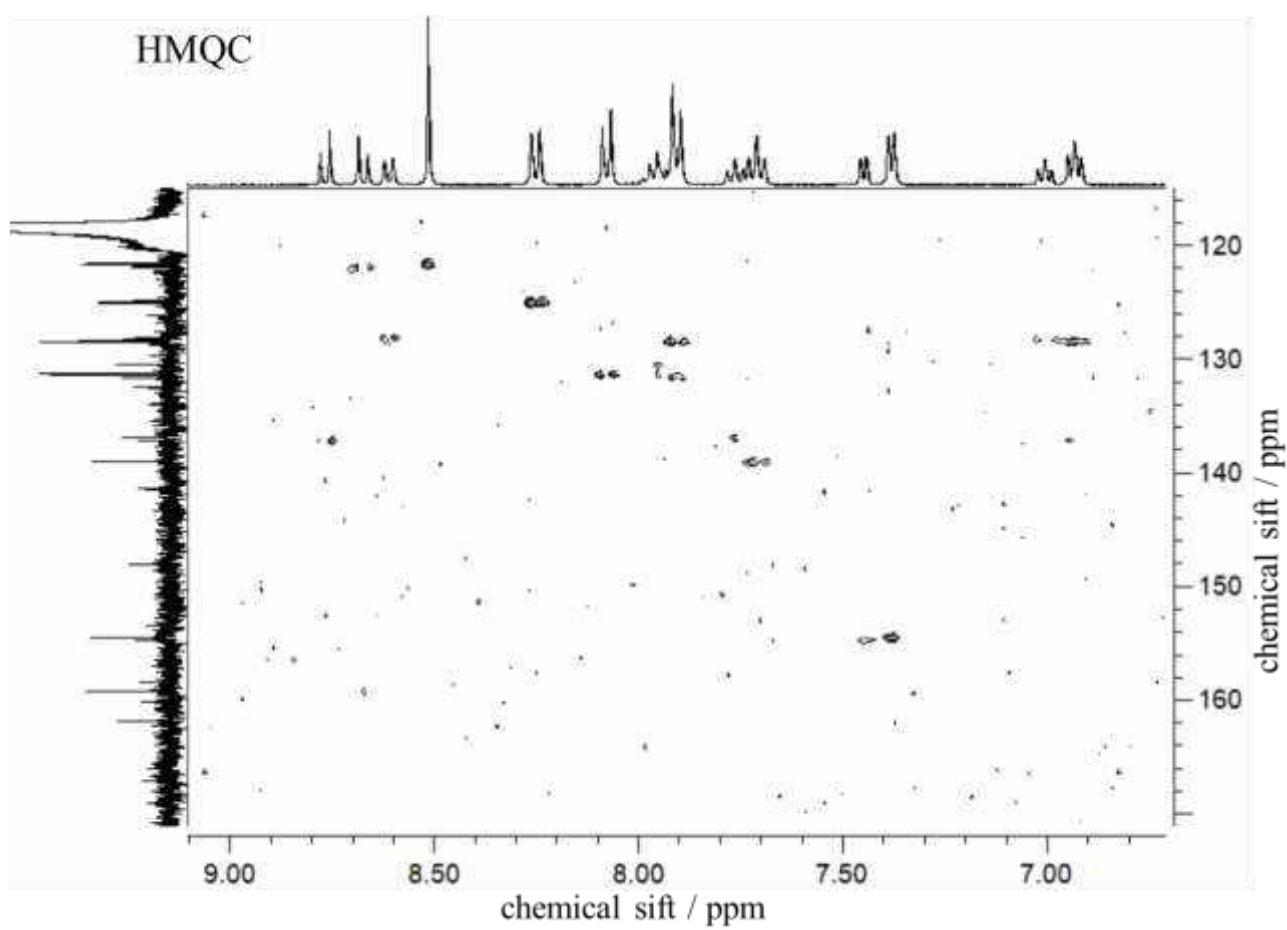


Fig.2-36  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC of  $[\text{Ru}_2\text{Hcpty})_2(\mu\text{-Cl})](\text{PF}_6)_3$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

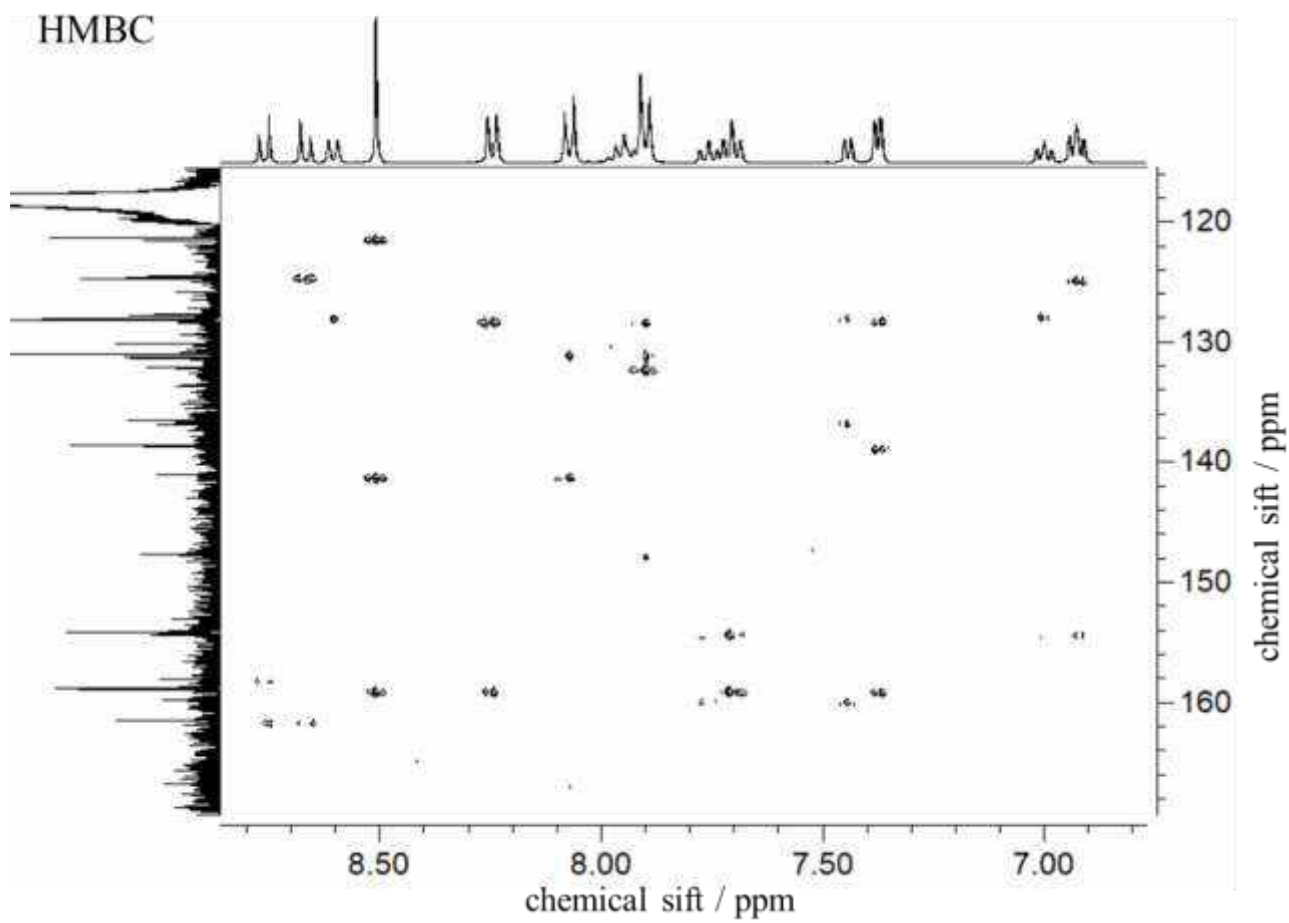


Fig.2-37 <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC of [Ru<sub>2</sub>Hepty)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> in CD<sub>3</sub>CN

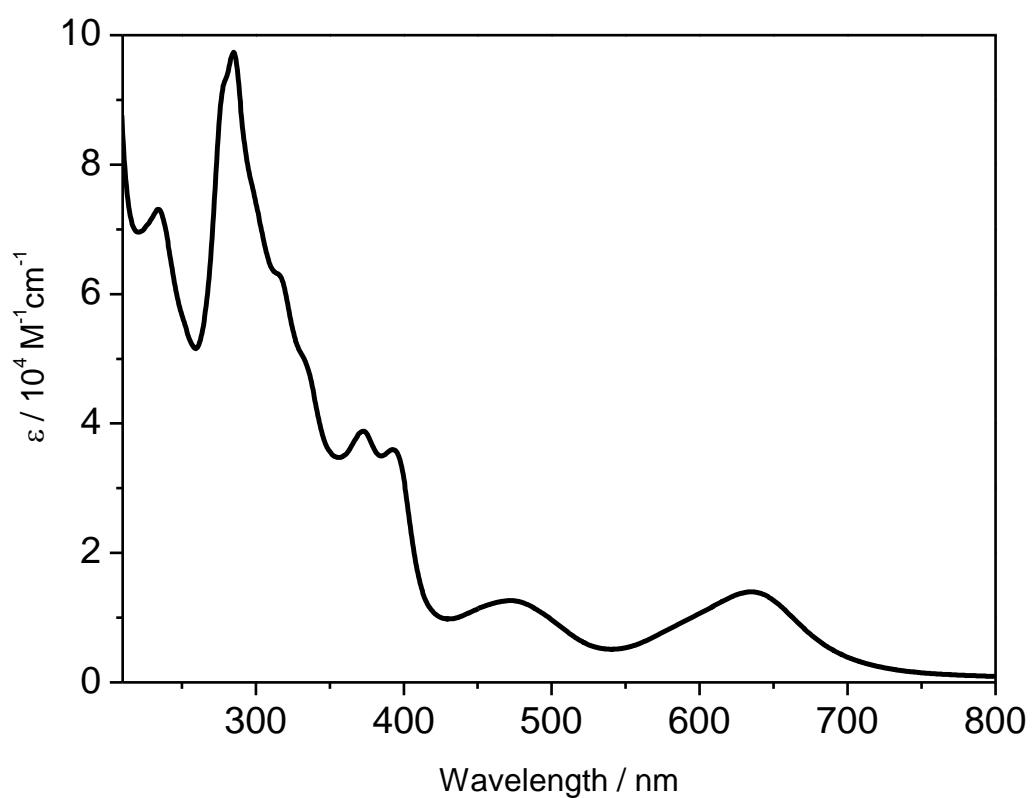


Fig.2-38 UV-visible absorption spectrum of  $p,p'$ -[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> in MeOH

Table.2-3 molar absorptance coefficient of  $p,p'$ -[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> in MeOH

complex	$\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Ru <sub>2</sub> (car)-Cl	472 (12600), 635 (14000)
Ru <sub>2</sub> -Cl	467 (10200), 630 (10500)



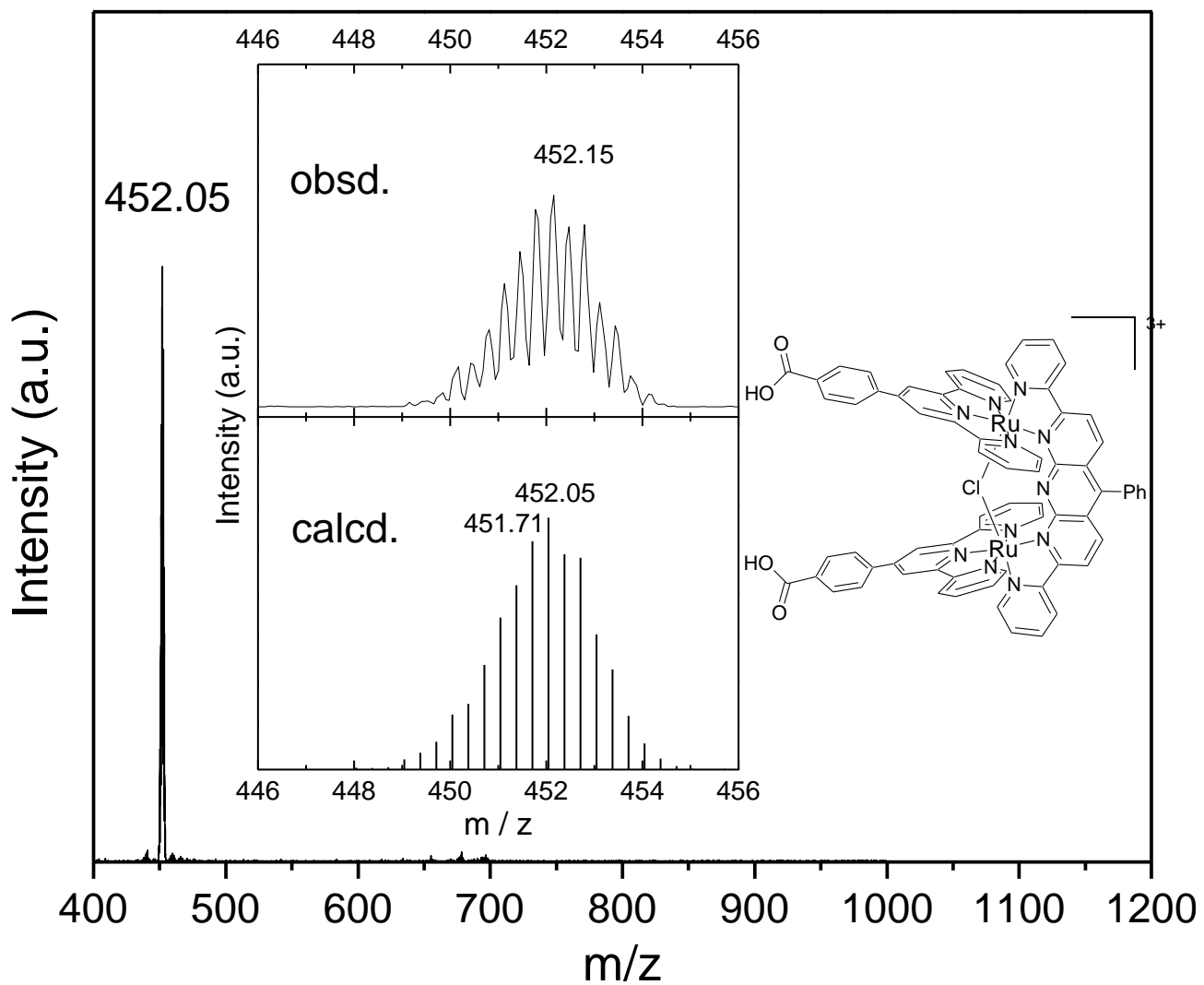


Fig.2-39 ESI-MS of  $p,p$ -[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> in MeOH

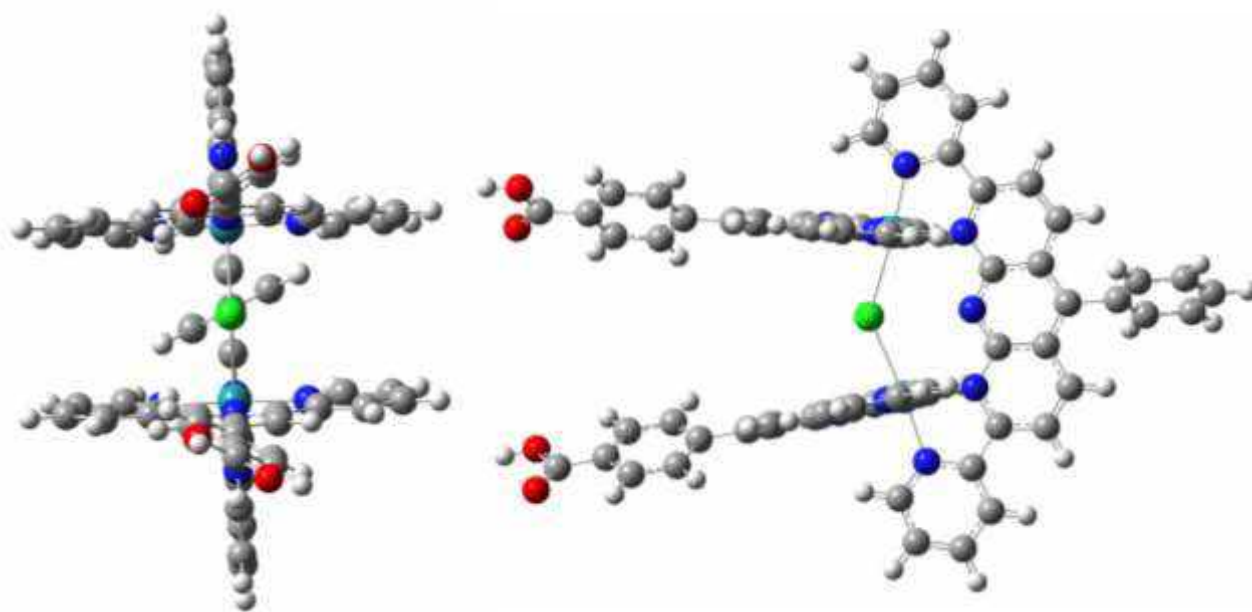


Fig.2-40 DFT optimized structure of  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})]^{3+}$  in methanol.

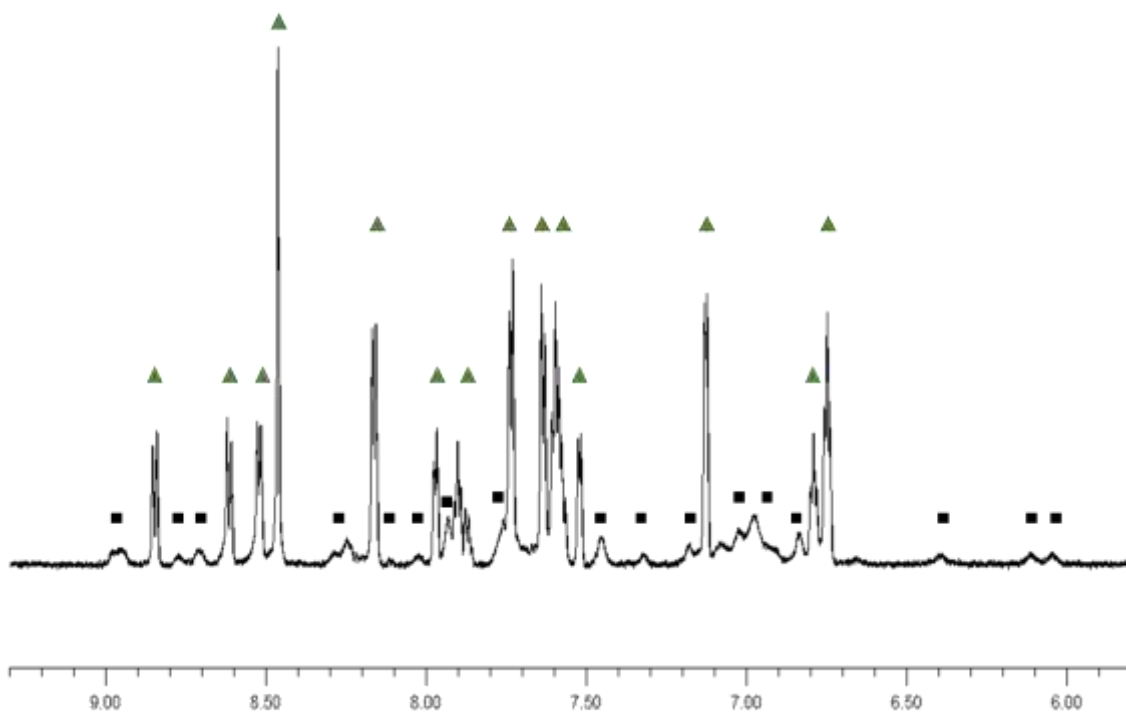


Fig.2-41  $^1\text{H}$  NMR spectrum of of *proximal,proximal*- $[\text{Ru}_2(\text{cptpy})_2\text{L}(\mu\text{-OH})]^+$  ( $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})]^+$ ) (green triangles) in a 0.1 M bicarbonate buffer  $\text{D}_2\text{O}$  solution (pD 10.5). The resonances marked by black squares are due to *proximal,proximal*- $[\text{Ru}_2(\text{cptpy})_2\text{L}(\mu\text{-Cl})]^+$ .

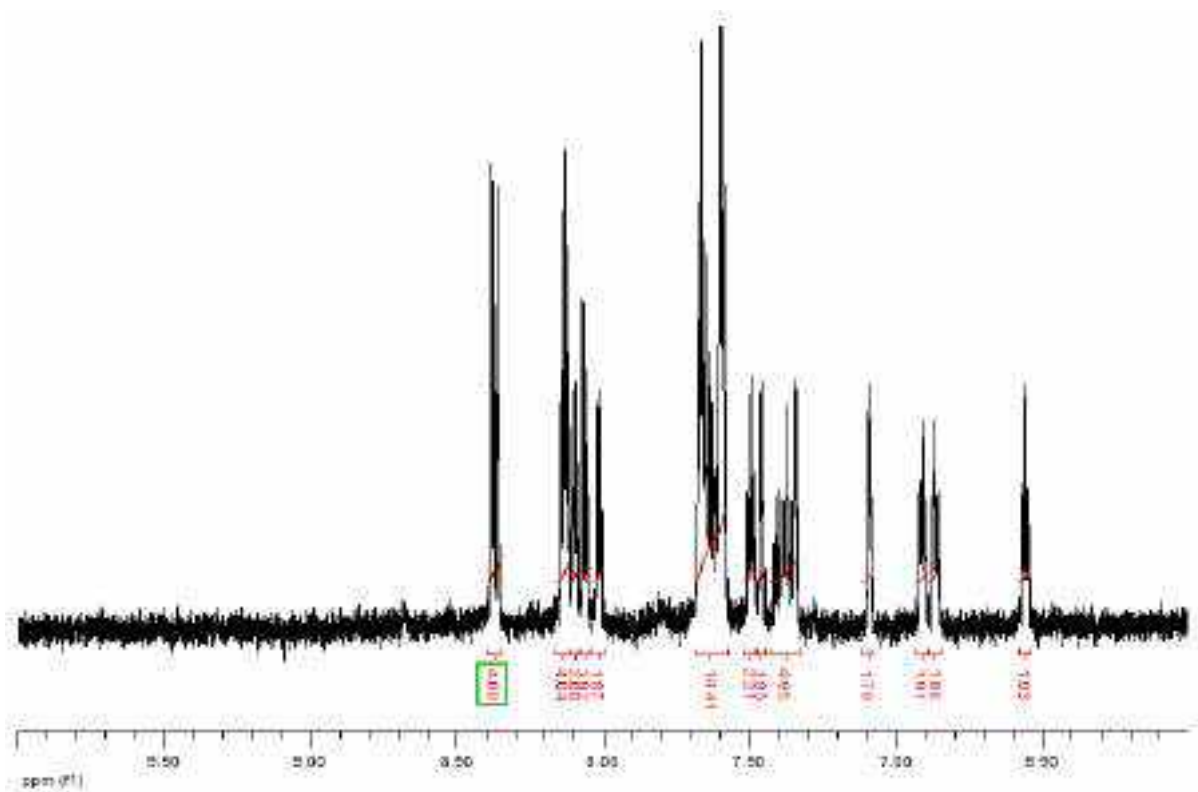


Fig.2-42 <sup>1</sup>H NMR spectrum of *p,p'*[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>(L)(OH)(OH<sub>2</sub>)] in phosphate buffer solution (pD 7.0)

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, *Phosphate buffer solution (pD7.0)*)  $\delta$  ppm 8.57-8.49 (d, 4H, H<sub>n</sub> or H<sub>n'</sub>), 8.31-8.26 (m, 4H, H<sub>m</sub> and H<sub>d</sub> or H<sub>e</sub>), 8.26-8.24 (d, 2H, H<sub>m'</sub>), 8.23-8.20 (d, 2H, H<sub>d</sub> or H<sub>e</sub>), 8.19-8.15 (d, 2H, H<sub>f</sub>), 7.84-7.72 (m, 13H, 左から H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>i</sub>, H<sub>i'</sub>, H<sub>o</sub> or H<sub>p</sub>), 7.67-7.63 (t, 2H, H<sub>b</sub>), 7.62-7.60 (d, 2H, H<sub>j</sub>), 7.58-7.54 (t, 1H, H<sub>a</sub>), 7.54-7.51 (t, 2H, H<sub>g</sub>), 7.51-7.48 (d, 1H, H<sub>j</sub>), 7.26-7.23 (d, 2H, H<sub>i</sub>), 7.08-7.04 (t, 2H, H<sub>k</sub>), 7.04-7.00 (t, 2H, H<sub>k'</sub>), 6.73-6.69 (t, 2H, H<sub>h</sub>).

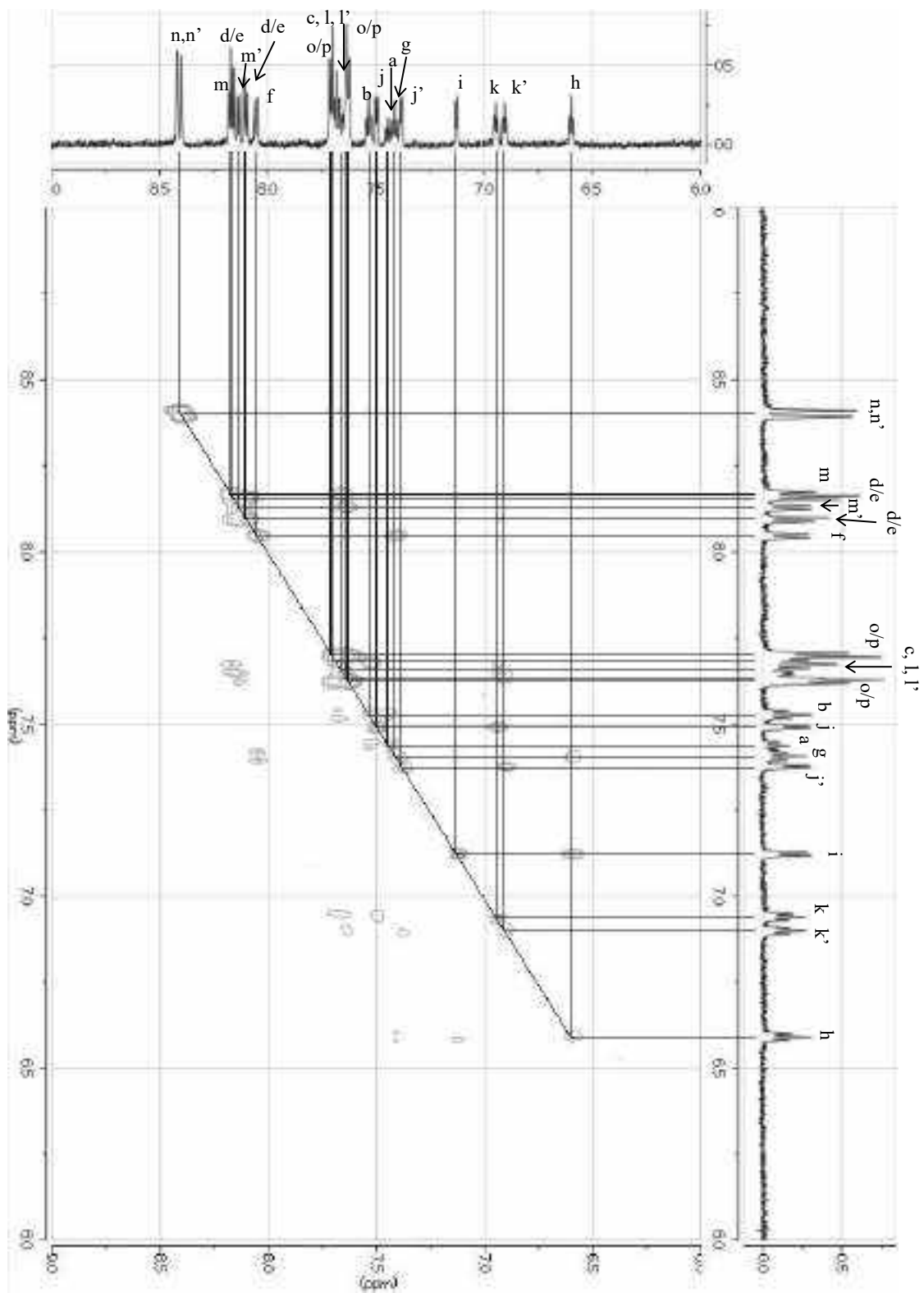


Fig.2-43  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY of  $p,p$ - $[\text{Ru}_2(4'-(4\text{-carboxyphenyl})\text{-tpy})_2\text{L}](\text{OH})(\text{OH}_2)$  in phosphate buffer solution (pD 7.0)

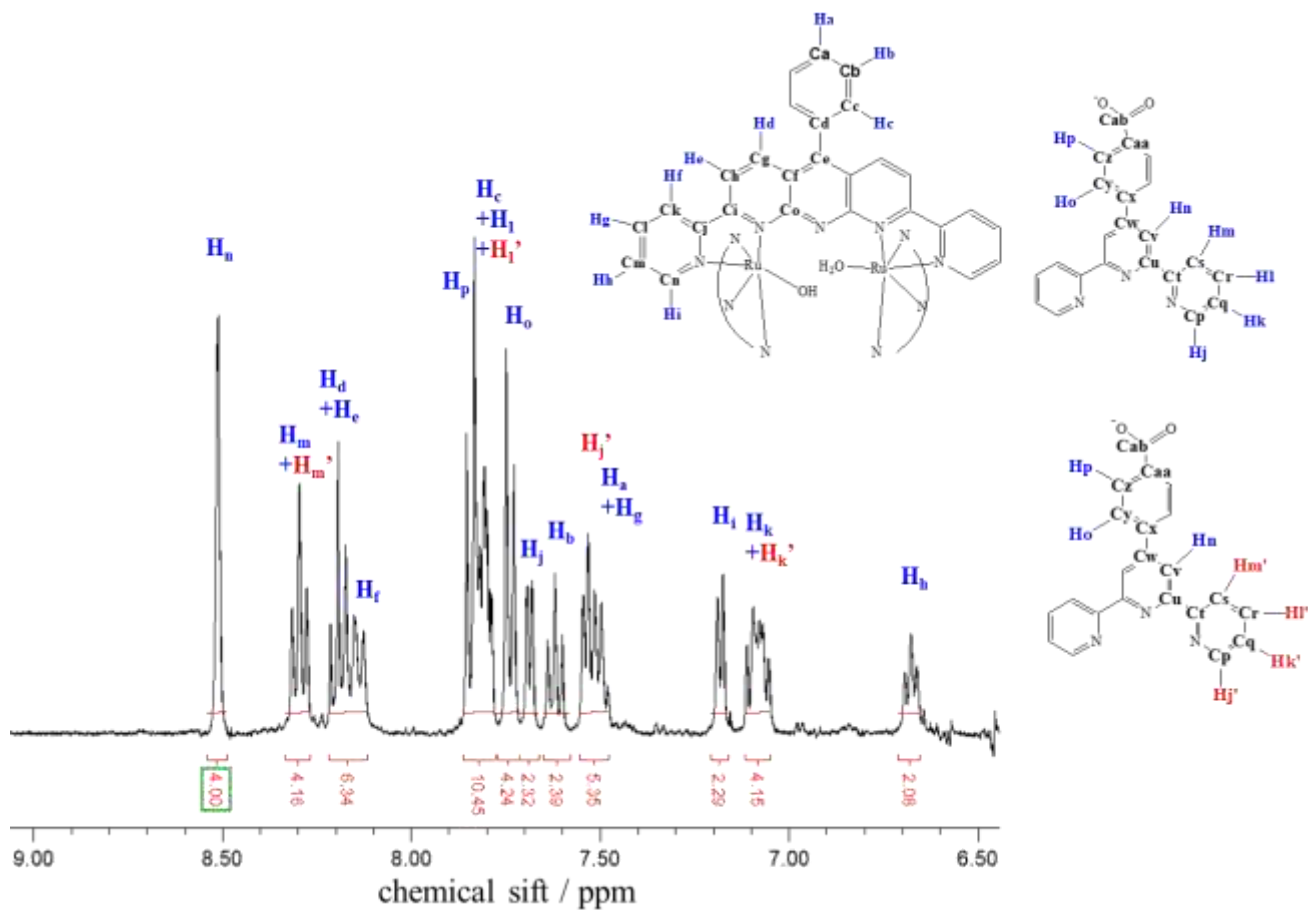


Fig.2-44 <sup>1</sup>H NMR spectrum of [Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> in a bicarbonate buffer D<sub>2</sub>O solution at pD 10.5. The spectrum was taken from the [Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> solution dissolved in 0.1 M bicarbonate buffer (1.5 mL, pH 10.7)

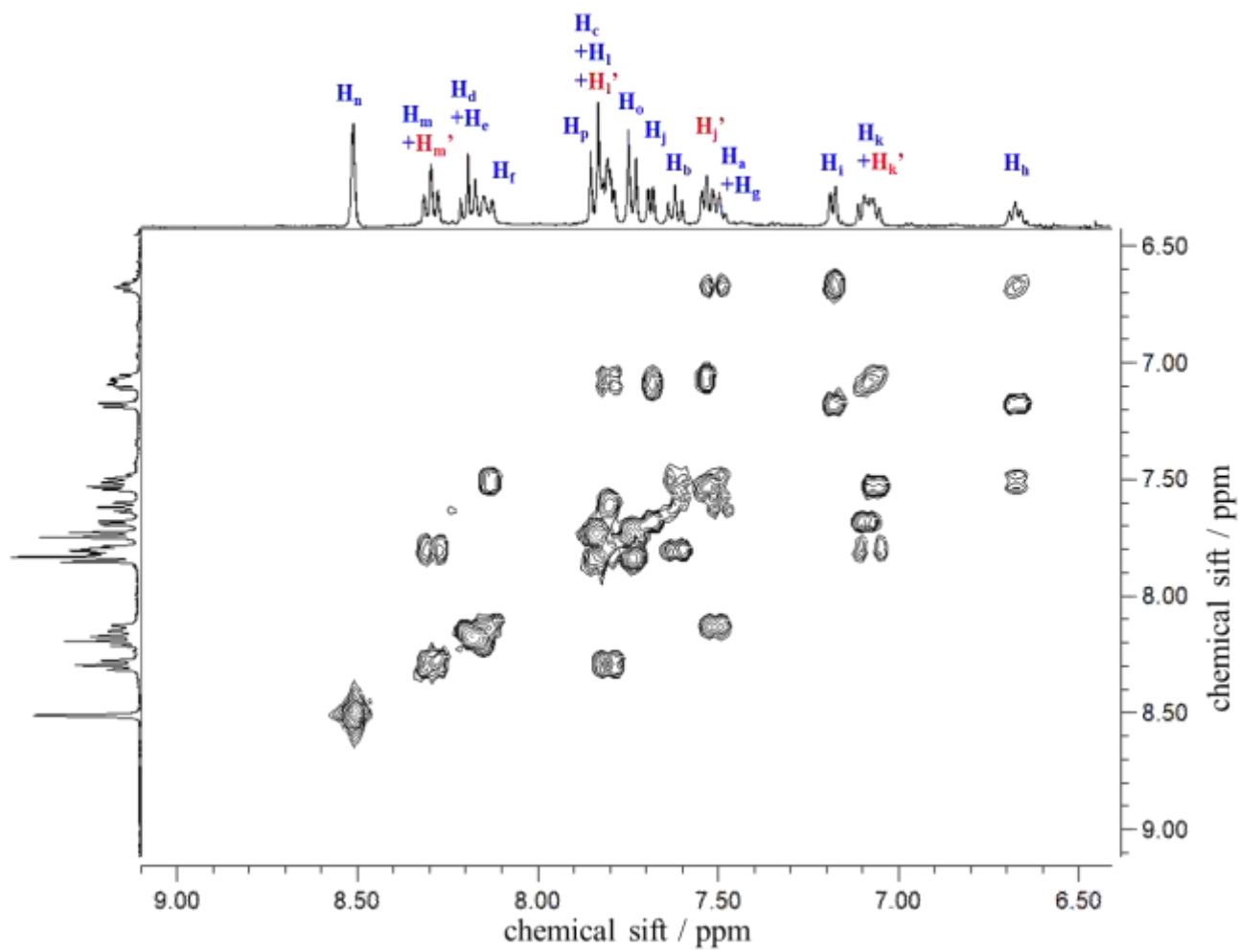


Fig.2-45  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  in a bicarbonate buffer solution at pH 10.5.

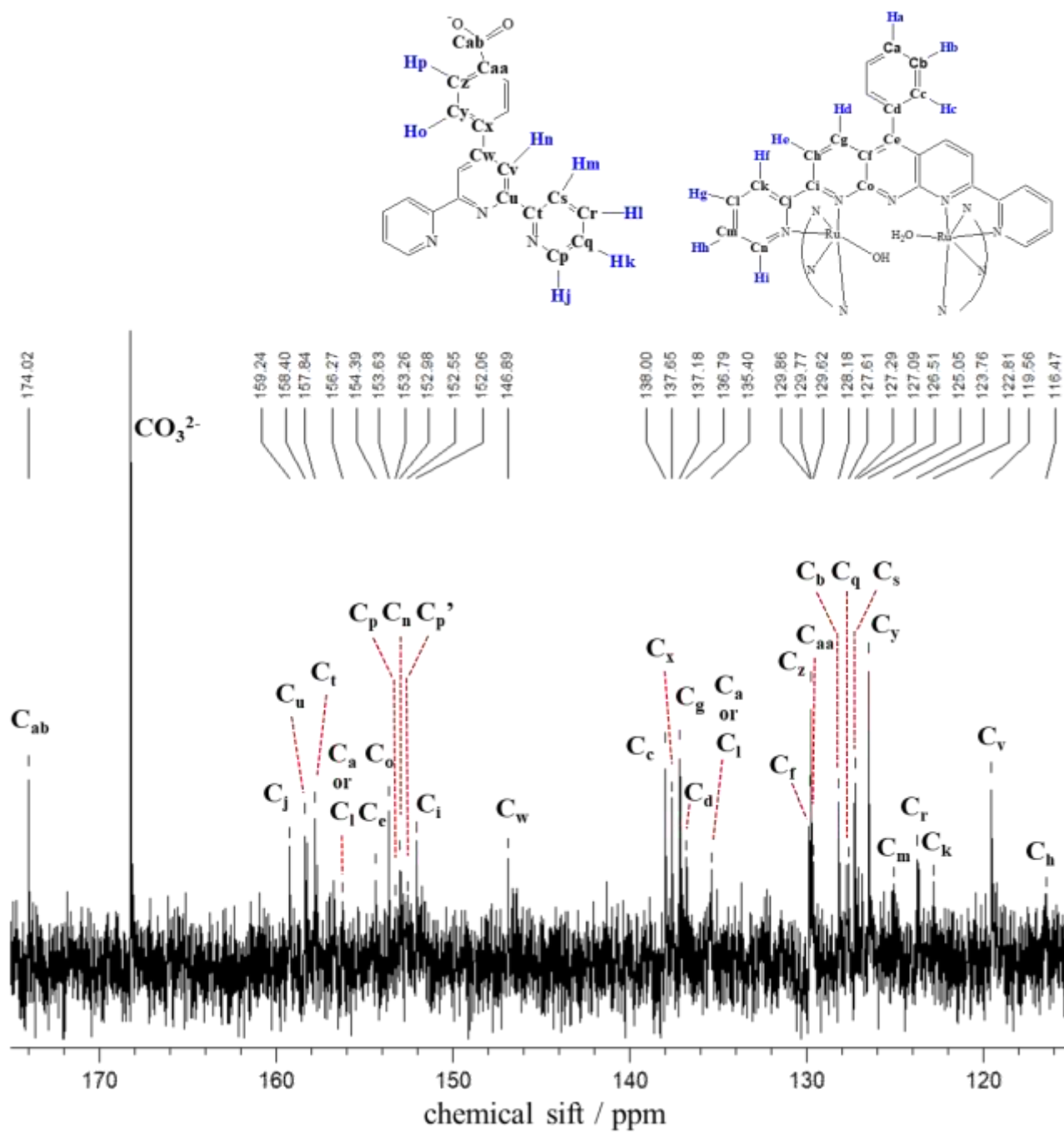


Fig.2-46  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  in a bicarbonate buffer solution at pH 10.5.



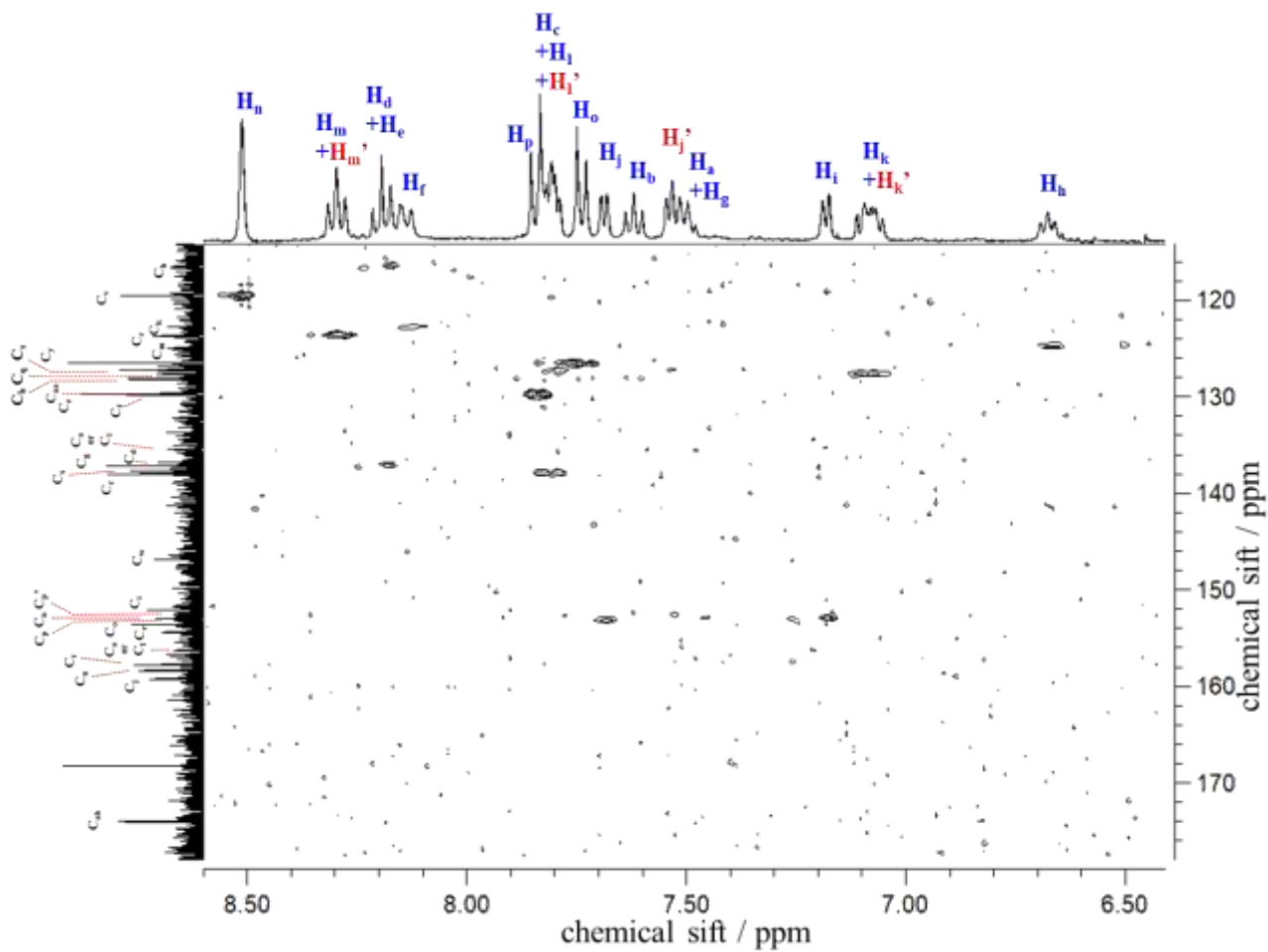


Fig.2-47  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  in a bicarbonate buffer solution at pH 10.5.

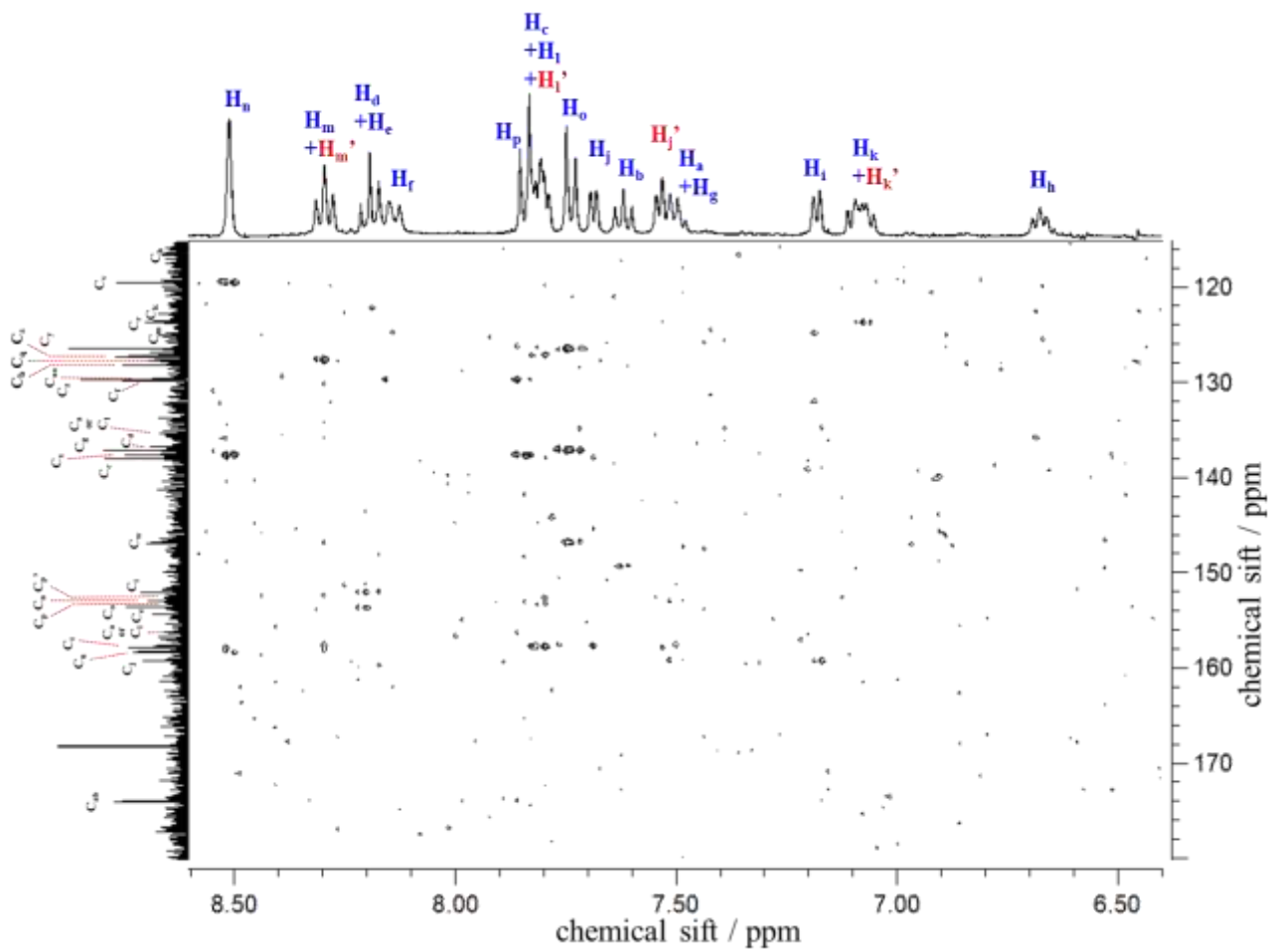


Fig.2-48  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  in a bicarbonate buffer solution at pD 10.5.

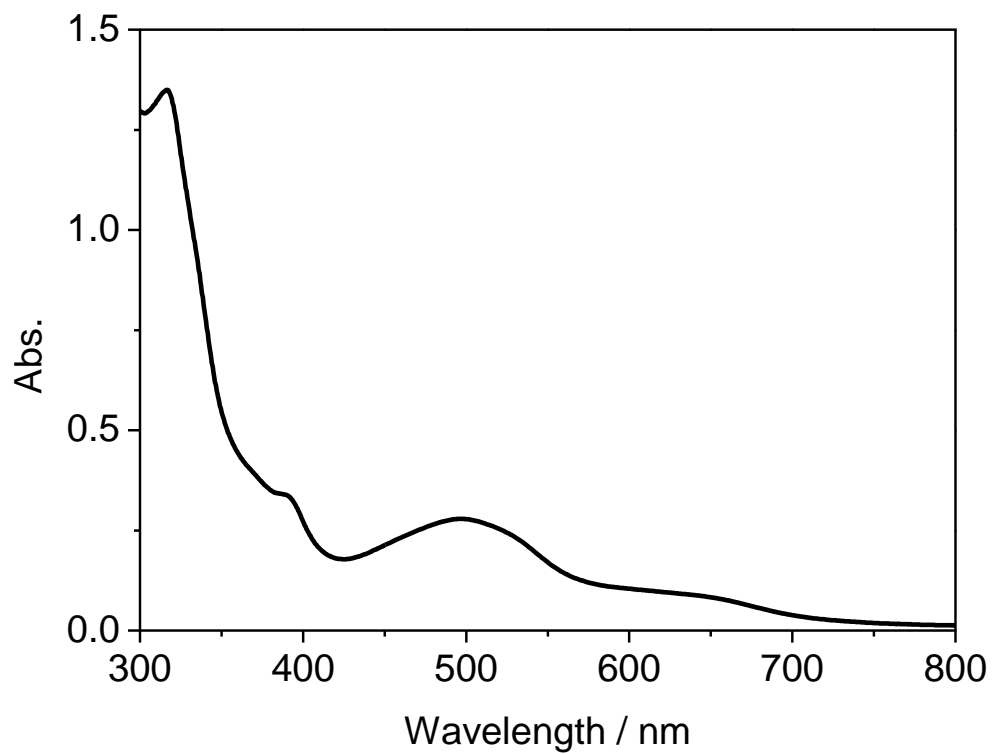


Fig.2-49 UV-visible absorption spectrum of  $p,p'$ -[Ru<sub>2</sub>(4'-(4-carboxyphenyl)-tpy)<sub>2</sub>L](OH)(OH<sub>2</sub>)] in phosphate buffer solution (pH 10.5)

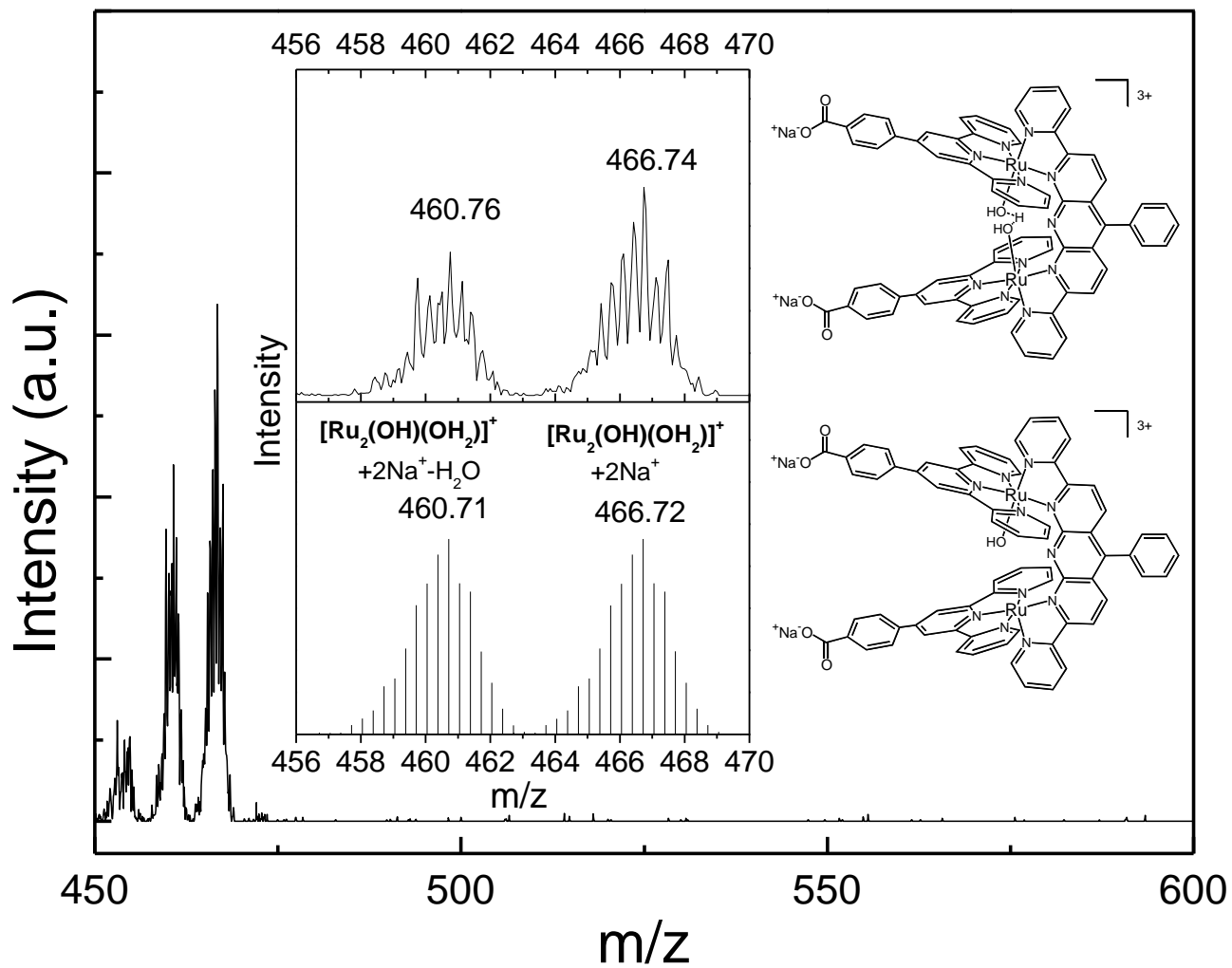


Fig.2-50 ESI-MS spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  in a phosphate buffer solution at pH10.5.

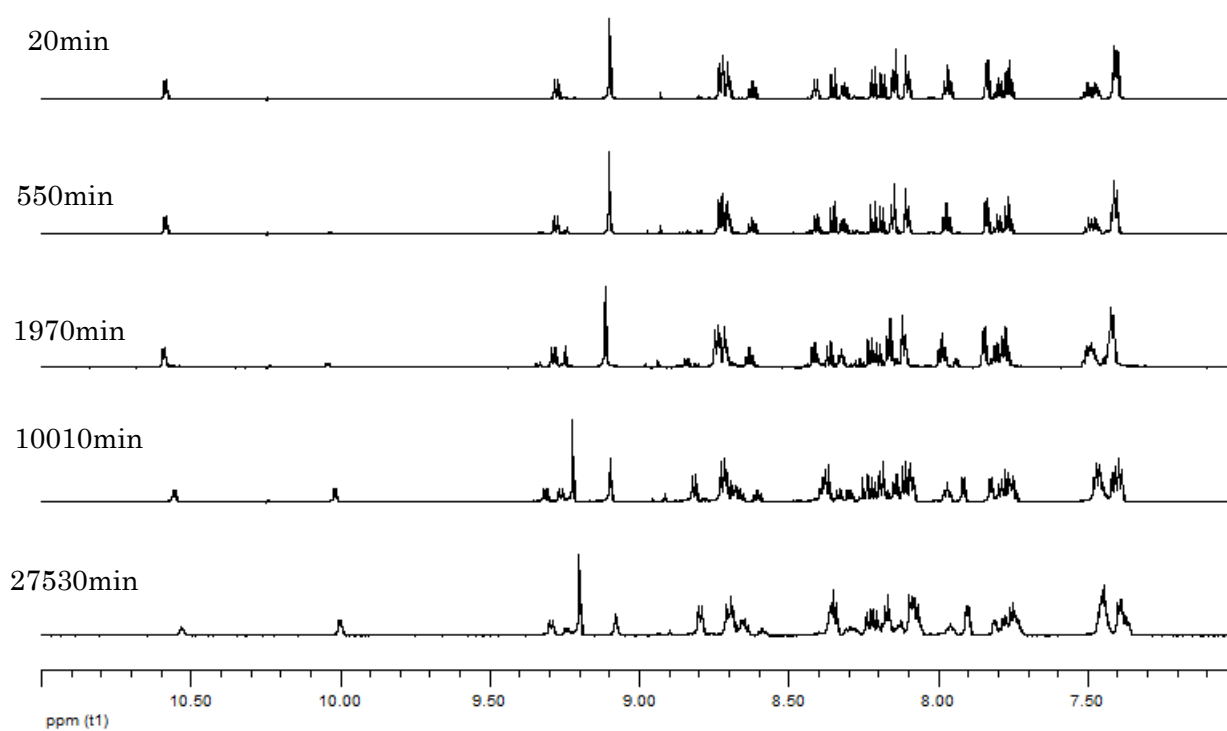


Fig.2-51  $^1\text{H}$  NMR change during an aquation reaction of *distal*- $[\text{Ru}(\text{cpt})\text{Cl}]$  to give *distal*- $[\text{Ru}(\text{cpt})\text{OH}_2]$  in  $\text{D}_2\text{O}/\text{d}_6\text{-acetone} = 4:3$

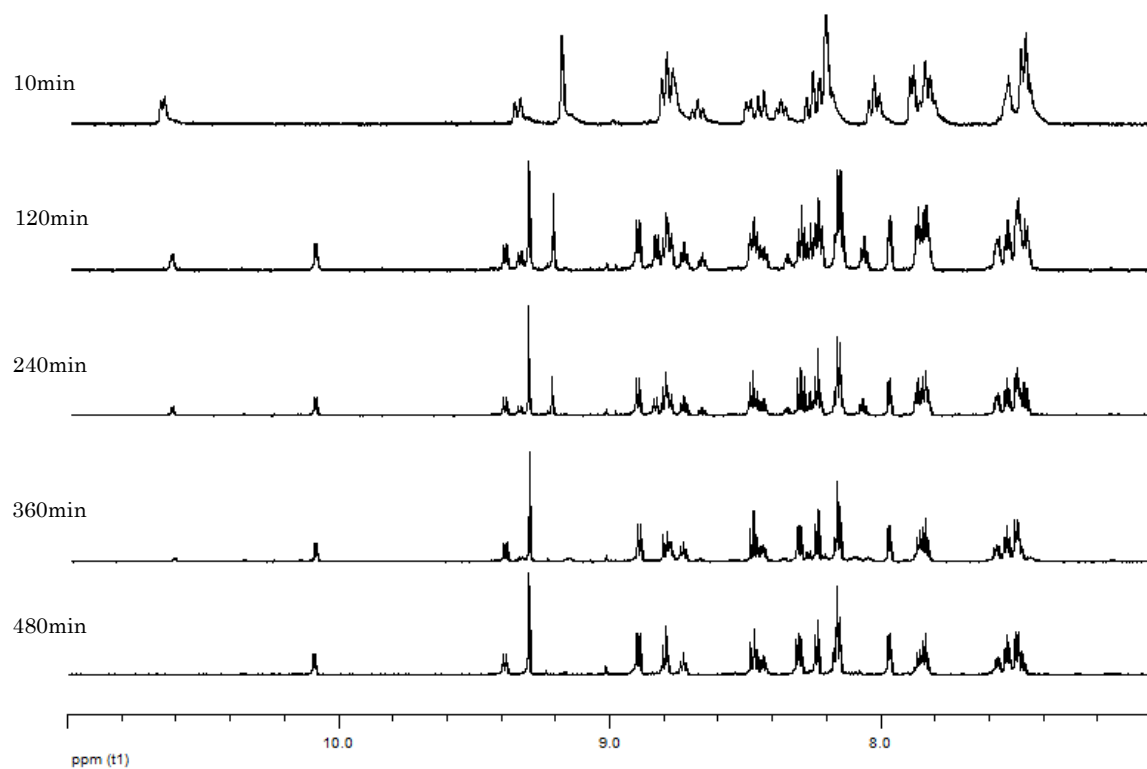


Fig.2-52 <sup>1</sup>H NMR spectral change during an aquation reaction of *d*-**RuCl** to give *d*-**RuOH<sub>2</sub>** in D<sub>2</sub>O/*d*<sub>6</sub>-acetone (1:1 v/v) with 2 equivalents of AgNO<sub>3</sub>.

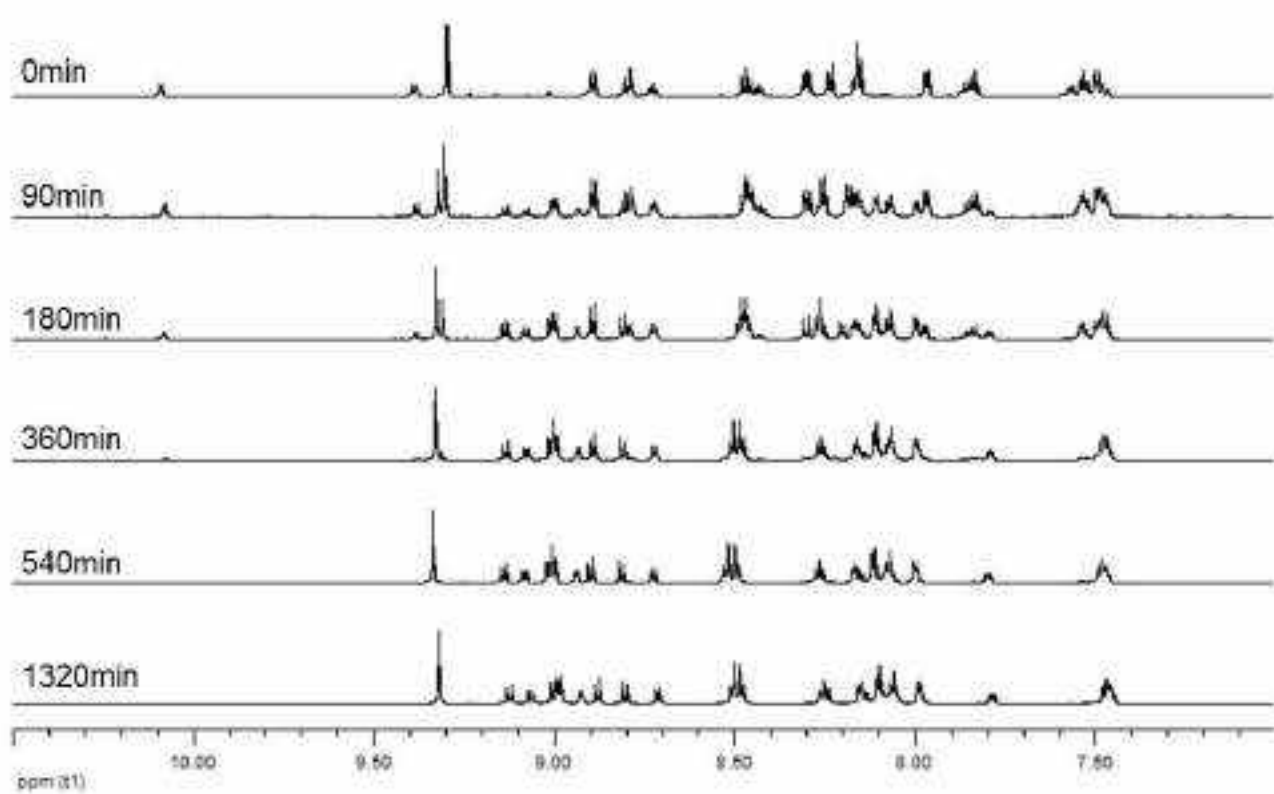


Fig2-53 <sup>1</sup>H NMR change of *d*-RuOH<sub>2</sub> to *p*-RuOH<sub>2</sub> in D<sub>2</sub>O/*d*<sub>6</sub>-acetone (1:1 v/v) with visible light irradiation (> 420 nm) using a 500 W xenon lamp.

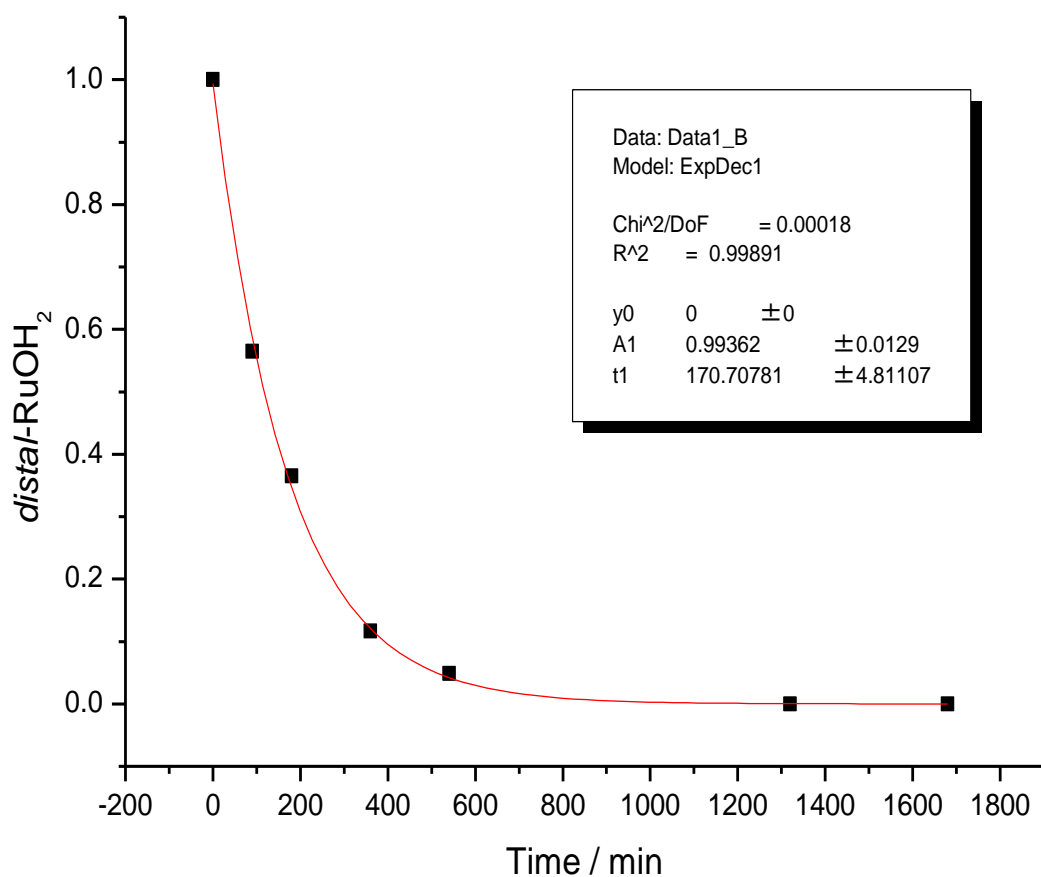


Fig.2-54 Time course change of *distal*[Ru(cpt)OH<sub>2</sub>] during photoisomerization in D<sub>2</sub>O/d<sub>6</sub>-acetone (Single exponential fitting)

Table.2-4 Appearance kinetic constant of *distal*[Ru(cpt)] during photoisomerization

Complex	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
distal- Ru(cpt)(OH <sub>2</sub> )	$9.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (NMR) (D <sub>2</sub> O: d <sub>6</sub> -acetone = 1: 1)
distal- Ru(OH <sub>2</sub> )	$4.00 \times 10^{-4}$ (UV) (sol. CD <sub>3</sub> OD: D <sub>2</sub> O = 20:80)



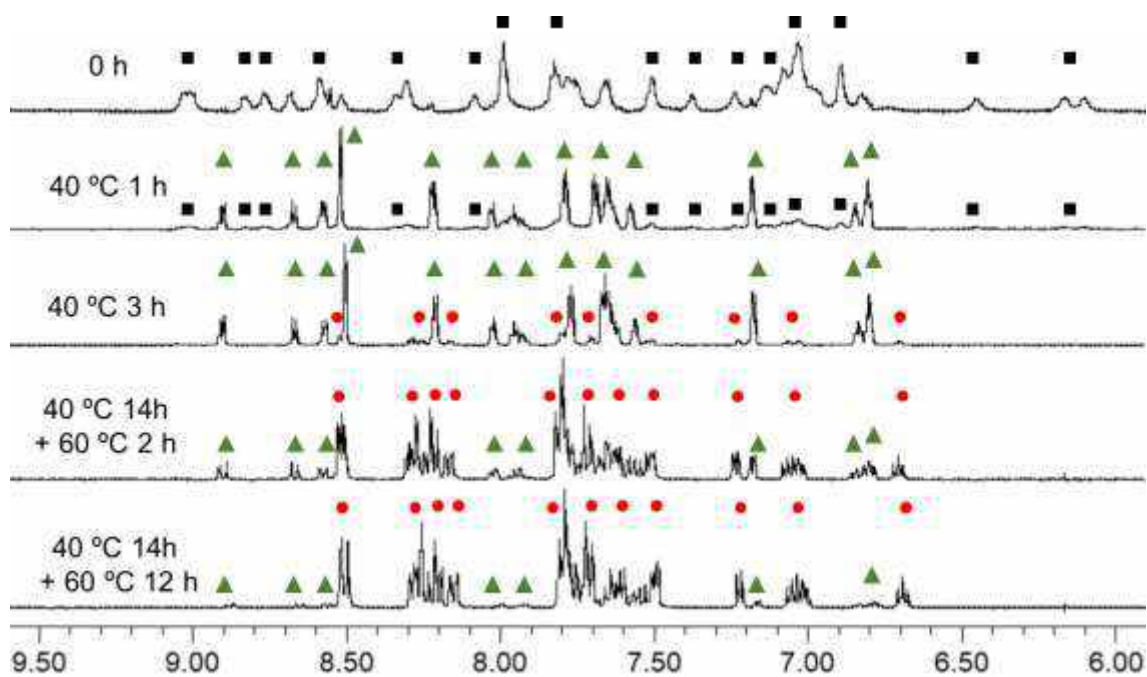


Fig.2-55 <sup>1</sup>H NMR spectral change of **Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)** in bicarbonate buffer solution (pD 10.5). The time and temperature are indicated on respective spectra. Black squares, green triangles and red circles are resonances assigned to **Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)**, **Ru<sub>2</sub>(μ-OH)** and **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**, respectively.

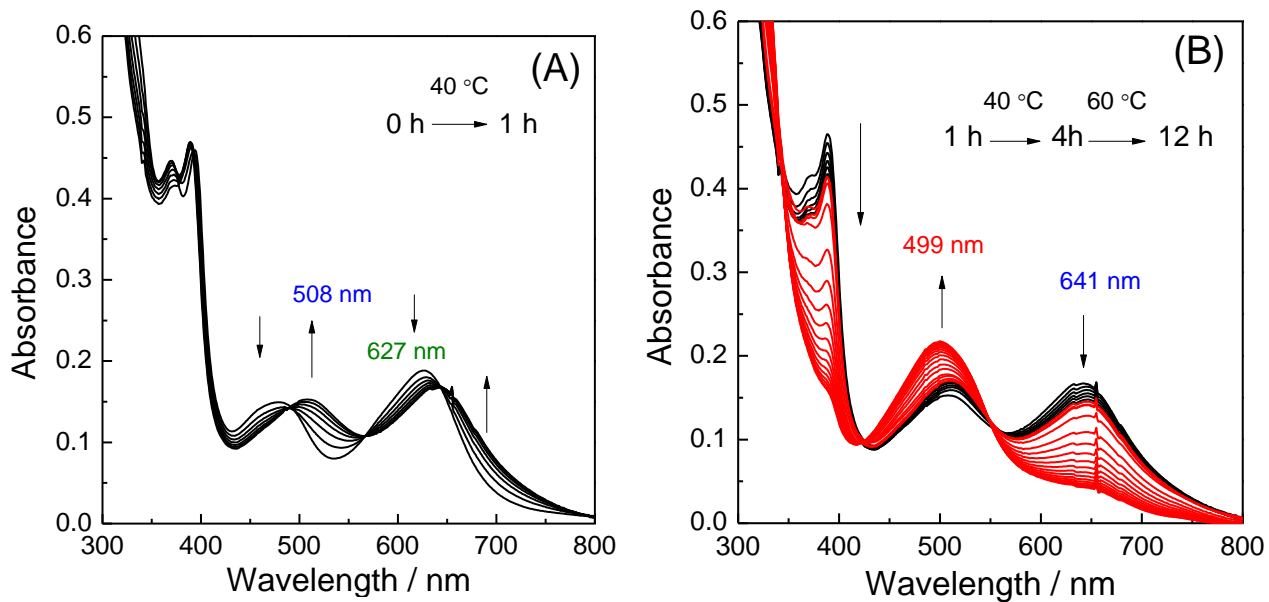


Fig. 2-56 UV-visible absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  in an aqueous  $\text{NaHCO}_3$  buffer solution (pH 10.5) for initial 1 h at 40 °C (A) and (B) the subsequent change from 1 to 4 h at 40 °C (black) and further to 12 h at 60 °C (red). The spectra were taken every 10 min (A) and 30 min (B).

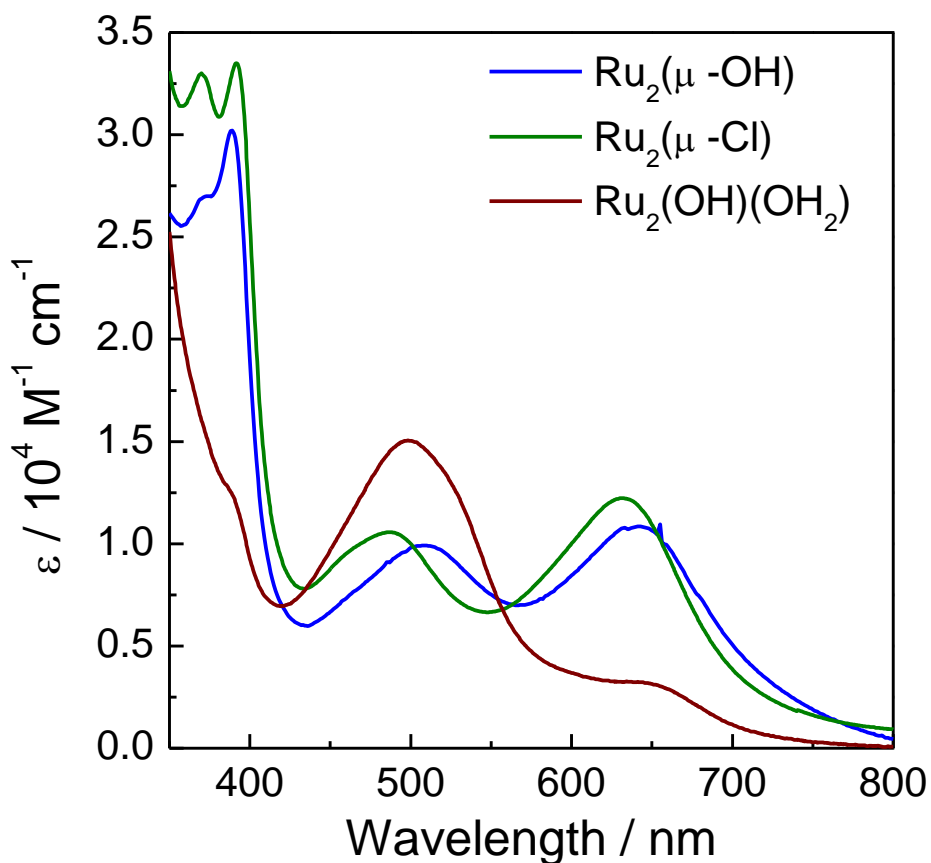


Fig.2-57 UV-visible absorption spectrum of Ruthenium complexes in NaCO<sub>3</sub>/NaOH (pH 7)

Table.2-5 molar absorption coefficient of Ruthenium complexes in NaCO<sub>3</sub>/NaOH (pH 7)

complexes	$\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon_1$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon_2$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<b>Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)</b>	486 (10600)	627 (12200)
<b>Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)</b>	499 (15000)	-
<b>Ru<sub>2</sub>(μ-OH)</b>	508 (9900)	641 (10800)

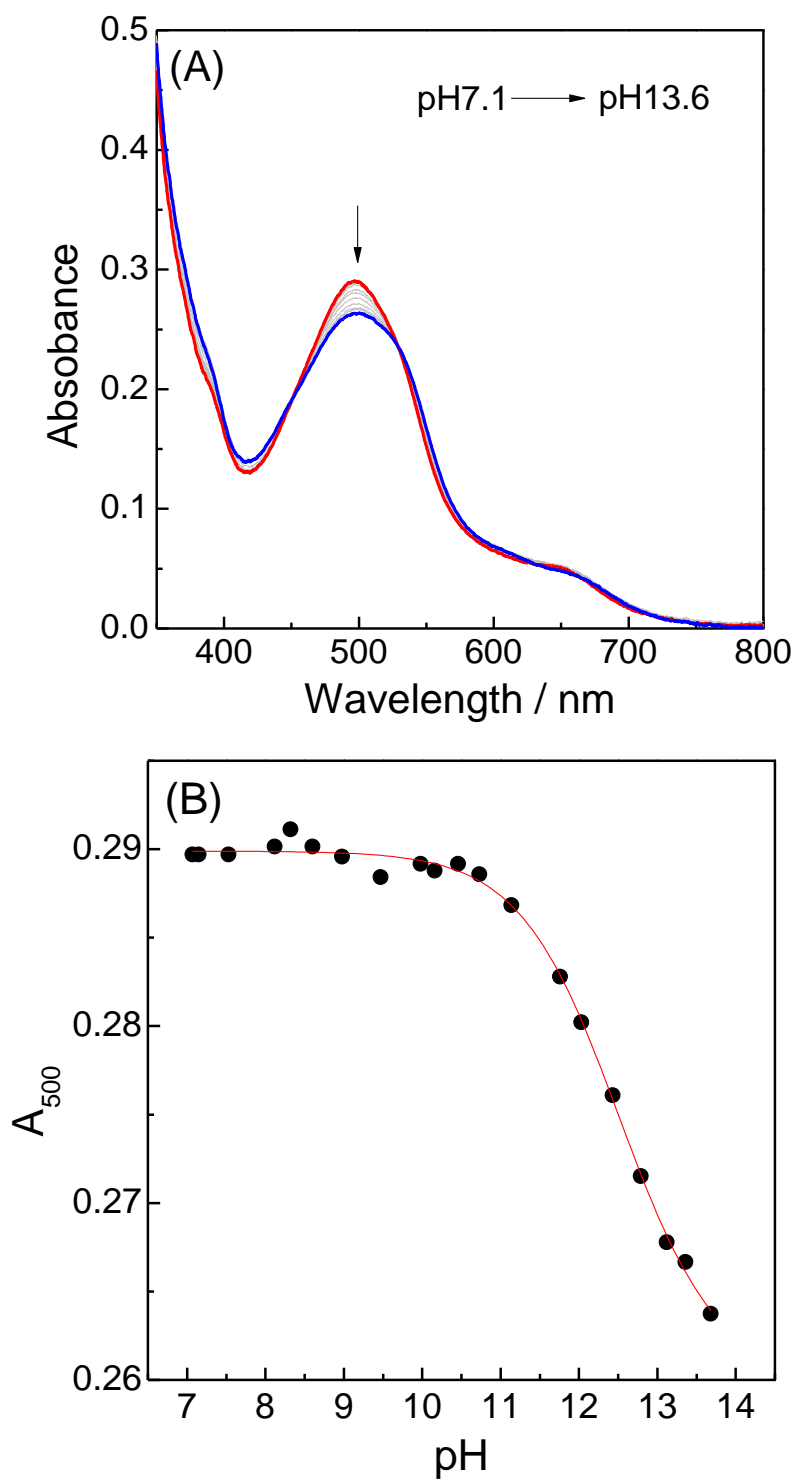


Fig. 2-58 (A) UV-visible absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in an aqueous solution and (B) plots of the absorbance ( $A_{500}$ ) at 500 nm in pH titration with KOH from pH 7.1 to 13.6.

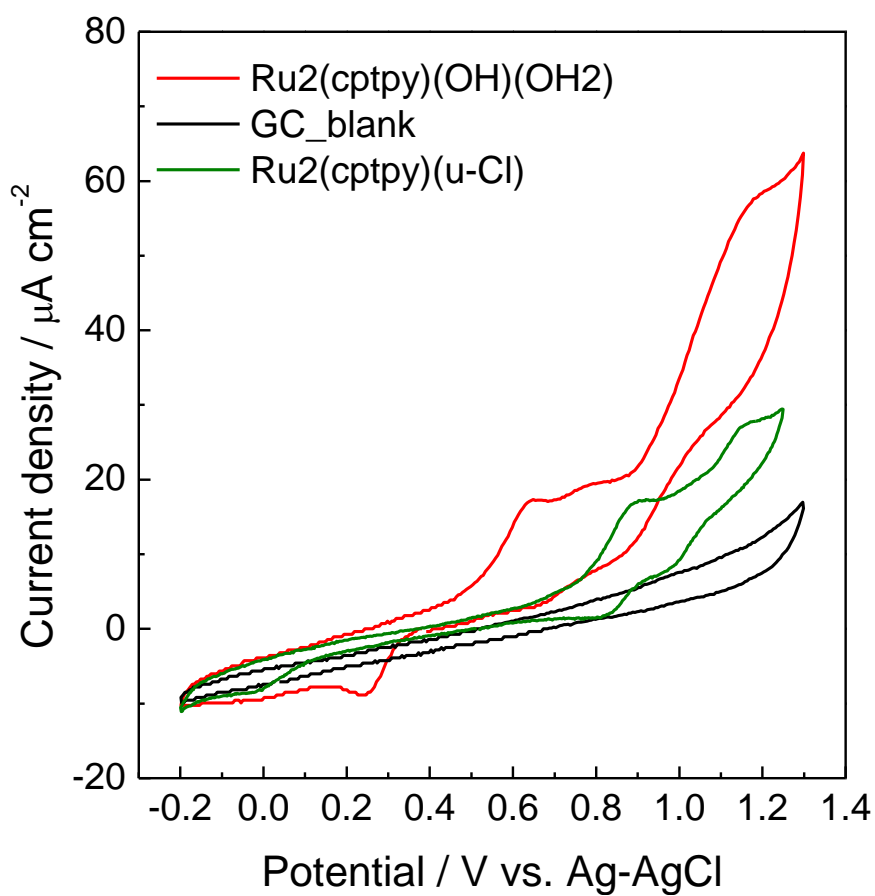


Fig.2-59 Cyclic voltammograms (CVs) of 0.5 mM solution of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 0.1 M phosphate buffer at a pH of 7.0 (red),  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  in 0.1 M phosphate buffer at a pH of 3.1 (green) and blank glassy carbon electrodes (black) from -0.2 to 1.3 V vs. Ag/AgCl as measured at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  of a scan rate.

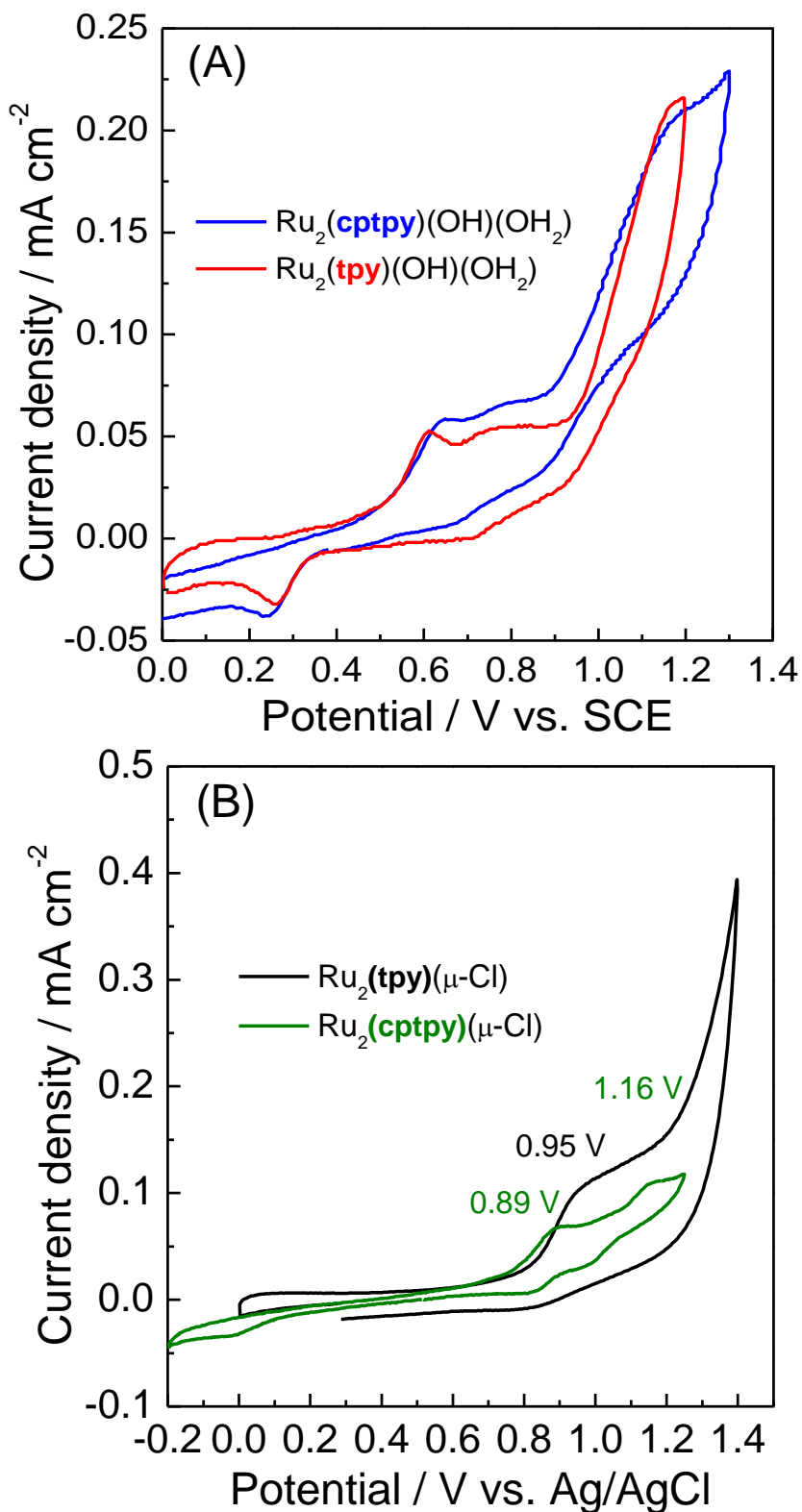


Fig.2-60 Comparison of CVs of 0.5 mM solution of Ru<sub>2</sub>(cpt)(OH)(OH<sub>2</sub>) and Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) in 0.1 M phosphate buffer at a pH of 7.0 (A) and 0.5 mM solution of Ru<sub>2</sub>(Hcpt)(μ-Cl) and Ru<sub>2</sub>(μ-Cl) in 0.1 M phosphate buffer at a pH of 3.1 (B) from -0.2 to 1.4 V vs. Ag/AgCl as measured at 50 mV s<sup>-1</sup> of a scan rate.

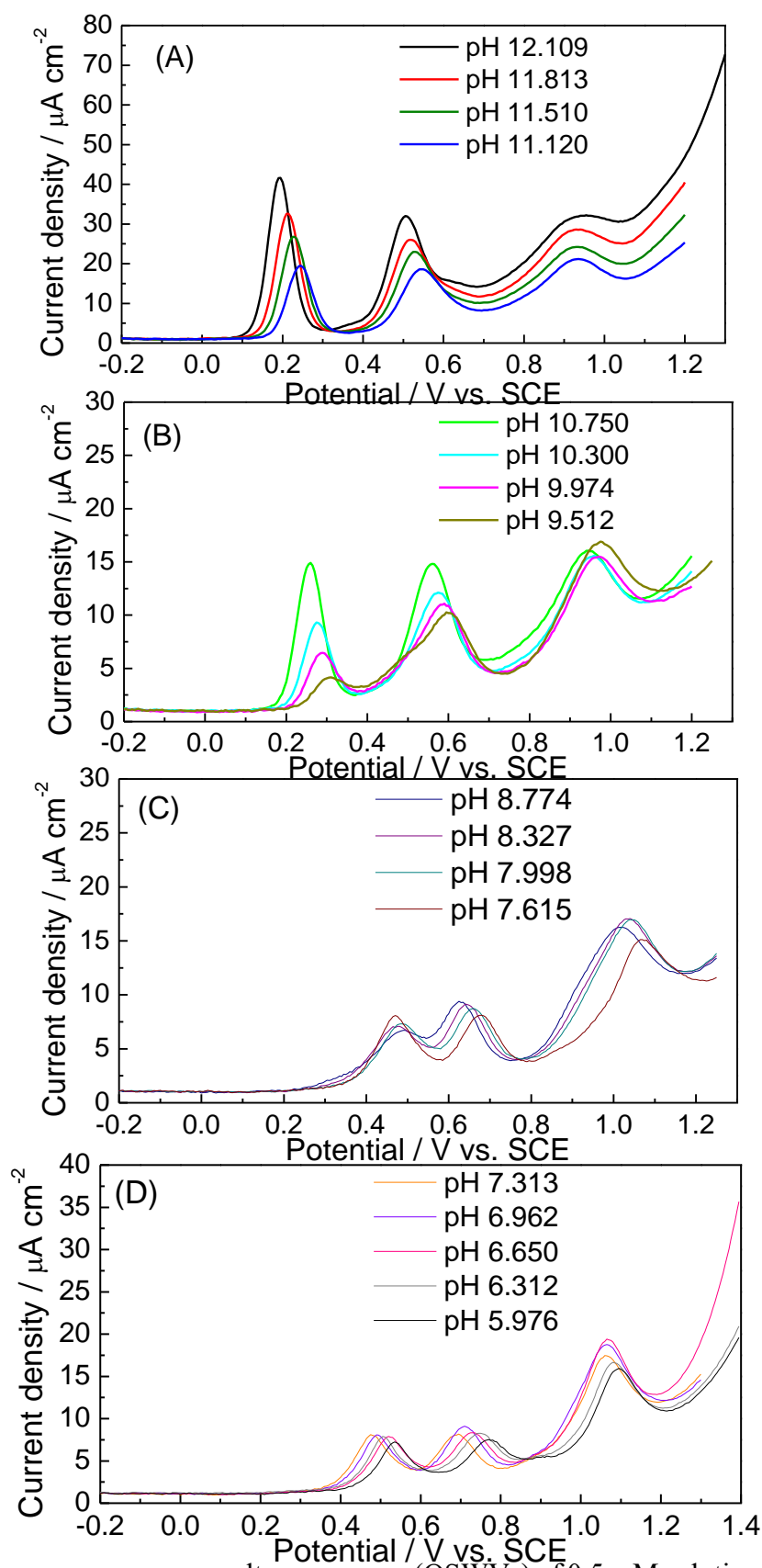


Fig.2-61 Osteryoung square-wave voltammograms (OSWVs) of 0.5 mM solution of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 0.1 M phosphate buffer solution at different pH.

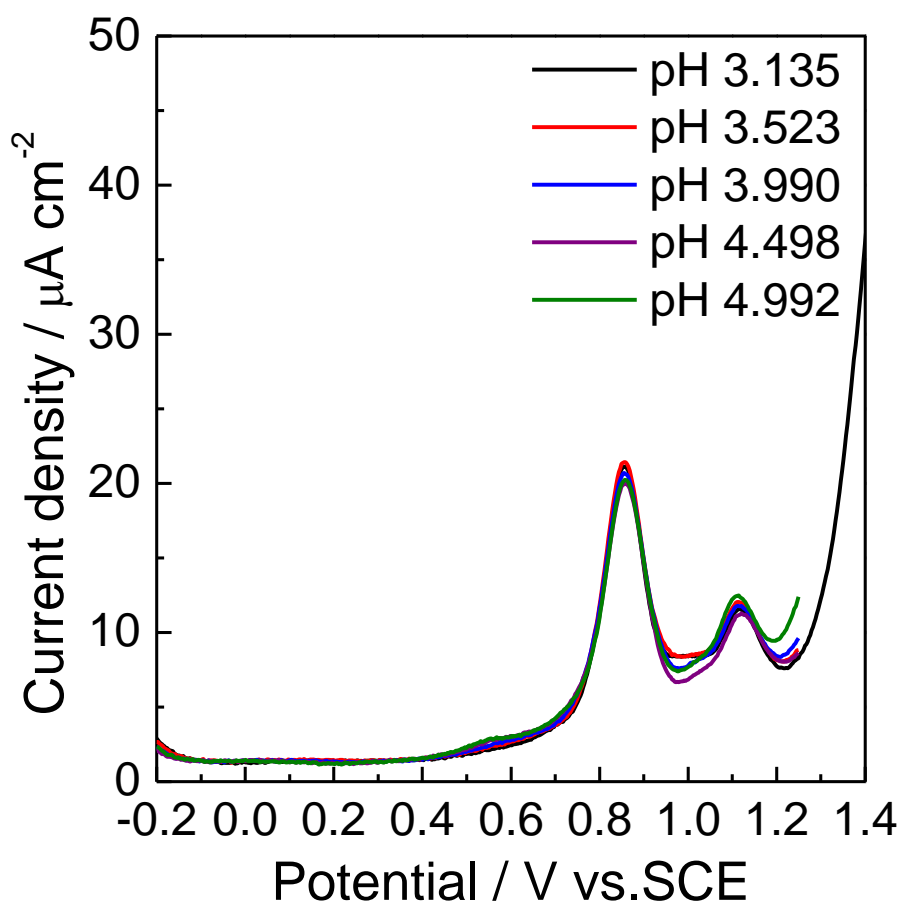


Fig.2-62 OSWVs of 0.5 mM solution of Ru<sub>2</sub>(μ-Cl) in 0.1 M phosphate buffer solution at different pH.



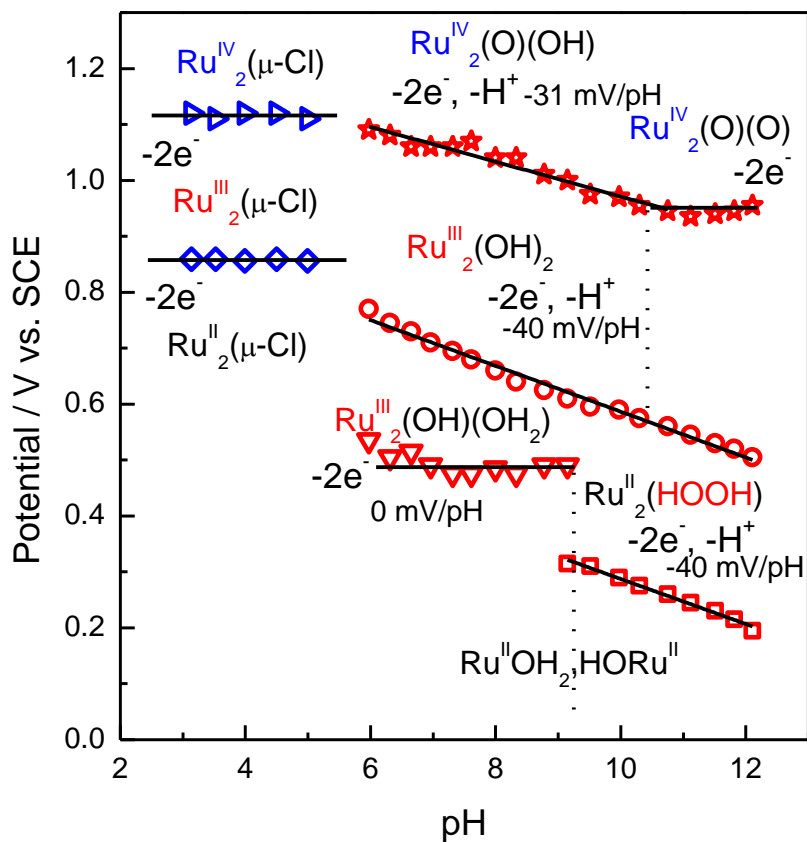


Fig.2-63 Pourbaix diagram of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  (red) and  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  (blue).

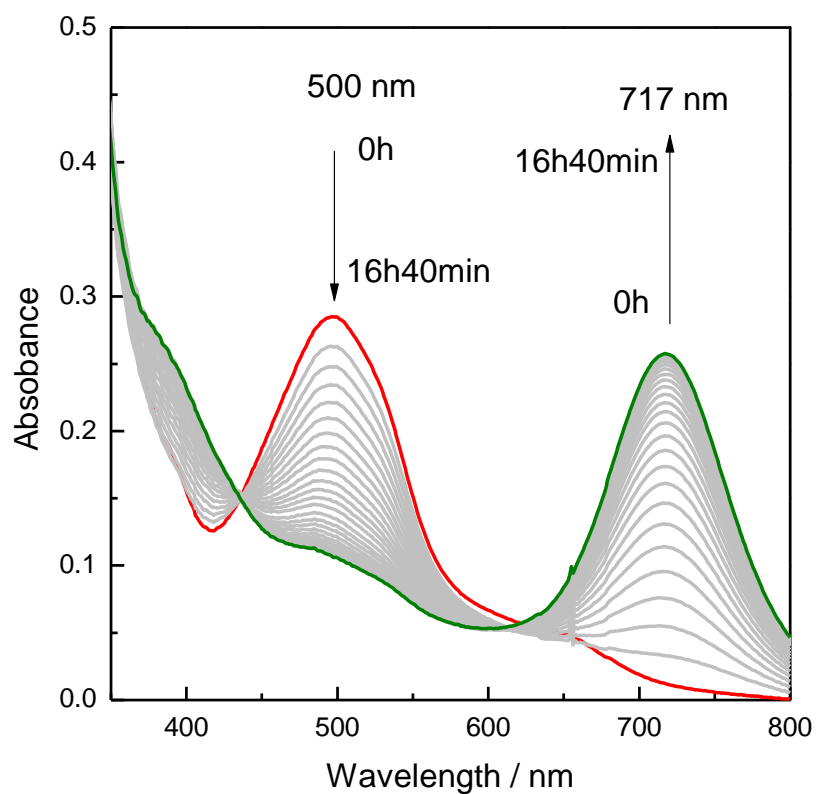


Fig. 2-64 UV-visible absorption spectral change of 20  $\mu\text{M}$   $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  adding 1.0 eq  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in a 0.1 M phosphate buffer solution at pH 7.0.

Table.2-6 molar absorption coefficient of Ruthenium complexes in  $\text{NaCO}_3/\text{NaOH}$  (pH 7)

complex	$\epsilon_{499}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{717}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$	$1.50 \times 10^4$	870
$\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}$	$9.00 \times 10^3$	$9.53 \times 10^3$

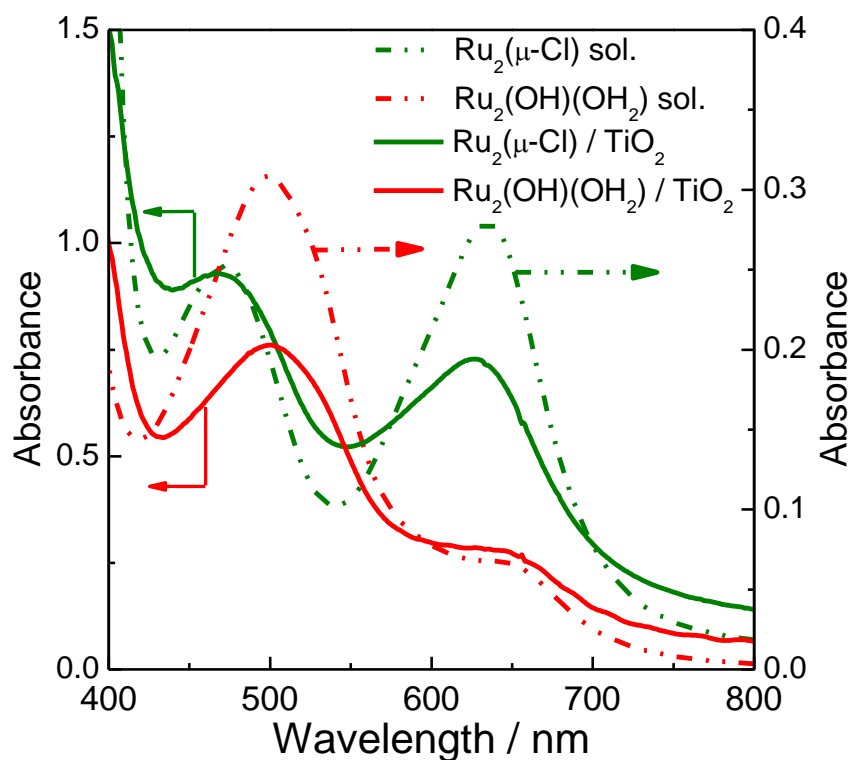


Fig.2-65 UV-visible absorption spectra of **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>** ( $\Gamma_{\text{cov}} = 51 \text{ nmol cm}^{-2}$ , red solid line), **Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)/TiO<sub>2</sub>** ( $\Gamma_{\text{cov}} = 58 \text{ nmol cm}^{-2}$ , green solid line) electrodes, and **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** (20 μM, red dash-dot line) in a 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> buffer solution at pH 10.5, and **Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)** (20 μM, green dashed line) in methanol. The blank spectra of a TiO<sub>2</sub> electrode was subtracted for the spectra of **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>** and **Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)/TiO<sub>2</sub>** electrodes.

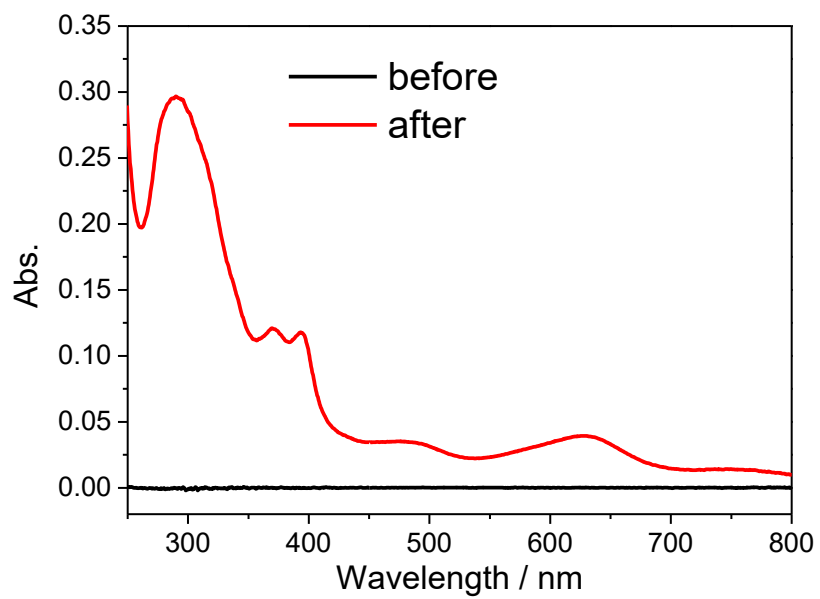


Fig.2-66 UV-visible absorption spectra of solution before  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  immersion in 0.1M  $\text{KNO}_3$  aq. (pH6.6) (blank) and after  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  immersion in 0.1M  $\text{KNO}_3$  aq. (pH6.6) (red)

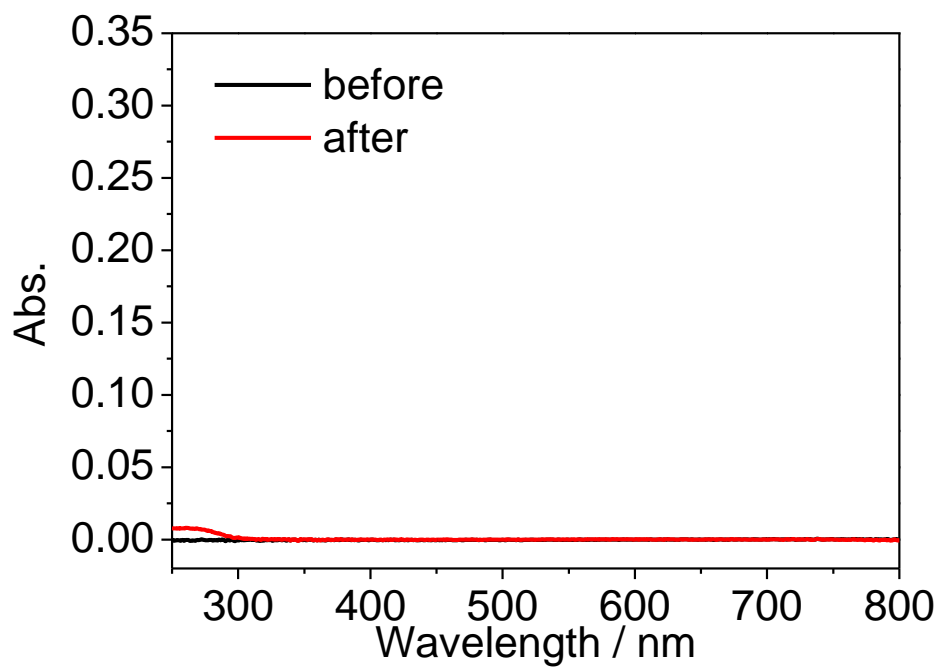


Fig.2-67 UV-visible absorption spectra of solution before  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  (black) and after  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  immersion in 0.1M  $\text{KPF}_6$  aq. (pH4.0) (red).

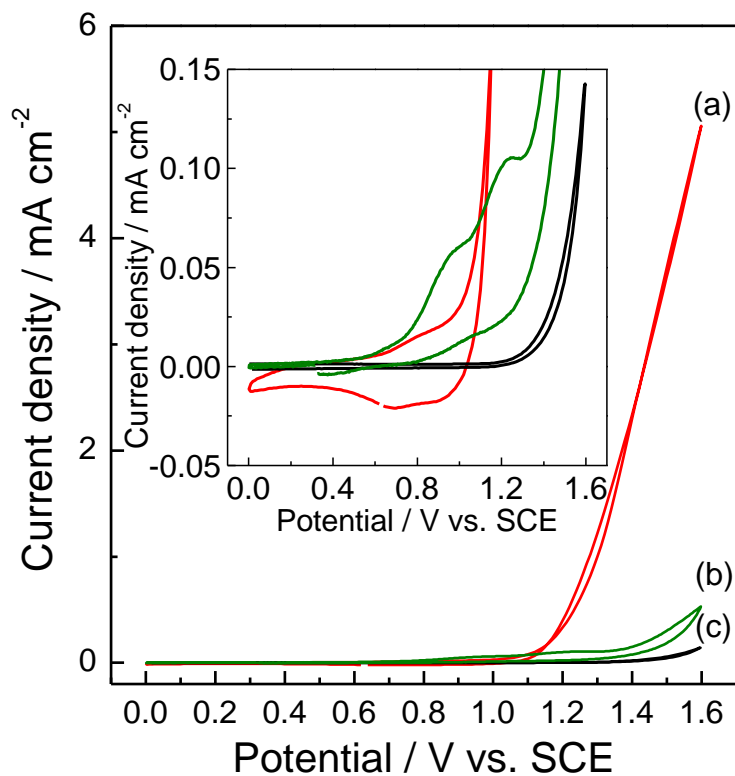


Fig.2-68 Cyclic voltammograms (CVs) of (a)  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  (red), (b)  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  (green) and (c)  $\text{TiO}_2$  electrodes (back) in 0.1 M phosphate buffer containing 0.1M  $\text{KPF}_6$  at pH 7.0 from 0.0 to 1.6 V vs. SCE as measured at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  of a scan rate. Inset shows magnified CV for the small current density less than  $0.15 \text{ mA cm}^{-2}$ .

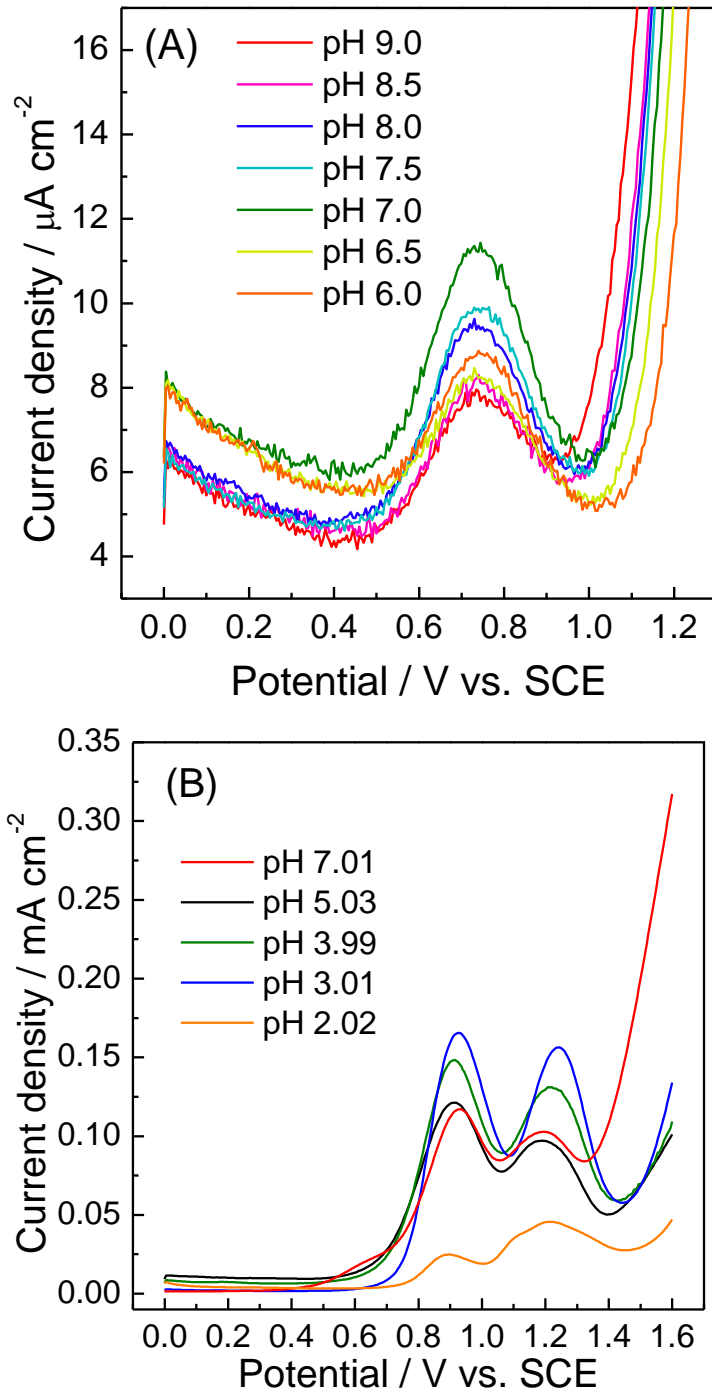


Fig.2-69 Osteryoung square-wave voltammograms (OSWVs) of (A)  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  and (B)  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  electrodes in 0.1 M phosphate buffer solution containing 0.1M  $\text{KPF}_6$  at different pH.

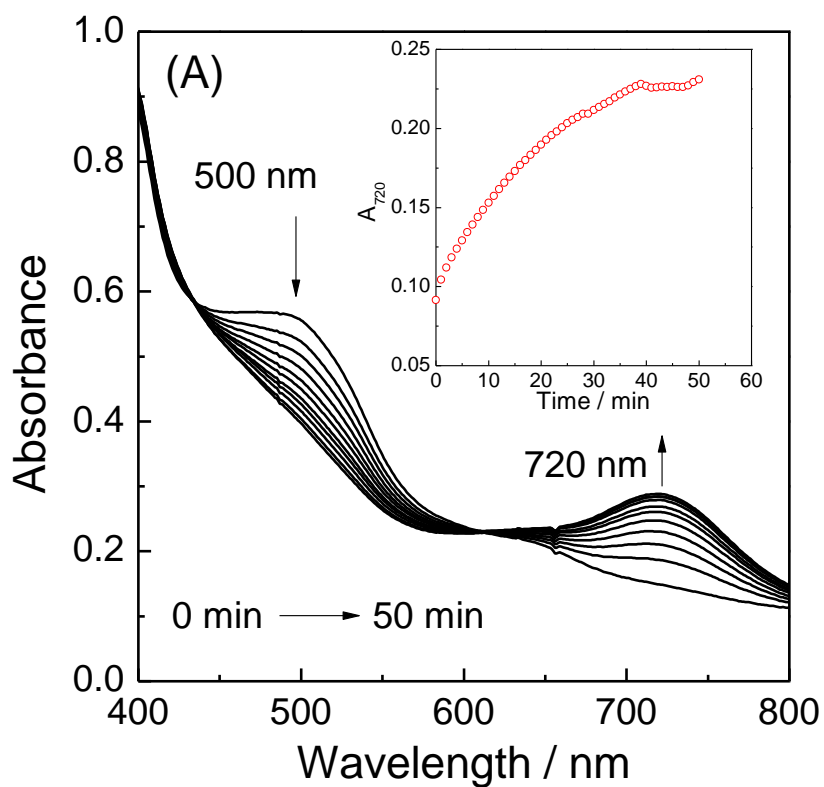


Fig2-70 UV-visible absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  ( $\Gamma_{\text{cov}} = 49 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) electrode in 0.1 M phosphate buffer containing 0.1 M  $\text{KPF}_6$  at pH 7.0 on applying the potential of 0.86 V vs SCE. The spectra were measured each 5 minutes. Inset shows the time course of the absorbance ( $A_{720}$ ) at 720 nm.



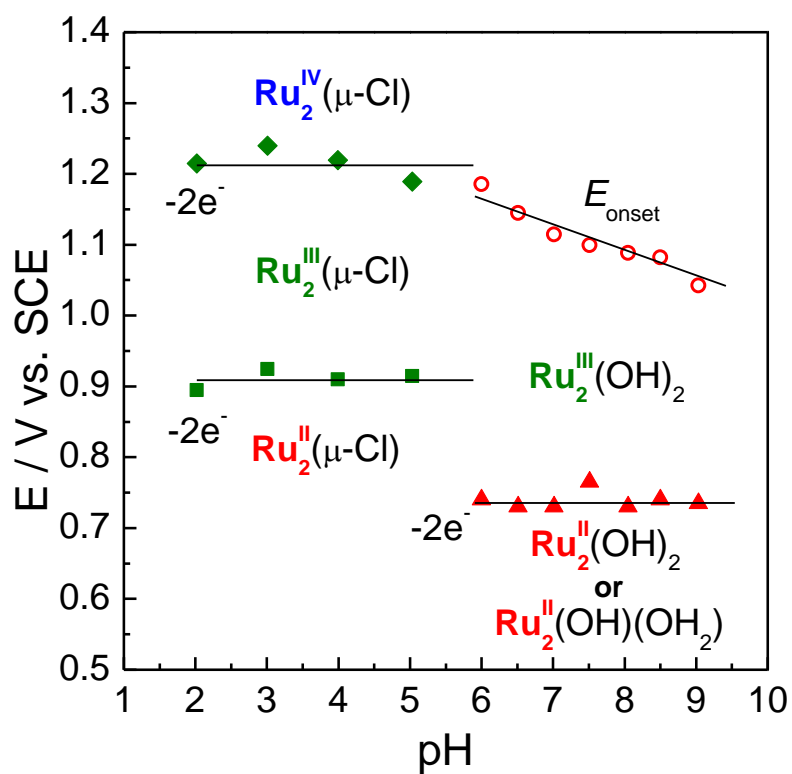


Fig. 2-71 Pourbaix diagram of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  (closed red plots) and  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  (closed green plots) electrodes. Open red circles represent the onset potentials ( $E_{\text{onset}}$ ) of the catalytic current for by  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$ .  $E_{\text{onset}}$  were defined as the potential for  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

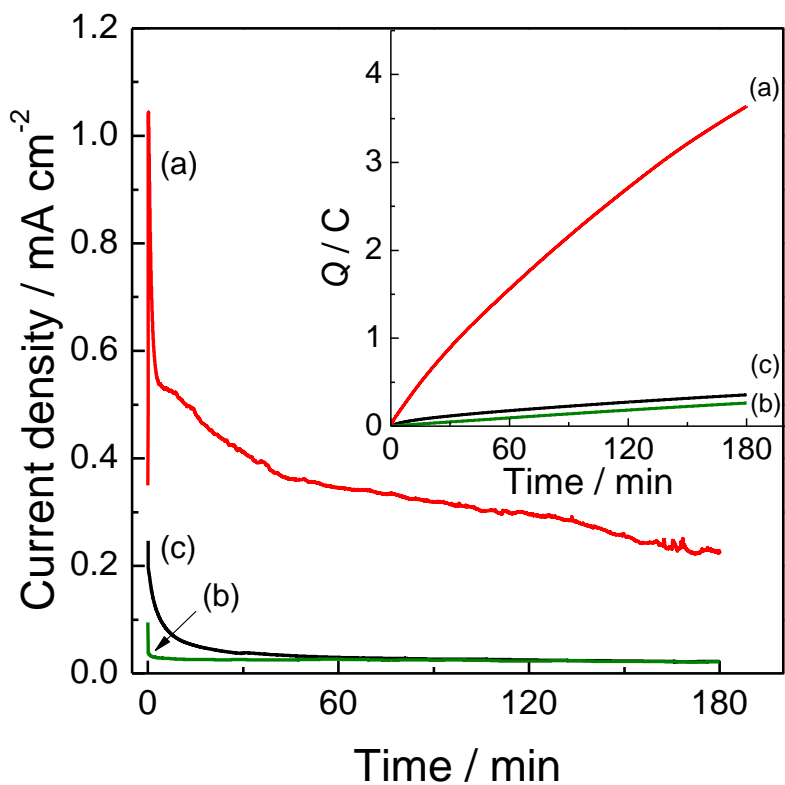


Fig. 2-72 Current density-time curve in bulk electrolysis in 0.1 M phosphate buffer containing 0.1M KPF<sub>6</sub> (pH 7.0) at 1.36 V vs SCE for 3 h using (a) **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>** (red), (b) **Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)/TiO<sub>2</sub>** (green) and (c) bare TiO<sub>2</sub> (black) electrodes. Inset shows the corresponding time course of the charge amount (Q / C) required for the electrolysis.

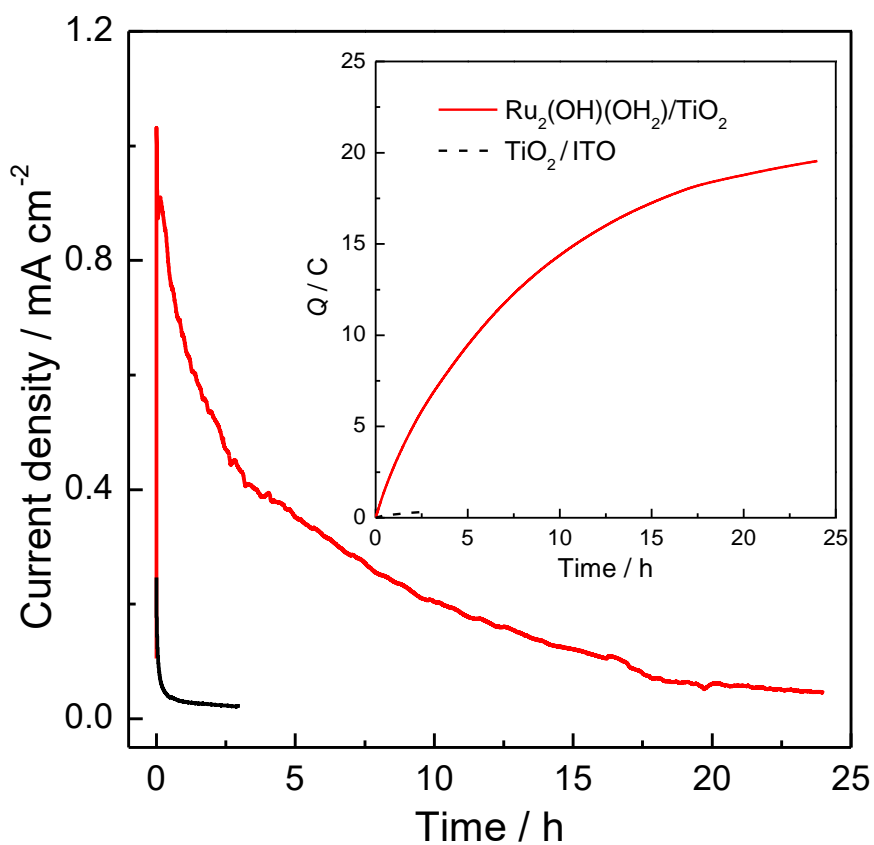


Fig. 2-73 Current density-time curve in bulk electrolysis in 0.1 M phosphate buffer containing 0.1M KPF<sub>6</sub> (pH 7.0) at 1.36 V vs SCE for 24 h using **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>** (red) and bare TiO<sub>2</sub> (black) electrodes. Inset shows the corresponding time course of the charge amount (Q / C) required for the electrolysis.

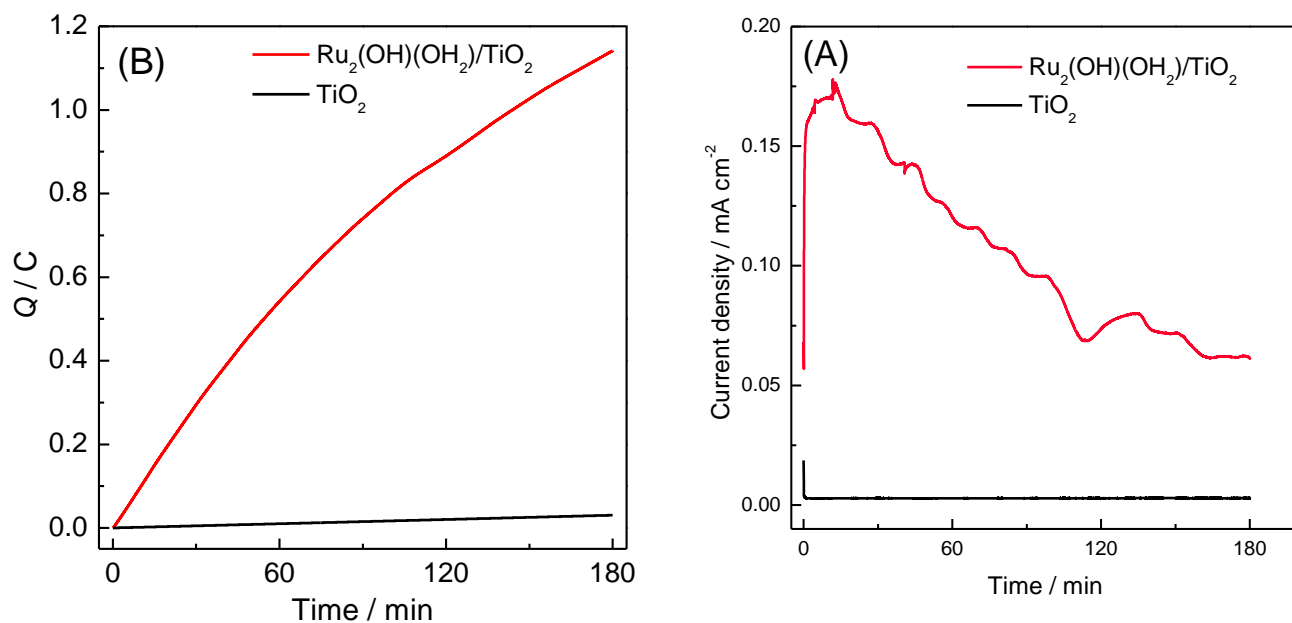


Fig. 2-74 (A) Current density-time curve in bulk electrolysis in 0.1 M phosphate buffer containing 0.1M  $\text{KPF}_6$  (pH 7.0) at 1.16 V vs SCE for 3 h using  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  ( $\Gamma_{\text{cov}} = 50.7$  nmol) (red) and bare  $\text{TiO}_2$  (black) electrodes. (B) shows the corresponding time course of the charge amount (Q / C) required for the electrolysis. Complex:  $5.07 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>

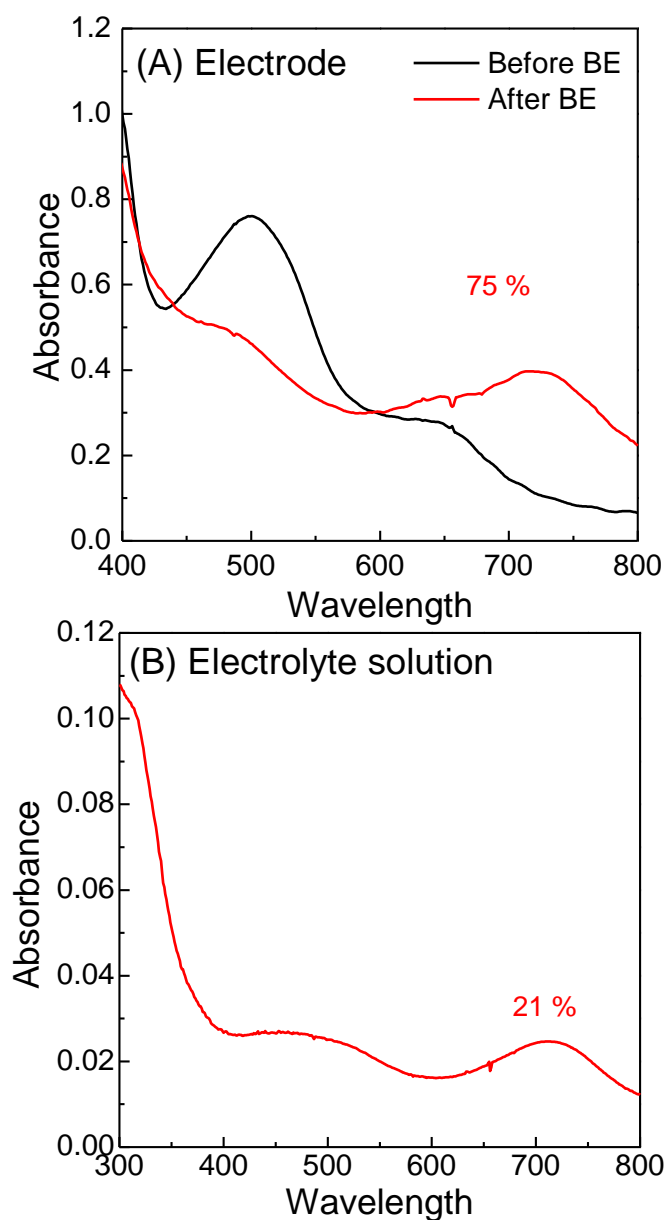


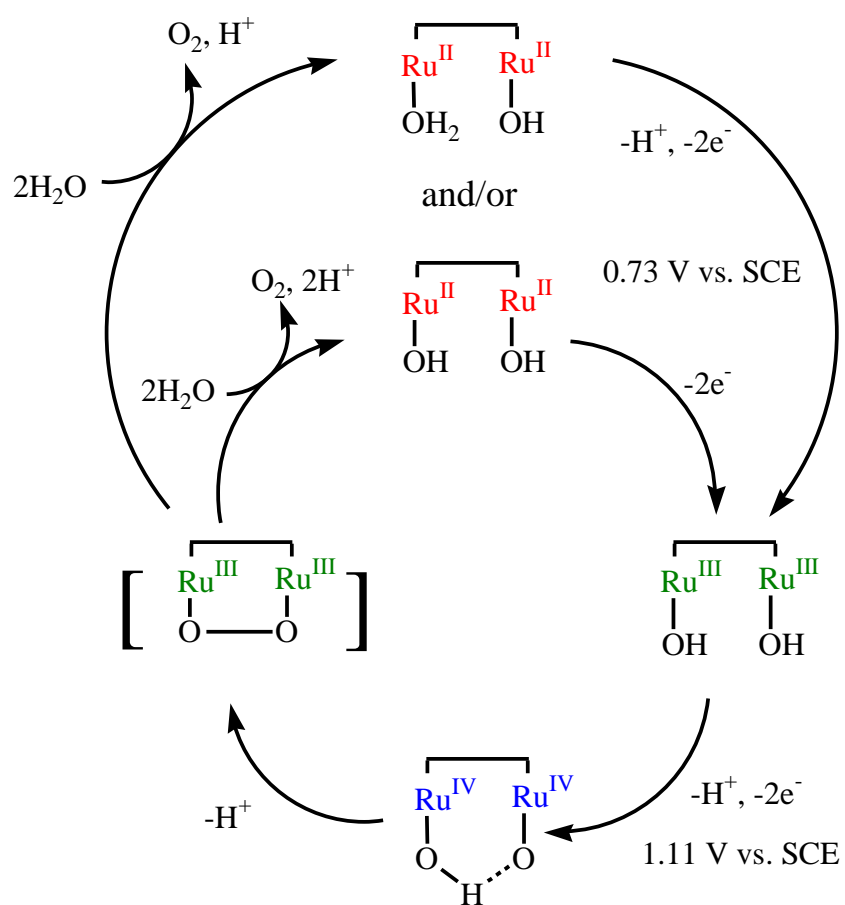
Fig.2-75 (A) UV-visible absorption spectra of the  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  electrode (black) before and (red) after the bulk electrolysis in 0.1 M phosphate buffer containing 0.1M  $\text{KPF}_6$  (pH 7.0) at 1.16 V vs SCE. The blank spectra of a  $\text{TiO}_2$  electrode was subtracted for the spectra of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$ . (B) UV-visible absorption spectrum of the electrolyte solution (0.1 M phosphate buffer containing 0.1M  $\text{KPF}_6$ ) after the bulk electrolysis.

Table 2-7. Summary of bulk electrolysis for water oxidation in 0.1 M phosphate buffer containing

0.1M KPF<sub>6</sub> at pH 7.0.

Electrode	Applied potential / V vs SCE	Electrolysis time / h	$\Gamma_{cov}$ / nmol cm <sup>-2</sup>	$Q$ / C	O <sub>2</sub> evolved / $\mu$ mol	O <sub>2</sub> F.E. <sup>a)</sup> (%)	TON
<b>Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub></b>	1.16	3	50.7	1.1	2.6	86	50
	1.36	3	19.7	3.6	8.2	87	416
	1.36	24	42.3	19.5	44	87	1040
<b>Ru<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-Cl)/TiO<sub>2</sub></b>	1.36	3	28.6	0.26	0.64	94	22
TiO <sub>2</sub>	1.16	3	-	0.013	0.033	97	-
	1.36	3	-	0.36	0.93	100	-

<sup>a)</sup> O<sub>2</sub> F.E. (%) is Faraday efficiency.



Scheme. 2-5 Proposed mechanism of electrocatalytic water oxidation by  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  on the  $\text{TiO}_2$  electrode at 1.16 V vs SCE and at pH 7.0.

### 第三章

ルテニウム(III)錯体の近接したヒドロキソ配位子のプロトン解離に誘起された分子内カップリング O-O 結合生成

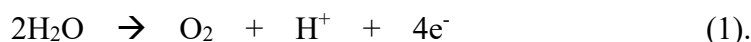


## 第3章 ルテニウム(III)錯体の近接したヒドロキソ配位子のプロトン解離に

### 誘起された分子内カップリング O-O 結合生成

#### 3.1 緒言

水の酸化メカニズムの解明は、水の酸化反応 (1 式) を促進する触媒の開発のための重要な手掛かりを提供する。



O<sub>2</sub> を発生する水の酸化プロセスでは 2 つの水分子から O-O 結合を形成するには、連続または協調して 4 電子と 4 プロトン水を水から除去する必要がある<sup>14-16</sup>。一般的に O-O 結合形成は触媒 (主に金属錯体、金属酸化物) によって促進される。その触媒の金属中心での O-O 結合形成の主要な 2 つのメカニズムが報告されている。ひとつは金属一オキソ(M<sup>n+</sup>=O)中心への水の求核攻撃(WNA)<sup>17-20</sup> ともうひとつは 2 つの金属一オキソ中心の相互作用(I2M)<sup>23-29</sup> である。WNA 機構では求核特性を備えた高い酸化状態の M<sup>n+</sup>=O 中心(e.g. Ru<sup>4+or5+</sup>)が必要で、水が求核的に M<sup>n+</sup>=O を攻撃し、ヒドロパーオキソ中間体 M<sup>n-2</sup>-OOH を生成する。I2M 機構では 2 つの金属一オキシラジカル M<sup>n-1</sup>-O•のカップリング、または 1 つの M<sup>n-1</sup>-O•と非ラジカル種ユニットのカップリングにより、パーオキソ中間体 M<sup>n-1</sup>-OO-M<sup>n-1</sup> を生成する。I2M 機構では M<sup>n+</sup>=O 中心の高い酸化状態が必ずしも必要はない。しかし低い酸化状態での M<sup>n+</sup>=O (e.g. Ru<sup>2+ or 3+</sup>)のカップリングは実証されていない。

二核ルテニウム錯体 *proximal,proximal*-[Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(pyan)(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>3+</sup> (**Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**) (tpy = 2,2';6',2''-terpyridine and pyan = 5-phenyl-2,8-di(2-pyridyl)-1,9,10-anthridine) は均一水溶液中での電極触媒として水の酸化に効率的に作用することが報告されている<sup>26</sup>。**Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**核の近接した OH<sub>2</sub> と OH 配位子に由来する 2 つの Ru<sup>5+</sup>=O 間の分子内カップリングによる I2M 機構により O<sub>2</sub> が生成することが示唆された。第二章では *proximal,proximal*-[Ru<sub>2</sub>(cptpy)<sub>2</sub>(pyan)(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (Hcptpy = 4'-(-4-carboxyphenyl)-2,2';6',2''-terpyridine) を酸化チタン被覆電極上に担持した系では Ru<sup>4+</sup>=O/Ru<sup>4+</sup>-OH 間での分子内カップリングを介して生成することを報告した。分子内カップリングを介した O-O 結合形成の直接的な分光化学的証拠はまだ得られていない。ここでは **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**の近接した OH<sub>2</sub> と OH 配位子をもつユニークな Ru<sub>2</sub>核に焦点を当て、分子内 O-O 結合形成に対する機構的な洞察を得るため、酸化剤 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> による **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**の水溶液中での化学的酸化を調査した。2 つの Ru<sup>3+</sup>-OH による分子内カップリングを介した O-O 結合形成はコア内の 1 つのプロトンの解離によって誘導されることを示す。これは Ru<sup>3+</sup>中心の低酸化状態レベルでの O-O

結合形成の最初の観測と考えられる。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬・材料

*proximal,proximal*-[Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(pyan)(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> ([Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub>)は以前の報告または次項の合成法で合成したものを使用した。重溶媒は東京化成工業(株)から購入し、それ以外の試薬は購入したものをそのまま使用した。

### 3.2.2 ルテニウム錯体の合成

#### (1) Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)の合成

Pyan(164.6 mg, 0.400 mmol)と Ru(tpy)(DMSO)Cl<sub>2</sub> (193.8 mg 0.4 mmol)を EtOH/H<sub>2</sub>O (20 mL:20 mL)に溶かして 4 時間還流攪拌した。H<sub>2</sub>O (80 mL)を加えて更に 12 時間還流攪拌した。LED (Volxjapan Co., Ltd., GLRX122/RF)を用いて光照射 2 日間行った。溶液をエバポレーターで乾固し、Ru(tpy)(DMSO)Cl<sub>2</sub> (193.8 mg 0.4 mmol), EtOH/H<sub>2</sub>O (10 mL:10 mL)を加えて 1 日還流攪拌した。得られた溶液をエバポレーターで乾固し、メタノールに溶解させて不溶物をろ過で除去したのち Sephadex LH-20(eluent:methanol)を用いてカラムクロマトグラフィを数回行い最初に出てきた緑色のバンドを回収した。収率 60%, 279 mg.

#### (2) Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)の合成

[Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> (24 mg, 20 μmol)を 0.1 M phosphate buffer (5 mL, pH 12.0)に溶かして 70 °C 8 h 加熱攪拌した。得られた赤褐色溶液に NaNO<sub>3</sub> 水溶液を加えて沈殿を生じさせた。沈殿を濾別し 50°C 真空乾燥した。得られた粉体をメタノール:クロロホルム(8:2)に溶かして硝酸塩を除去した。Yield: 16.5 mg (63%).Anal. Calcd for xxx.

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, D<sub>2</sub>O) δ ppm: 8.18–7.98 (m, 16H), 7.67 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.62–7.50 (m, 6H), 7.47–7.38 (m, 5H), 7.36 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 6.92–6.83 (m, 4H), 6.60 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H). UV-vis (water) λ / nm (ε / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>): 313 (70.7), 490 (13.0). Electrospray ionization mass spectra (ESI MS) (water) *m/z* (calcd): 366.1 (366.0, [Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O]<sup>3+</sup>) and 372.1 (372.1, [Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>3+</sup>).<sup>26</sup>

(3) *proximal,proximal*-[Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(pyan)(OH)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> ([Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>)の合成

[Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> (16.9 mg, 13.8 μmol) を 0.1 M phosphate buffer (7.0 mL, pH 7.0) に溶かして at 70 °C 12 h 加熱して Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) 溶液を得た。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (3.3 mg, 13.8 μmol) 水溶液を加えて室温攪拌を 1 時間行い緑色溶液を得た。飽和 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 水溶液を加えて沈殿を生じさせ、緑色沈殿を濾別した。純水で洗浄し真空乾燥を 50 °C 12 h した。Yield: 18.0 mg (79.2%). Anal. calcd. for [Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, C<sub>57</sub>H<sub>41</sub>F<sub>24</sub>N<sub>11</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>: C, 40.41; H, 2.44; N, 9.10. Found: C, 40.38; H, 2.60, N, 9.12. <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, D<sub>2</sub>O) δ ppm: 18.27 (d, *J* = 5.69 Hz, 2H), 16.15 (s, 2H), 11.62-11.40 (m, 6H), 11.14 (s, 2H), 11.01 (s, 2H), 9.77 (d, *J* = 6.77 Hz, 2H), 8.81 (t, *J* = 7.09 Hz, 2H), 8.28 (t, *J* = 7.60 Hz, 1H), 7.76 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 0.26 (s, 2H), -0.06 (s, 2H), -1.33 (s, 2H), -4.06 (s, 2H), -7.30 (s, 2H), -10.34 (s, 2H), -24.27 (s, 2H), -43.21 (s, 2H). Total 39H. UV-vis (0.1 M PBS pH 7.0) λ / nm (ε / 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 315 (38.1), 699 (15.2). ESI MS (water) *m/z* (calcd): 278.7 (278.8, [Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>), 371.4 (371.4, [Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> - H]<sup>3+</sup>).

(4) *proximal,proximal*-[Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(pyan)(μ-OOH)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> ([Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)の合成

[Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)]Cl<sub>3</sub> (24.4 mg, 20.0 μmol) を 1 M NaOH (5.0 mL, pH 13.9) に溶かして 40 °C, 3 h 加熱攪拌して *proximal,proximal*-[Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(pyan)(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)<sup>26</sup> をえた。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (4.8 mg, 20 μmol) 水溶液を加えて室温で 5 分間攪拌して緑色溶液を得た。飽和 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 水溶液を加えて沈殿を生じさせ、緑色沈殿を濾別した。純水で洗浄し真空乾燥を 40 °C 3 h 乾燥しその後室温で 12 時間真空乾燥した。Yield: 21.8 mg (70.4%). Anal. calcd. for [Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, C<sub>57</sub>H<sub>40</sub>N<sub>11</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub>F<sub>18</sub>Ru<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 43.70; H, 2.70; N, 9.84. Found: C, 43.61; H, 2.66, N, 9.74. <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ ppm: 8.75 (d, *J* = 9.19 Hz, 1H), 8.65 (d, *J* = 9.27 Hz, 1H), 8.59 (d, *J* = 7.83 Hz, 1H), 8.27 (d, *J* = 8.15 Hz, 2H), 8.24-8.20 (m, 3H), 8.15-8.11 (m, 2H), 8.09 (d, *J* = 8.03 Hz, 1H), 8.07 (d, *J* = 7.96 Hz, 2H), 8.05-8.01 (m, 3H), 7.99-7.90 (m, 3H), 7.86 (dd, *J* = 8.30, 1.09 Hz, 1H), 7.77-7.72 (m, 2H), 7.69-7.63 (m, 3H), 7.63-7.59 (m, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.74, 7.74 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 5.55 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 5.48 Hz, 1H), 7.28 (dd, *J* = 5.98, 0.58 Hz, 1H), 7.05 (ddd, *J* = 7.00, 5.60, 1.01 Hz, 1H), 7.01 (ddd, *J* = 7.29, 6.15, 1.27 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 5.95 Hz, 1H), 6.95

(ddd,  $J = 7.08, 5.56, 1.15$  Hz, 1H), 6.92 (ddd,  $J = 7.06, 5.66, 1.16$  Hz, 2H), 6.71 (ddd,  $J = 7.33, 6.21, 1.25$  Hz, 1H). UV-vis (CH<sub>3</sub>CN)  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ): 314 (38.2), 484 (7.7), 655 (5.2). ESI MS (CH<sub>3</sub>CN)  $m/z$  (calcd): 371.4 (371.4, [Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>( $\mu$ -OOH)]<sup>3+</sup>).

### 3.2.3 測定方法

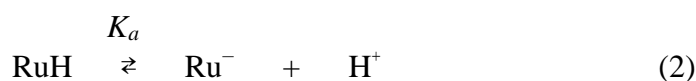
NMR スペクトルは Varian 400 or 700 MHz spectrometer で測定した。<sup>1</sup>H NMR スペクトルのケミカルシフトの内部標準は有機溶媒では TMS (tetramethylsilane)、重水溶液では sodium 3-(trimethylsilyl)-1-propanesulfonic acid を用いた。pD ( $-\log[D^+]$ )の値は次式:  $pD = pH + 0.4$ <sup>30</sup> の関係から pH メーターで測定した値から算出した。

Electrospray ionization mass spectra (ESI MS) は Waters/Micromass, ZQ 4000 spectrometer を用いて測定した。The conditions were: complex concentration, 5-50  $\mu\text{M}$ ; cone voltage, 15-20 V; capillary voltage, 3.5 kV.

紫外可視吸収スペクトルはフォトダイオードアレイ型分光器 (Shimadzu Multispec-1500) またはダブルビーム式の分光器 (JASCO V670) を用いて測定した。Raman 共鳴スペクトルはラマン分光器 (Horiba-Jobin-Yvon LabRAM HR) で 532 nm 励起、シリコン ( $520.7 \text{ cm}^{-1}$ ) を波数の標準として用いた。

### 理論計算

密度汎関数 (DFT) 計算は Gaussian09 または Gaussian16 プログラムパッケージ<sup>31</sup> を用い、汎関数 B3LYP<sup>32</sup>、基底関数 LanL2DZ として構造最適化を行った。励起状態は TD-DFT 法で同様に計算した。すべての計算で水の溶媒としての影響は integral equation formalism variant polarizable continuum model (IEFPCM) を用いた。データ分析は Gausssum<sup>33</sup> を用い、構造の図示には Avogadro を用いた。DFT 計算による Ru 錯体  $pK_a$  値算出は以下の式 2-5 を用いた<sup>34</sup>。



$$pK_a = \frac{\Delta G_r^\circ}{\ln(10)RT} + pK_a^{ref} \quad (5)$$

RuH はルテニウム錯体、HA はリファレンスとなる酸である。 $\Delta G_r^\circ$ は RuH と HA のプロトン交換反応のギブスエネルギー変化(式 4)、R, T はそれぞれ気体定数と絶対温度である。リファレンスの酸として酢酸( $pK_a^{ref} = 4.76$ )を用いた。

### 3.3 結果・考察

#### 3.3.1 中性条件での 2 電子酸化反応

2 電子酸化剤である  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を 1 等量、 $20\mu\text{M Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  を含む  $0.1\text{ M}$  リン酸緩衝液( $\text{pH}7.0$ )に加えた時の吸収スペクトル変化を Fig.3-8 に示した。490 nm の吸収帯が減少するのに伴い 699 nm の吸収帯が増大した。この時およそ 14 時間で 699 nm の吸光度( $A_{699}$ )上昇は飽和した。この 2 次反応の反応速度定数を求めると  $3.1\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$  であった。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  添加量に対する吸収スペクトル変化を Fig.3-9,10 に示した。Fig.2-10B から 1 等量以上の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  で  $A_{699}$  は増大しなかった。このことからリン酸緩衝液中( $\text{pH}7.0$ )で  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の反応は 2 電子酸化反応であり、元素分析結果から  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  が生成し、 $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2](\text{PF}_6)_4$  を単離した。 $^1\text{H NMR}$  spectrum を測定すると tpy, pyan 由来のプロトン数 39 が  $-45 \sim 20\text{ ppm}$  の広い範囲に出現した(Fig.3-2)広いケミカルシフトにシグナルが出現したことから常磁性の  $d^5$  状態の  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心が存在することを示唆している。ESI-MS データは  $m/z=278.74, 371.38$ , (fragment:274.01) にピークが出現し、それぞれテトラカチオンおよびトリカチオンだった。重水溶液中では  $m/z=371.38$  が  $371.58$  にシフトした。少なくとも 1 つのプロトンが重水素に置換された。これは  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{pyan})(\text{O})(\text{OH})]^{3+}$  と割り当てた。 $m/z=278.74$  のスペクトルは強度が低いため信頼できる解析が行えないが、ピークのバンド幅の中心位置は重水素中で  $0.5$ (2 プロトンの交換に相当)シフトした。したがって、 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\text{OH})_2]^{4+}$  と割り当てられた。フラグメントピークは  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\text{O})]^{4+}$  に割り当てられ交換可能なプロトンがないので重水溶液中でもピークシフトしなかった。

#### 3.3.2 塩基性での 2 電子酸化反応

$\text{pH}11.5$  で同様に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  との反応を吸収スペクトルで追跡した(Fig.3-11)。1 時間までは 490 nm の吸収帯が減少しながら 655 nm の吸収帯が増大した。それ以降は逆に 655 nm の吸収帯が減少しながら 490 nm の吸収帯が増大した。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の反応時の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル変化をリン酸緩衝液中( $\text{pH}11.5$ )で測定すると Fig.3-12 のようになった。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  のシグナル(green triangle)が 5 min で減少し新たなシグナル(blue circle)が出現した。このシグナルの総プロトン数は 39 で  $6.7\text{--}8.8\text{ ppm}$  に存在する(Fig.3-5)。これは

$\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  が -45 ~ 20 ppm の広い範囲にシグナルが存在することとは対照的に反磁性の 2 電子酸化物( $(\text{Ru}_2)\text{ox}$ )であることを示唆している。反応開始 5min 以降は $(\text{Ru}_2)\text{ox}$  のシグナルが減少し 24 時間後には  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  のシグナルがほぼ完全に回復した。ESI-MS データでは  $m/z=371.41$  (トリカチオン)のみが観測されこれは $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\mu\text{-OOH})]^{3+}(\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}))$  の同位体パターンと一致した。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\mu\text{-OOH})]^{3+}$  はラマンスペクトル測定結果からこのような構造とした。重水溶液中ではピークは  $m/z=371.74$  に 0.33 シフトした。これは 1 プロトンが交換されたことを示し  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  構造を持つことを補強する。

### 3.3.3 2 電子酸化種の共鳴ラマン分光測定

$(\text{Ru}_2)\text{ox}$  を同定するために  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と 1 等量の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の反応前後の共鳴ラマンスペクトル変化をリン酸緩衝液中(pH11.5)で測定すると Fig.3-13 のようになった。反応前後で 663 (tpy, pyan), 1348 (anthryridine moiety in pyan), 1379 (anthryridine moiety in pyan), 1597 (pyridine moiety in pyan)  $\text{cm}^{-1}$  の伸縮振動はほとんど変化しなかったのに対して 527  $\text{cm}^{-1}$  に新たなピークが出現した。このピークは pH7.0 での同様の実験では観測されなかった(Fig.3-14)。同様の実験を  $^{18}\text{O}$  同位体条件で測定すると 510  $\text{cm}^{-1}$  にシフトした。ピークシフト差は 17  $\text{cm}^{-1}$  でこれは  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}$  の伸縮振動で、ヒドロパーオキシ種の  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OOH}$  値とよく一致した。(620-480  $\text{cm}^{-1}$  の  $\text{Ru}\text{-O}$  伸縮振動かつ 10-30  $\text{cm}^{-1}$  の低波数シフトが  $^{18}\text{O}$  同位体水溶液中で観測される<sup>36-40</sup>。) ラマンスペクトルから  $\text{Ru}^{\text{II}}$  でヒドロパーオキシ構造を持つためもっともらしい構造として OOH 架橋構造をもつ  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が考えられる。

### 3.3.4 2 電子酸化種の pH 滴定

$\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  によってそれぞれ pH 7.0, 11.5 で  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が 2 電子酸化されることで生成する。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  に対する pD 滴定時の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化を Fig.3-15-17 に示した。pD7.4 から塩基性にしていくと  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  が減少しその代わりに  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  のシグナルが増大した。この現象は塩基性から中性に戻した時も可逆に変化した。この時の  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の比率を pD に対してプロットすると Fig.3-17B のようになり、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の間にプロトン平衡が存在することを明らかにした。平衡定数  $pK_{a1}$  は(6)式からシグモイド関数を用いて Fig.3-17B をフィッティングすることで  $pK_{a1}=9.7$  と見積もられた。



これらの酸化反応を Scheme 1 に示した。pH7.0 では  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が 1 プロトン 2 電子酸化し  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  (Ru 中心に基づく酸化)になる。一方 pH11.5 で

は  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が 2 プロトン 2 電子酸化し近接した  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  のオキシの分子内カップリングした  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  (オキシ配位子の酸化) になる。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  は  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  のプロトン解離でも同様に生成する ( $\text{p}K_{\text{a}1} = 9.7$ )。この反応は非常に独特なプロセスである。ヒドロキシの分子内カップリングを介したプロトン解離誘起 O-O 結合形成であり、分子内で Ru からヒドロキシへの 2 電子の移動も含んでいる。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  は量論的に  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に戻ることが  $^1\text{H}$  NMR と紫外可視吸収スペクトルから解っている。そこで過酸化水素が生成していると考えた。過酸化水素は 3.3.9 項で定量している。

### 3.3.5 DFT 計算による最適化構造

プロトン解離誘起 O-O 結合形成への理解を深めるため、DFT 計算による理論的研究を行った。考えらえる  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の 2 電子酸化物のギブス自由エネルギー、スピン多重度、ヒドロキシのプロトンの向きを考慮に入れながら計算を行った。これらの核構造を Fig.3-18 に示した。

### 3.3.6 最適化構造のギブスエネルギー、スピン密度、酸解離定数予測および時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による吸収スペクトル予測

$\Delta G^\circ$  値 (一番安定したエネルギーを持つ  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  との差)、スピン多重度、特徴的な構造とスピン密度をまとめたものを Table 3-1 およびエネルギー比較を Fig.3-19, 代表的な構造について Fig.3-20 に示した。

#### • $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$

仮想的な構造として  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  を考えると triplet の方が singlet より  $87.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定である。その最適化構造は複数の水素結合相互作用が  $\text{OH}_2$  と  $\text{OH}$  間 ( $\text{OH}_2 \cdots \text{OH}$ ,  $1.41 \text{ \AA}$ ) と  $\text{OH}_2$  とアンチリジンの中心の N 原子 ( $\text{N}_c$ ) 間 ( $\text{OH}_2 \cdots \text{N}_c$ ,  $1.45 \text{ \AA}$ ) にある。この構造は以前報告した singlet の  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  構造と非常によく似ている。しかし各構造は  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$ ,  $\text{O-O}$  間が短くなったために  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の方が縮こまった構造をしている。しかしこの構造は  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  よりも  $78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  不安定である。紫外可視吸収スペクトルを時間分解 DFT (TD-DFT) によって計算した (Fig.3-21, 22 and Table 3-2, 3)。スペクトルは  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に近いものが予測された。

#### • $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$

$\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  の構造は  $\text{OH}$  の向きが異なる 3 種類の構造  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  and  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{out}})(\text{OH}_{\text{out}})$  を取る可能性がある。 $\text{OH}_{\text{in}}$  と  $\text{OH}_{\text{out}}$  はそれぞれ内向きをアンチリジンと水素結合する向きとし、外向きはバルクに露出する向きとした。Triplet 状態の  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  は singlet の  $^1\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  よりも  $94.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定している。また、 $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  と  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{out}})(\text{OH}_{\text{out}})$  よりも  $4.1$ ,  $51.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定している。これは単一の水素結合や相互作用無しと比べて 2 重の水素結合相互作用 ( $\text{H}_{\text{in}} \cdots \text{N}_c$ ,  $1.94 \text{ \AA}$ ) があ

ることによると考えられる。このことから安定化のためにアンチリジン骨格の N<sub>c</sub> 原子の役割が重要であることが示唆された。O···O 距離は 3.17、2.85、および 3.88 Å であり、過酸化水素(1.50 Å)よりもかなり長く O 原子のファンデルワールス半径(2.8 Å)に近い。したがって O···O 距離を短くし、O-O 結合形成を促進することがエンタルピー的に難しい。スピン密度は任意の **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** で Ru<sup>III</sup> 中心および O 原子に位置していた。ただし OH···N<sub>c</sub> の水素結合相互作用が強くなると Ru<sup>III</sup> 中心のスピン密度は 0.728 から 0.650 に減少し O 原子のスピン密度は 0.261 から 0.345 に増加した。

異なるプロトン配向を持つ 3 つの **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** で紫外可視吸収スペクトルを時間分解 DFT(TD-DFT)によって計算した(Fig.3-23–28, Table 3-4-9)。Fig. 3-29 にまとめたように計算された 3 つの **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** で紫外可視吸収スペクトルは OH 配位子の配向に大きく依存していることが興味深い。<sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>out</sub>) と <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>out</sub>)(OH<sub>out</sub>)では 600 nm を超えるバンドを予測しなかったが、一番安定な <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>)は LMCT(pyan-Ru), π-π\*遷移(pyan)由来の 658 nm のブロードな吸収帯が予測された。これは pH7.0 の **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** で観測された 699 nm の吸収帯と一致した。これらの計算から <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>) と <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>out</sub>) は ΔG°が 4.1 kJ mol<sup>-1</sup> のわずかな違いにもかかわらず、**Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** は主に <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>)として存在することを示唆している。

#### • **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OHOH)**

**Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OHOH)**は O-O 結合を持ち、コア内に Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> と同じ数のプロトンを持つ 2 電子酸化種と仮定した構造で、一重項 <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OHOH)状態は、63.4~67.9 kJ mol<sup>-1</sup> の μ-OHOH のプロトン配向に関係なく、三重項 <sup>3</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OHOH)状態よりも安定している。一重項 <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OH<sub>in</sub>OH<sub>in</sub>)状態の ΔG°値は、<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OH<sub>in</sub>OH<sub>out</sub>)状態の ΔG°値とほとんど同等だった (0.9 kJ mol<sup>-1</sup> 不安定)。<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OH<sub>in</sub>OH<sub>in</sub>)の最適化されたコア構造は、H<sub>in</sub>···N<sub>c</sub> の単一の水素結合相互作用 (1.11Å) を持っているが、他の H<sub>in</sub> 原子は O-O 結合によって立体障害され N<sub>c</sub> と水素結合を形成できない。<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OH<sub>in</sub>OH<sub>in</sub>)と <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OH<sub>in</sub>OH<sub>out</sub>)の ΔG°値とほとんど同等だったのは水素結合できない H<sub>in</sub> が H<sub>out</sub> と同様な状態にあるためと考えられる。TD-DFT 計算結果 Fig.3-34 でスペクトルが似通っていることもこれを支持する。ただし、仮定した最安定構造の <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OH<sub>in</sub>OH<sub>out</sub>)で

さえ <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>)と比較して 78.1 kJ mol<sup>-1</sup> 不安定である。これは O-O 結合が <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>) から自発的に形成されないことを予測する。これは、pH 7.0 での共鳴ラマンスペクトルデータでの O-O 結合形成の実験的観察がないことと一致している。

#### • **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)(OH)**

**Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)(OH)**は **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** の脱プロトン化種として仮定され、同様の方法で



計算された。 ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$ および ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{out}})$ はいずれもプロトン配向内向き  $\text{H}_{\text{in}}$  で最適化された。計算された  $\Delta G^\circ$  値は  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  より  $13.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  高くなっている。コア内の  $\text{Hin}\cdots\text{Nc}$  距離 ( $2.03\text{\AA}$ ) は一般的な水素結合長 ( $\sim 2.0\text{\AA}$ ) よりも長く、 $\text{Hin}$  原子が水素結合を介して  $\text{Nc}$  と相互作用しなくなり、 $\text{OH}$  配位子の自由回転が可能になることを示唆している。 ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  の  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離 ( $3.05\text{\AA}$ ) は、 $\text{Hin}\cdots\text{Nc}$  の二重水素結合相互作用をもつ、 ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  の  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離 ( $3.17\text{\AA}$ ) よりも短くなっている。ただし、 ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  での  $\text{O}-\text{O}$  形成を促進するために利用できる  $\text{O}-\text{O}$  結合エンタルピーはほとんどありません。 ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  の UV-可視吸収スペクトルは、TD-DFT によって計算されました (Fig.3-35,36 および Table.3-14,15)。一重項  ${}^1\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  の場合、 $\Delta G^\circ$  値は  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  の値より  $9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  低くなる。 ${}^1\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  のコア構造を注意深く調べると、 $\text{Hin}$  と  $\text{Nc}$  の間の水素結合相互作用 ( $1.45\text{\AA}$ )、非常に短い  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離 ( $1.53\text{\AA}$ ) であることが分かる。この距離では  $\text{O}-\text{O}$  結合が形成されていると考えられる。その結果、 ${}^1\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  は、 $\Delta G^\circ$  値とコア構造の特徴 (下記参照) の点で  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  と本質的に等しい。

#### • $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$

pH 11.5 で実験的に観察された  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の最適化された構造も同様の方法で計算されました。一重項状態の場合、 $\text{Hin}\cdots\text{Nc}$  の水素結合 ( $1.45\text{\AA}$ ) 相互作用により、 ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  は  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{out}})$  と比較して  $52.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定している。 $\text{O}-\text{O}$  結合距離は  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  と  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{out}})$  の両方で  $1.53\text{\AA}$  であり、過酸化水素のそれ ( $1.50\text{\AA}$ ) と一致しています。三重項  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  の  $\Delta G^\circ$  値は、わずか ( $3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の違いで  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  の値より安定である。ただし、 ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  のコア内の  $\text{Hin}\cdots\text{Nc}$  距離 ( $1.04\text{\AA}$ ) は、 $\text{Hin}$  がヒドロキソから  $\text{Nc}$  に移動して  $\text{O}\cdots\text{Hin}-\text{Nc}$  の結合を形成するかのように、 $\text{O}-\text{Hin}$  結合長 ( $1.45\text{\AA}$ ) よりも大幅に短くなります。この結果は、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  のコアにおける三重項状態と一重項状態の間の項間交差が、 $\text{Nc}$  ( $\text{Hin}-\text{Nc}$  結合形成の場合) と  $\text{O}$  (ヒドロキソ形成) のサイト間の  $\text{H}_{\text{in}}$  の交換によって容易に誘導されることを示唆している。 ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  と  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  の TD-DFT 計算により紫外可視吸収スペクトルを予測した (Fig.3-37-40 および Table 3-17-20)。 ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  の計算されたスペクトルは  $533 \text{ nm}$  の  $\pi\text{-}\pi^*$  ( $\text{pyan}$ ) 遷移と  $795 \text{ nm}$  の  $\text{MLCT}(\text{Ru-pyan})$  と  $\pi\text{-}\pi^*$  ( $\text{pyan}$ ) 遷移の強い吸収帯を予測した。一方の  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  では  $667 \text{ nm}$  の  $\text{MLCT}(\text{Ru-pyan})$  遷移を予測した。後者のスペクトルは pH 11.5 で観察された実験スペクトルによりよく適合しており、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  は pH 11.5 の溶液中に  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  のほうが  $3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  不安定にもかかわらず  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  ではなく  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  として存在することを示唆している。

#### • $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OO})$

**Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH)**からプロトン解離した **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO)** の最適化された構造も同様の方法で計算された。一重項 <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO)状態は、三重項 <sup>3</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO)状態と比較して 48.6 kJ mol<sup>-1</sup> 安定しています。これは、<sup>3</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO)の O-O 結合距離が非常に長いのでこれは、酸素原子のとのスピン密度が高いために発生する可能性がある O1 (1.017)および O2 (0.815)。しかし、<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO)の ΔG°値は <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH<sub>in</sub>)のそれより 50.6 kJ mol<sup>-1</sup> 高い。<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO) のコア構造は、<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH<sub>in</sub>)の Ru<sup>II</sup>-O 結合 (2.14-2.11Å) および O-O 結合 (1.53Å) と比較して Ru<sup>II</sup>-O 結合 (2.05Å) および O-O (1.46Å) 結合が短くなるように縮小されている。<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH<sub>in</sub>)は μ-OO 架橋上にプロトン化することでコア構造が緩くなりより安定する。

**Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)**の 2 電子酸化種の状態を盛り込んだ、**Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** から **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH)**へのプロトン解離誘起分子内 O-O 結合形成機構をスキーム 2 に示した。<sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)から <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>)へのアコ配位子のプロトン解離定数(式 8)の pK<sub>a2</sub> 値はそれらの 78.8 kJ mol<sup>-1</sup> の ΔG°の差から pK<sub>a2</sub><sup>cal</sup> = -9.05 として計算された。非常に小さい pKa 値は pH7.0 で **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** が存在する実験的観察とよく一致している。



一方、<sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OO)を形成する <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH<sub>in</sub>)上の μ-OOH<sub>in</sub> リガンドの pK<sub>a3</sub> 値 (式 9) は、それらの間の ΔG°の差 50.6 kJ mol<sup>-1</sup> から pK<sub>a3</sub><sup>cal</sup> = 13.6 として計算された。この値は、理論データと実験データの間の共通のエラーを保証する場合、過酸化水素の pKa 値(11.62)<sup>42</sup>に近い。ただし、実験的および理論的に提供された pKa 値の間に対イオンと溶媒和ケージの寄与について考慮する必要がある場合がある。

Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>)と <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH<sub>in</sub>)の間の ΔG°の差 4.1 kJ mol<sup>-1</sup> で OH<sup>-</sup>配位子のプロトン解離定数は pK<sub>a1</sub><sup>cal</sup> = 5.5 に相当する。この値は実験値 pK<sub>a1</sub> = 9.7 (eq 6)よりも低くなっている。ただし、中間種として <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)(OH<sub>in</sub>)を想定した場合、pK'<sub>a1</sub> 値は ΔG°の差 13.7 kJ mol<sup>-1</sup> から pK'<sub>a1</sub><sup>cal</sup> = 7.2 と計算された。Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>)と <sup>1</sup>Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH<sub>in</sub>)の間の ΔG°の差に基づいて計算された pK<sub>a1</sub><sup>cal</sup> = 5.5 よりも実験値 pK<sub>a1</sub> = 9.7 に比較的近い値である。この結果は

$\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$ からのプロトンの放出が  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$ 中間体を生成する可能性が高いことを示唆している。

${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$ のスピン密度分布データはほかの  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心と比較してオキソ配位子 ( $\text{O}_2$ , 1.087) とそのオキソに結合した  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心 ( $\text{Ru}_2$ , 0.861) に局在し、た、非常にユニークな状態を取る。ヒドロキソ配位子 ( $\text{O}_1$ , 0.012) とそれに結合した  $\text{Ru}$  ( $\text{Ru}_1$ , -0.015) にはスピン密度が低い。これは  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$ コアが  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH} : \text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}^\bullet$ よりも  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_{\text{in}} : \text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}^\bullet$ の形式的な酸化状態を取ることを意味する。おそらく、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$ からのプロトン解離は脱プロトン化したオキソ配位子から結合した  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心への分子内電子移動を引き起こし、他の  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心への電子ホッピングに協調して  $\text{Ru}^{\text{II}}$  を形成します( $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_{\text{in}} : \text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}^\bullet$ , スキーム 2B の 2nd step)。ラジカルカップリングによるその後の  $\text{O-O}$  結合形成では、オキシルラジカルが、ヒドロキソ配位からそれに結合した  $\text{Ru}^{\text{II}}$  中心への逆電子移動によって  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_{\text{in}}$  ユニット上に形成され、他の  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心に結合した方のオキシルラジカルとともに協奏的に起こる。ただし、三重項状態から一重項状態に交差する項間交差のエネルギー障壁 ( ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$ と  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$ の  $\Delta G^\circ = 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) は、Nc (Hin-Nc 結合形成の場合) と O (Hin-Nc 結合形成の場合) のサイト間の  $\text{H}_{\text{in}}$  交換によって最小化される。これは、分子内  $\text{O-O}$  結合形成に対する  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ のアンチリジン骨格配位子の重要な役割を強調しています。その結果、 ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$ での  $\text{O-O}$  結合形成は、プロトン解離によって  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$ から生成される  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$ 中間体を介したこれらの協調分子内電子/プロトン移動を伴うことによって達成される。

### 3.3.7 チタンポルフィリンによる過酸化水素定量

過酸化水素が  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ から遊離して水分子を取り込む事で  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ が再生すると仮定した。このことを検証するために  $[\text{TiO}(\text{tpypH}_4)]^{4+}$  (tpyp = 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrinate) complex (Ti-TPyP reagent)<sup>41</sup> を使用した分光光度法により溶液中に遊離した過酸化水素を分析した。

#### Analysis of hydrogen peroxide.

検量線作成では 0.05~1 mM の過酸化水素水(250  $\mu\text{L}$ ), 4.8 M の硝酸(250  $\mu\text{L}$ )と 50  $\mu\text{M}$  の  $[\text{TiO}(\text{tpypH}_4)]^{4+}$ を含む 50 mM の塩酸溶液 (Ti-TPyP 試薬) 250  $\mu\text{L}$  の混合溶液 (総量 750  $\mu\text{L}$ ) を調整し、その後室温で 10 分間静置した。分光光度測定前に溶液を水で更に 2.5 mL になるよう希釈した。さまざまな濃度の過酸化水素 ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ )を含む溶液の紫外可視吸収スペクトルを Fig.3-42A、このときの検量線は 433 nm での吸光度の減少( $\Delta A_{433}$ )と  $\text{CH}_2\text{O}_2$  の関係から得た(Fig.3-42B)。

$\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ の化学酸化による過酸化水素定量は 0.5 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ と

1.0 等量の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を含むリン酸緩衝液(pH11.5, 5 mL)中で調査した。反応溶液の一部(25  $\mu\text{L}$ )を経時的に採取し、水で 10 倍に希釈しました。希釈したサンプル溶液 (250  $\mu\text{L}$ ) を、4.8 M 硝酸 (250  $\mu\text{L}$ ) と 50  $\mu\text{M}$  Ti-TPyP 試薬 (250  $\mu\text{L}$ ) の混合溶液に加え (総量 750  $\mu\text{L}$ ) 室温で 10 分間放置した。検量線測定と同様に、分光光度測定の前に、サンプル溶液を水でさらに 2.5mL に希釈しました。サンプル溶液の代わりに同量の水を加えることにより、同様の方法でブランク溶液を調製した。サンプル溶液を添加した後の溶液 (2.5 mL) の紫外可視吸収スペクトルを Fig.3-43A に示します。Ru 錯体の吸収スペクトルは、溶液の観察されたスペクトルから差し引いた。サンプル溶液の  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  値は、サンプル溶液の  $\Delta A_{433}$  値と検量線から分析されました。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の反応で生成される過酸化水素の量の時間経過を Fig.3-43B に示した。

20 分後、0.11  $\mu\text{mol}$  (収率 4.3%) の過酸化水素が確実に検出された。しかし、過酸化水素と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の別の反応による分解のために過酸化水素の量は時間とともに徐々に減少した。この反応に関しては第5章で取り扱う。

### 3.4 結言

I2M 機構で O-O 結合形成が進行する Ru 錯体では高い酸化状態が必ずしも必要でないにもかかわらず  $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$  からの O-O 結合形成が観測されていた。今回の報告で  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の近接した  $\text{OH}_2$  と  $\text{OH}$  配位子をもつユニークな  $\text{Ru}_2$  核に焦点を当て、分子内 O-O 結合形成に対する機構的な洞察を得た。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  コア内の 1 つのプロトンの解離によって誘導された分子内カップリングを介した O-O 結合形成が観測され  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成することが示された。これは  $\text{Ru}^{3+}$  中心の低酸化状態レベルでの O-O 結合形成の最初の観測と考えられる。この反応は理論計算によって各構造の最適化された構造から考察した。 $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  はプロトン解離すると  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  中間体が生成し中間体の形式的な構造はスピン密度マッピングから  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_{\text{in}} : \text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}\cdot$  であることが示唆された。さらにオキシラジカルが、ヒドロキソ配位からそれに結合した  $\text{Ru}^{\text{II}}$  中心への逆電子移動によって  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_{\text{in}}$  ユニット上に形成され、他の  $\text{Ru}^{\text{III}}$  中心に結合した方のオキシラジカルとともに協奏的に起こることで  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成することが予想された。この反応は三重項状態から一重項状態に交差する項間交差を含み通常エネルギー差が大きい。しかしアンチリジン骨格上の N 原子  $\text{N}_c$  と  $\mu\text{-OOH}$  上の O でプロトンの授受が起きることでそのエネルギー障壁を 3.1  $\text{kJ mol}^{-1}$  と小さくなることが明らかになった。近接したアコあるいはヒドロキソ配位子を有することおよびアンチリジン骨格の  $\text{N}_c$  のようなプロトンアクセプターの存在が O-O 結合形成に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

### 3.5 参考文献

- (1) Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J. R.; Kamiya, N. Crystal Structure of Oxygen-Evolving Photosystem II at a Resolution of 1.9 Å. *Nature* **2011**, *473* (7345), 55–60. <https://doi.org/10.1038/nature09913>.
- (2) Suga, M.; Akita, F.; Hirata, K.; Ueno, G.; Murakami, H.; Nakajima, Y.; Shimizu, T.; Yamashita, K.; Yamamoto, M.; Ago, H.; Shen, J. R. Native Structure of Photosystem II at 1.95 Å Resolution Viewed by Femtosecond X-Ray Pulses. *Nature* **2015**, *517* (7532), 99–103. <https://doi.org/10.1038/nature13991>.
- (3) Kern, J.; Chatterjee, R.; Young, I. D.; Fuller, F. D.; Lassalle, L.; Ibrahim, M.; Gul, S.; Fransson, T.; Brewster, A. S.; Alonso-Mori, R.; Hussein, R.; Zhang, M.; Douthit, L.; de Lichtenberg, C.; Cheah, M. H.; Shevela, D.; Wersig, J.; Seuffert, I.; Sokaras, D.; Pastor, E.; Weninger, C.; Kroll, T.; Sierra, R. G.; Aller, P.; Butryn, A.; Orville, A. M.; Liang, M.; Batyuk, A.; Koglin, J. E.; Carbajo, S.; Boutet, S.; Moriarty, N. W.; Holton, J. M.; Dobbek, H.; Adams, P. D.; Bergmann, U.; Sauter, N. K.; Zouni, A.; Messinger, J.; Yano, J.; Yachandra, V. K. Structures of the Intermediates of Kok's Photosynthetic Water Oxidation Clock. *Nature* **2018**, *563* (7731), 421–425. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0681-2>.
- (4) Suga, M.; Akita, F.; Yamashita, K.; Nakajima, Y.; Ueno, G.; Li, H.; Yamane, T.; Hirata, K.; Umena, Y.; Yonekura, S.; Yu, L. J.; Murakami, H.; Nomura, T.; Kimura, T.; Kubo, M.; Baba, S.; Kumasaka, T.; Tono, K.; Yabashi, M.; Isobe, H.; Yamaguchi, K.; Yamamoto, M.; Ago, H.; Shen, J. R. An Oxyl/Oxo Mechanism for Oxygen-Oxygen Coupling in PSII Revealed by an x-Ray Free-Electron Laser. *Science*. **2019**, *366* (6463), 334–338. <https://doi.org/10.1126/science.aax6998>.
- (5) Cox, N.; Pantazis, D. A.; Lubitz, W. Current Understanding of the Mechanism of Water Oxidation in Photosystem II and Its Relation to XFEL Data. *Annu. Rev. Biochem.* **2020**, *89* (1), 795–820. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-011520-104801>.
- (6) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (43), 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- (7) Concepcion, J. J.; House, R. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (39), 15560–15564. <https://doi.org/10.1073/pnas.1212254109>.
- (8) Barber, J.; Tran, P. D. From Natural to Artificial Photosynthesis. *J. R. Soc. Interface* **2013**, *10* (81), 20120984. <https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0984>.
- (9) Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1* (1), 0003. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>.
- (10) Blakemore, J. D.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12974–13005. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00122>.
- (11) Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. Artificial Photosynthesis: Molecular Systems for Catalytic Water Oxidation. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (24), 11863–12001. <https://doi.org/10.1021/cr400572f>.
- (12) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>.
- (13) Zhang, B.; Sun, L. Artificial Photosynthesis: Opportunities and Challenges of Molecular Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2216–2264. <https://doi.org/10.1039/c8cs00897c>.
- (14) Shaffer, D. W.; Xie, Y.; Concepcion, J. J. O–O Bond Formation in Ruthenium-Catalyzed Water Oxidation: Single-Site Nucleophilic Attack vs. O–O Radical Coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (20), 6170–6193. <https://doi.org/10.1039/C7CS00542C>.
- (15) Meyer, T. J.; Sheridan, M. V.; Sherman, B. D. Mechanisms of Molecular Water Oxidation in Solution and on Oxide Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (20), 6148–6169. <https://doi.org/10.1039/C7CS00465F>.
- (16) Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Mohamed, E. A.; Yagi, M. Recent Advances in the Development of Molecular Catalyst-Based Anodes for Water Oxidation toward Artificial Photosynthesis. *ChemSusChem* **2019**, *12* (9), 1775–1793. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802795>.
- (17) Watabe, S.; Tanahashi, Y.; Hirahara, M.; Yamazaki, H.; Takahashi, K.; Mohamed, E. A.; Tsubonouchi, Y.; Zahran, Z. N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Critical Hammett Electron-Donating Ability of Substituent

- Groups for Efficient Water Oxidation Catalysis by Mononuclear Ruthenium Aquo Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (19), 12716–12723. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01623>.
- (18) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. One Site Is Enough. Catalytic Water Oxidation by  $[\text{Ru}(\text{Tpy})(\text{Bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{Tpy})(\text{Bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16462–16463. <https://doi.org/10.1021/ja8059649>.
- (19) Yagi, M.; Tajima, S.; Komi, M.; Yamazaki, H. Highly Active and Tunable Catalysts for O<sub>2</sub> Evolution from Water Based on Mononuclear Ruthenium(II) Monoaquo Complexes. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (15), 3802. <https://doi.org/10.1039/c0dt01826k>.
- (20) Schulze, M.; Kunz, V.; Frischmann, P. D.; Würthner, F. A Supramolecular Ruthenium Macrocyclic with High Catalytic Activity for Water Oxidation That Mechanistically Mimics Photosystem II. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (6), 576–583. <https://doi.org/10.1038/nchem.2503>.
- (21) Dogutan, D. K.; McGuire, R.; Nocera, D. G. Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman  $\beta$ -Octafluoro Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9178–9180. <https://doi.org/10.1021/ja202138m>.
- (22) Han, Y.; Wu, Y.; Lai, W.; Cao, R. Electrocatalytic Water Oxidation by a Water-Soluble Nickel Porphyrin Complex at Neutral Ph with Low Overpotential. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (11), 5604–5613. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00924>.
- (23) Wada, T.; Tsuge, K.; Tanaka, K. Electrochemical Oxidation of Water to Dioxygen Catalyzed by the Oxidized Form of the Bis(Ruthenium – Hydroxo) Complex in H<sub>2</sub>O. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39* (8), 1479–1482. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000417\)39:8<1479::AID-ANIE1479>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1479::AID-ANIE1479>3.0.CO;2-4).
- (24) Bozoglian, F.; Romain, S.; Ertem, M. Z.; Todorova, T. K.; Sens, C.; Mola, J.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Benet-Buchholz, J.; Fontrodona, X.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Llobet, A. The Ru–Hbpp Water Oxidation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (42), 15176–15187. <https://doi.org/10.1021/ja9036127>.
- (25) Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. A Molecular Ruthenium Catalyst with Water-Oxidation Activity Comparable to That of Photosystem II. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (5), 418–423. <https://doi.org/10.1038/nchem.1301>.
- (26) Hirahara, M.; Nagai, S.; Takahashi, K.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. New Series of Dinuclear Ruthenium(II) Complexes Synthesized Using Photoisomerization for Efficient Water Oxidation Catalysis. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (15), 7627–7635. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01264>.
- (27) Tanahashi, Y.; Nagai, S.; Tsubonouchi, Y.; Hirahara, M.; Sato, T.; Mohamed, E. A.; Zahran, Z. N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Efficient Electrocatalytic Water Oxidation by a Dinuclear Ruthenium(II) Complex with Vicinal Aquo and Hydroxo Groups Adsorbed on a TiO<sub>2</sub> Electrode. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (12), 12172–12184. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02242>.
- (28) Nakazono, T.; Parent, A. R.; Sakai, K. Cobalt Porphyrins as Homogeneous Catalysts for Water Oxidation. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (57), 6325–6327. <https://doi.org/10.1039/c3cc43031f>.
- (29) Okamura, M.; Kondo, M.; Kuga, R.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Hayami, S.; Praneeth, V. K. K.; Yoshida, M.; Yoneda, K.; Kawata, S.; Masaoka, S. A Pentanuclear Iron Catalyst Designed for Water Oxidation. *Nature* **2016**, *530* (7591), 465–468. <https://doi.org/10.1038/nature16529>.
- (30) Glasoe, P. K.; Long, F. A. USE OF GLASS ELECTRODES TO MEASURE ACIDITIES IN DEUTERIUM OXIDE 1,2. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (1), 188–190. <https://doi.org/10.1021/j100830a521>.
- (31) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

- (32) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (33) O'boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.
- (34) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. Proton-Coupled Electron Transfer in Molecular Electrocatalysis: Theoretical Methods and Design Principles. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (13), 6427–6443. <https://doi.org/10.1021/ic5002896>.
- (35) Hirahara, M.; Nagai, S.; Takahashi, K.; Watabe, S.; Sato, T.; Saito, K.; Yui, T.; Umemura, Y.; Yagi, M. Mechanistic Insight into Reversible Core Structural Changes of Dinuclear  $\mu$ -Hydroxoruthenium(II) Complexes with a 2,8-Di-2-Pyridyl-1,9,10-Anthridine Backbone Prior to Water Oxidation Catalysis. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (17), 10235–10246. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00978>.
- (36) Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Rochford, J.; Zong, R.; Thummel, R. P.; Fujita, E. Water Oxidation by a Mononuclear Ruthenium Catalyst: Characterization of the Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (37), 14649–14665. <https://doi.org/10.1021/ja203249e>.
- (37) Nakamoto, K.; Nonaka, Y.; Ishiguro; Urban, M. W.; Suzuki, M.; Kozuka, M.; Nishida, Y.; Kida, S. Resonance Raman and Infrared Spectra of Molecular Oxygen Adducts of N,N'-Ethylenebis(2,2-Diacetyethylideneamino)Cobalt(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (12), 3386–3391. <https://doi.org/10.1021/ja00376a024>.
- (38) Suzuki, M.; Ishiguro, T.; Kozuka, M.; Nakamoto, K. Resonance Raman Spectra, Excitation Profiles, and Infrared Spectra of [Co(salen)]<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Solid State. *Inorg. Chem.* **1996**, *20* (1980), 1993–1996. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja00376a024>.
- (39) Brunold, T. C.; Solomon, E. I. Reversible Dioxygen Binding to Hemerythrin. 1. Electronic Structures of Deoxy- and Oxyhemerythrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (36), 8277–8287. <https://doi.org/10.1021/ja990334s>.
- (40) Wada, T.; Ohtsu, H.; Tanaka, K. Catalytic Four-Electron Oxidation of Water by Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of a Bis(Ruthenium-Bipyridine) Complex. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (8), 2374–2381. <https://doi.org/10.1002/chem.201102236>.
- (41) Matsubara, C.; Kawamoto, N.; Takamura, K. Oxo[5, 10, 15, 20-Tetra(4-Pyridyl)Porphyrinato]Titanium(IV): An Ultra-High Sensitivity Spectrophotometric Reagent for Hydrogen Peroxide. *Analyst* **1992**, *117* (11), 1781. <https://doi.org/10.1039/an9921701781>.
- (42) Chock, P. B.; Dewar, R. B. K.; Halpern, J.; Wong, L.-Y. Reactions of Pentacyanocobaltate(II) with Hydrogen Peroxide, Hydroxylamine, and Cyanogen Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (1), 82–84. <https://doi.org/10.1021/ja01029a017>.

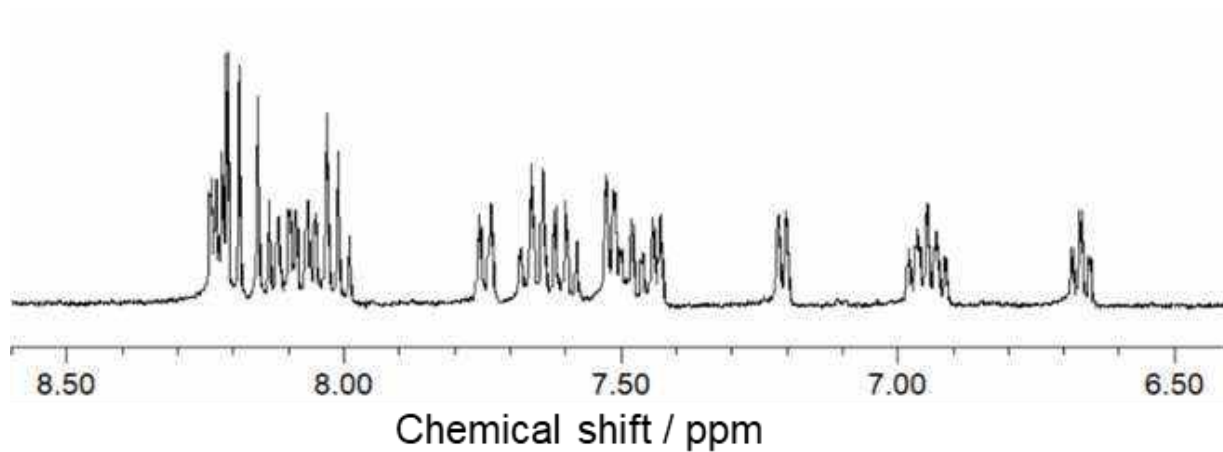


Fig.3-1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 1 mM *proximal, proximal*-[Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(OH)(OH<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ([Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) in D<sub>2</sub>O containing 0.1 M phosphate buffer at pD 7.0.



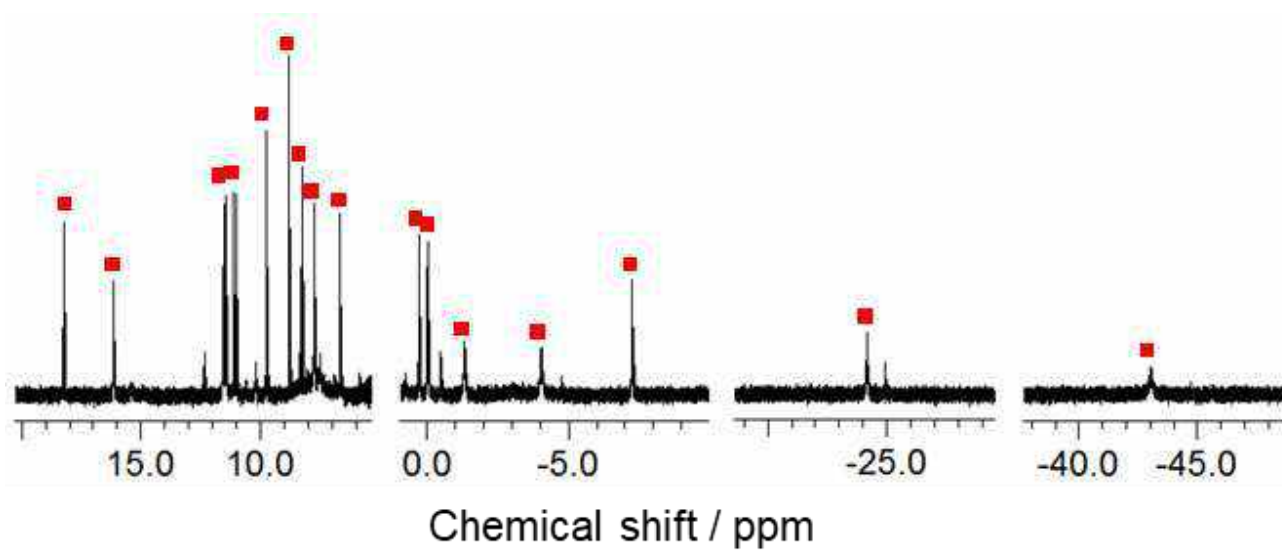


Figure 3-2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  containing 0.1M PBS (700MHz, pD 7.4)

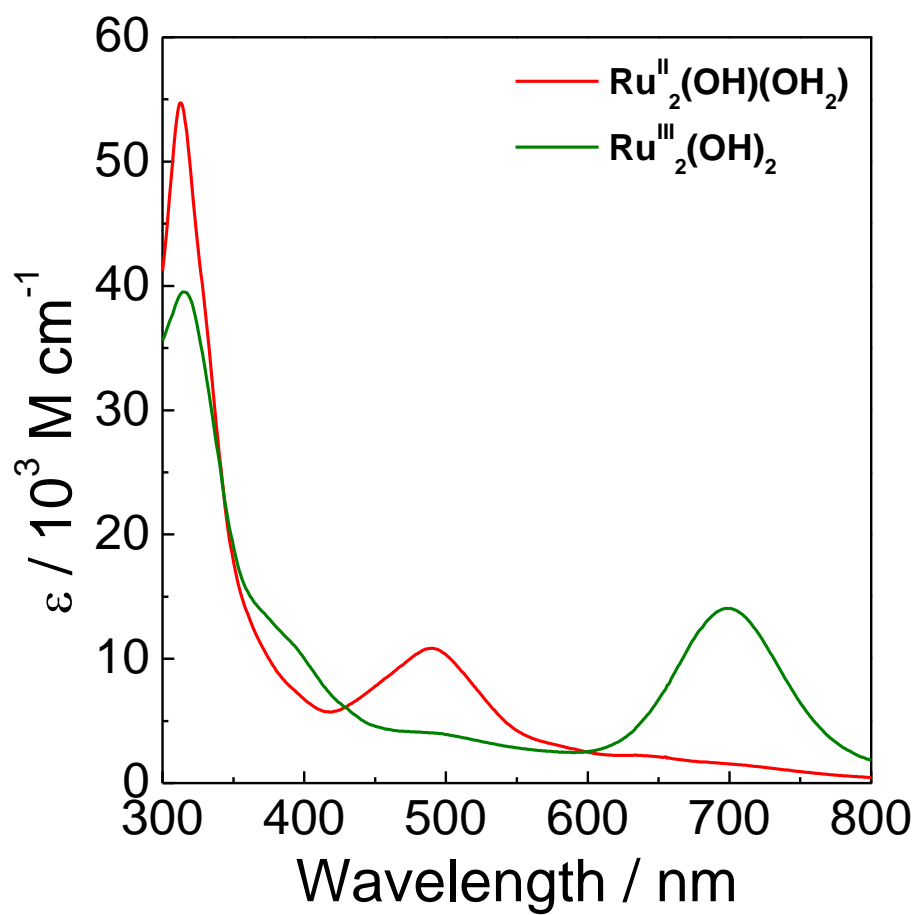


Fig. 3-3 UV-vis. absorption spectra of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  in 0.1 M phosphate buffer at pH 7.0.

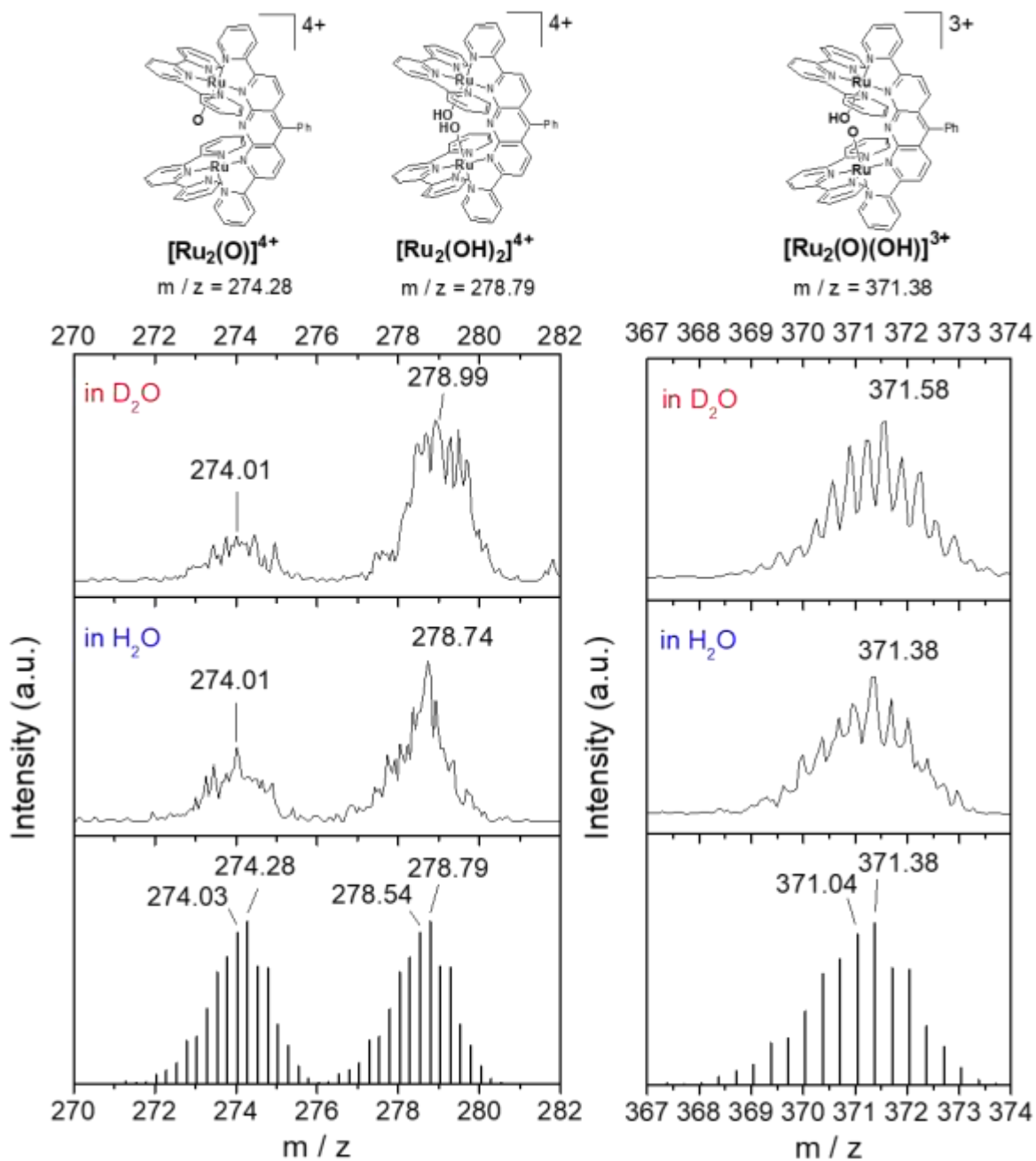


Fig.3-4 ESI-MS data of  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  in a phosphate buffer solution in  $\text{H}_2\text{O}$  (middle) and  $\text{D}_2\text{O}$  (top) media at pH and pD 7.0, respectively, and corresponding simulated isotopic patterns (bottom) of the assigned species. The structures and peak  $m/z$  values of the assigned species are indicated on the top of figures.

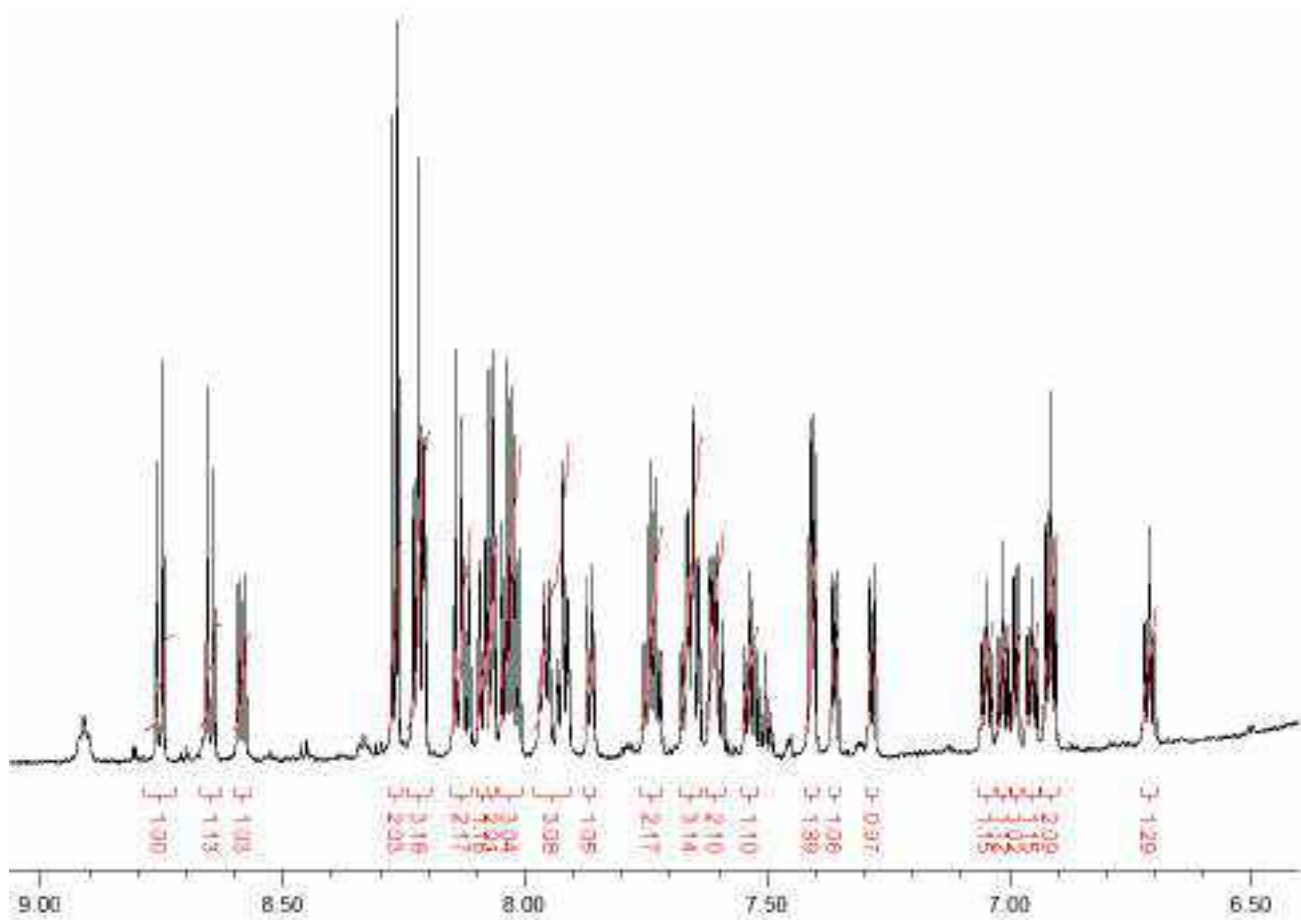


Fig. 3-5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})](\text{PF}_6)_3$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

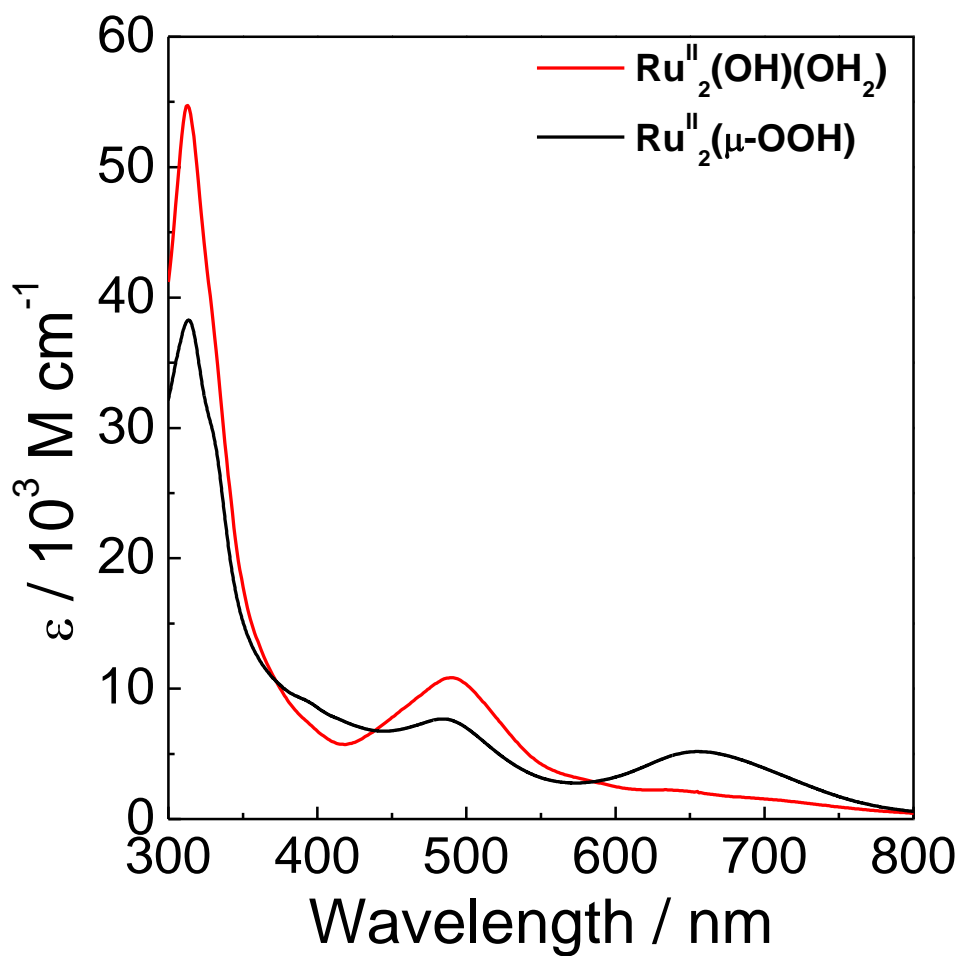


Fig. 3-6 UV-vis. absorption spectra of  $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_3$  in 0.1 M phosphate buffer at pH 7.0. and  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})](\text{PF}_6)_3$  in acetonitrile.

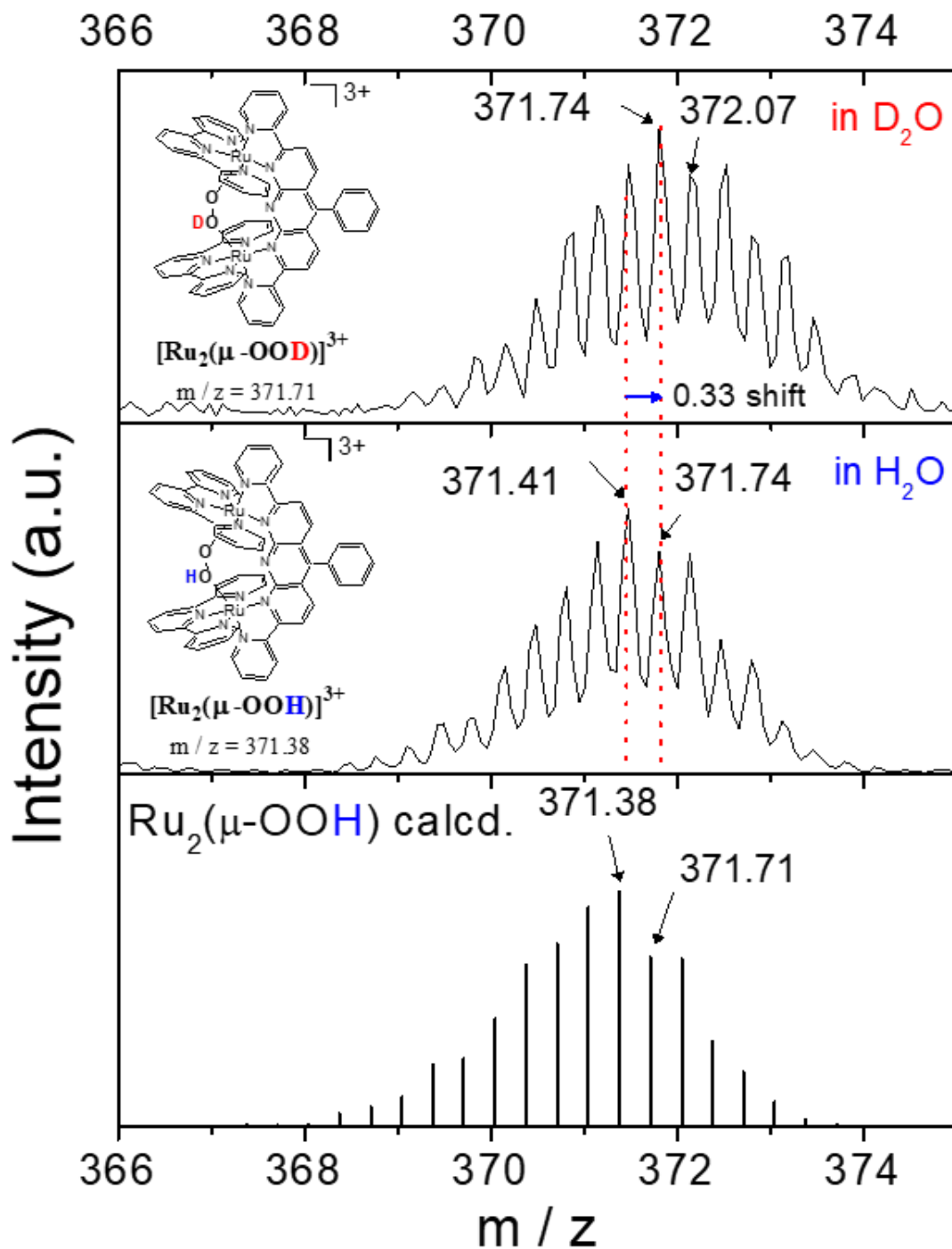


Fig.3-7 ESI MS data of  $Ru^{II}_2(\mu-OOH)$  ( $(Ru_2)_{ox}$ ) in a phosphate buffer solution in  $H_2O$  (middle) and  $D_2O$  (top) media at pH and pD 11.5, respectively, and the corresponding simulated isotopic patterns (bottom) of the assigned  $[Ru_2(tpy)_2(L)(\mu-OOH)]^{3+}$  species (considering resonance Raman spectral data). The structures and peak  $m/z$  values of the assigned species are indicated in the figures.

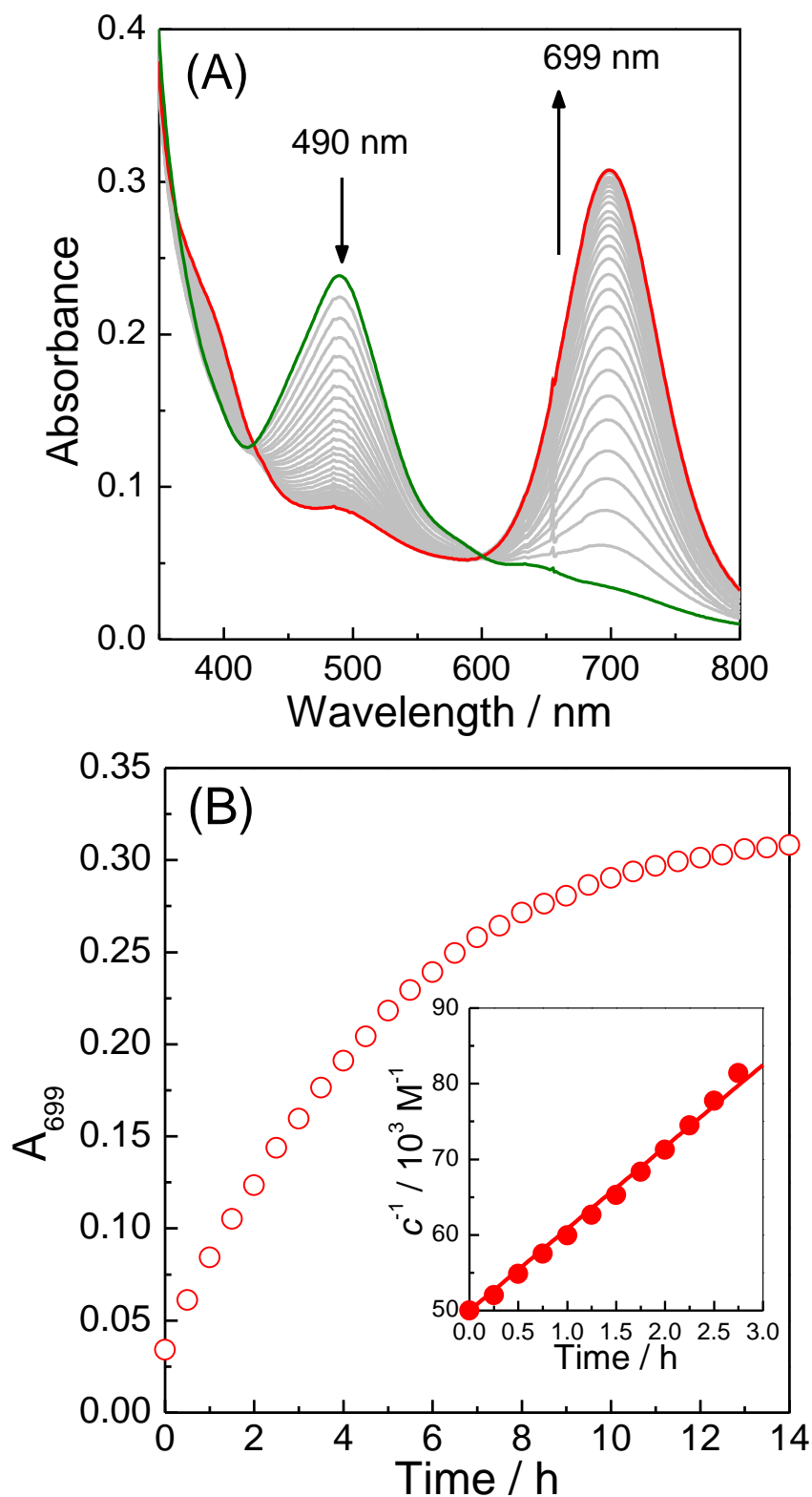
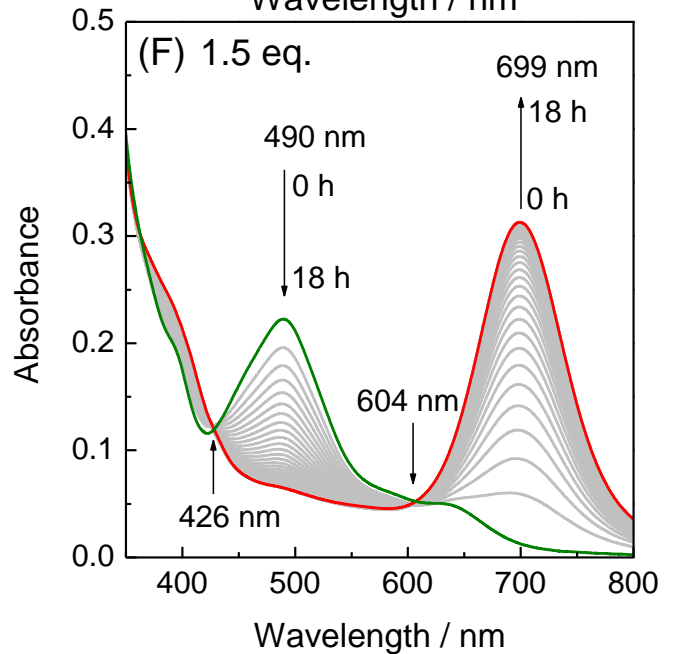
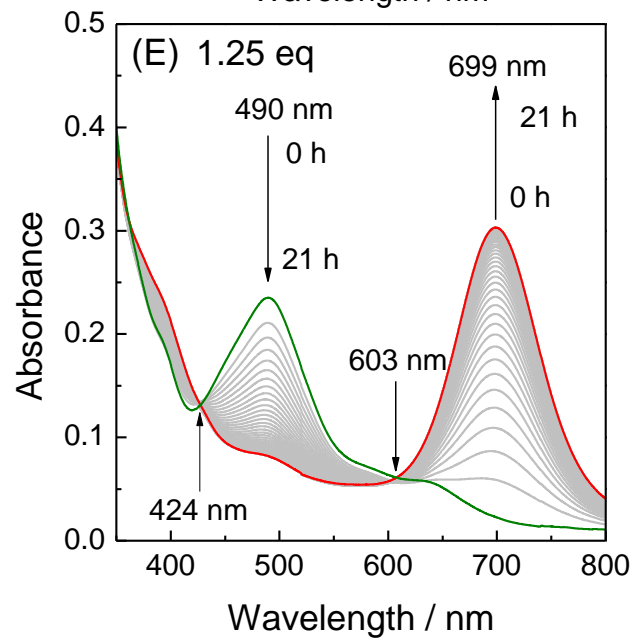
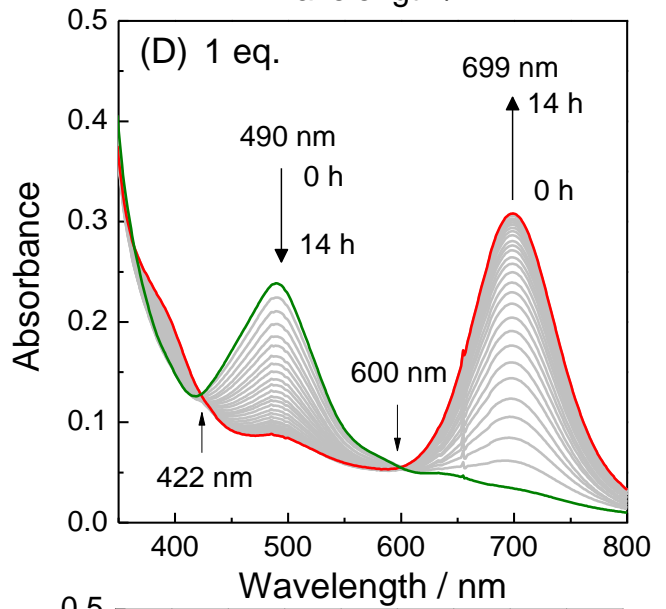
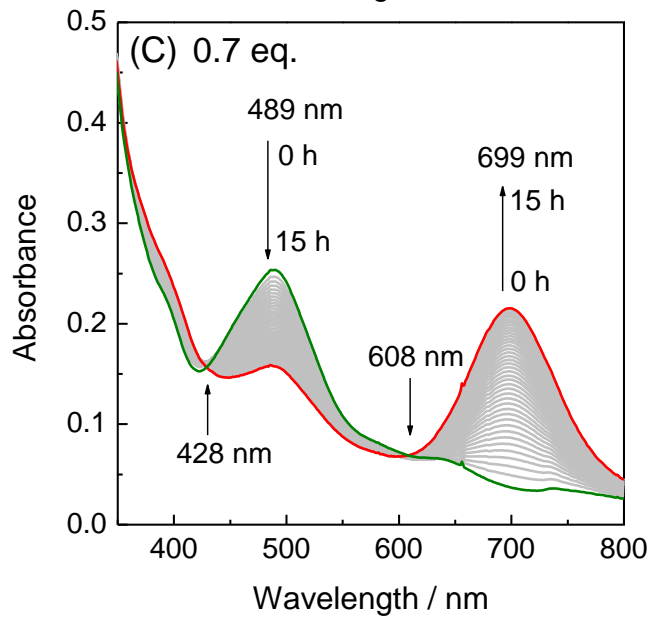
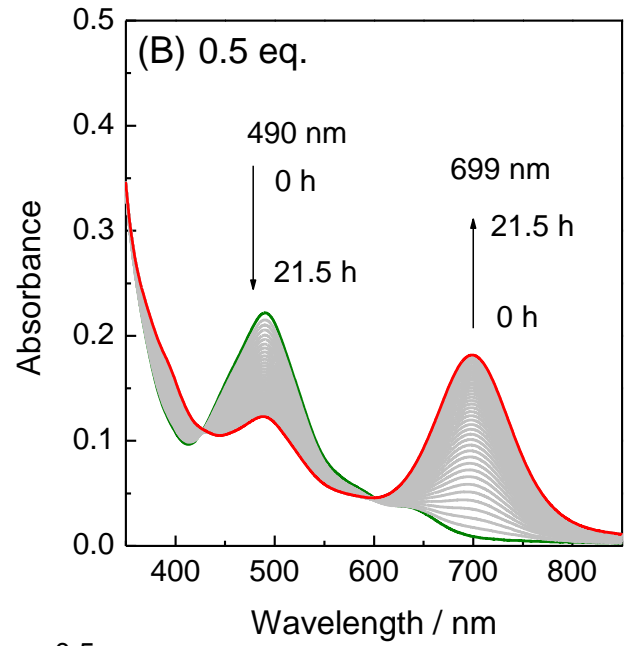
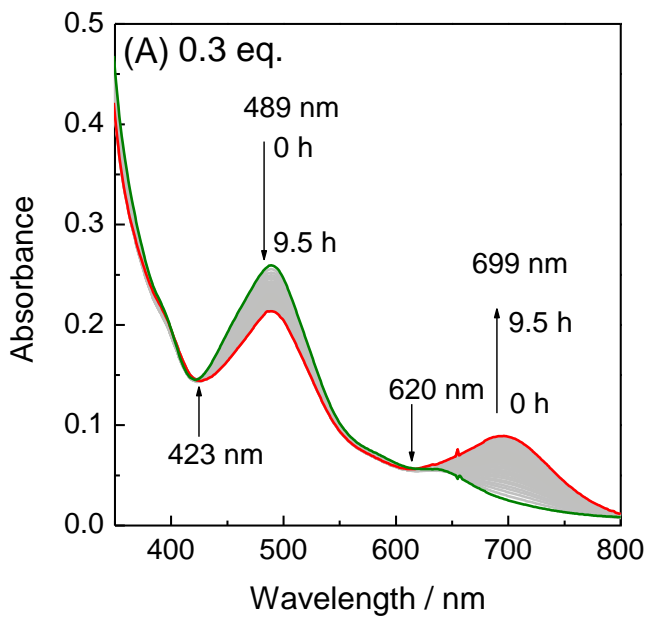


Fig. 3-8 (A) UV-visible absorption spectral change of  $20 \mu\text{M Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in a  $0.1\text{M}$  phosphate buffer solution at  $\text{pH } 7.0$  in adding  $1.0$  equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The spectra were recorded each  $30$  min. (B) Time course of the absorbance ( $A_{699}$ ) at  $699$  nm (inset: plots of  $c^{-1}$  versus time;  $c$  is the concentration of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ ).





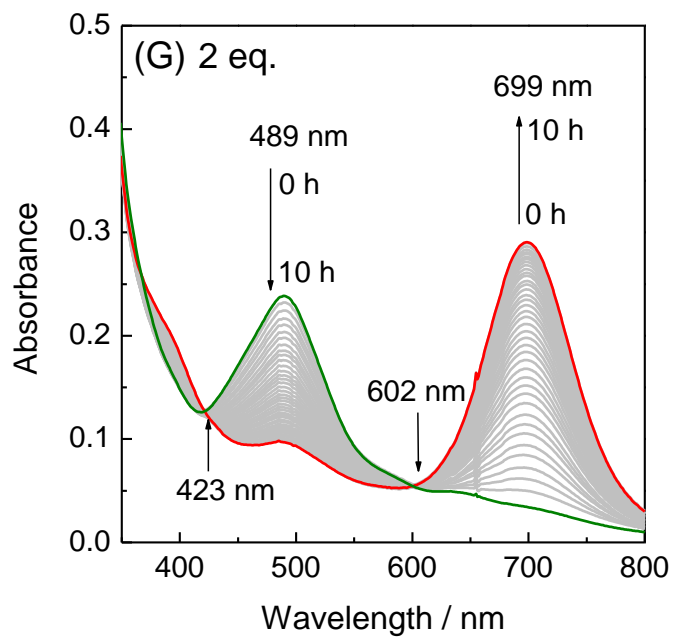


Figure 3-9  $20 \mu\text{M}$   $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in a  $0.1\text{M}$  phosphate buffer solution at  $\text{pH } 7.0$  in adding various equivalent  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The spectra are taken with saturation of the spectral change. The spectra at 0 min and saturated are indicated by green and red, respectively.

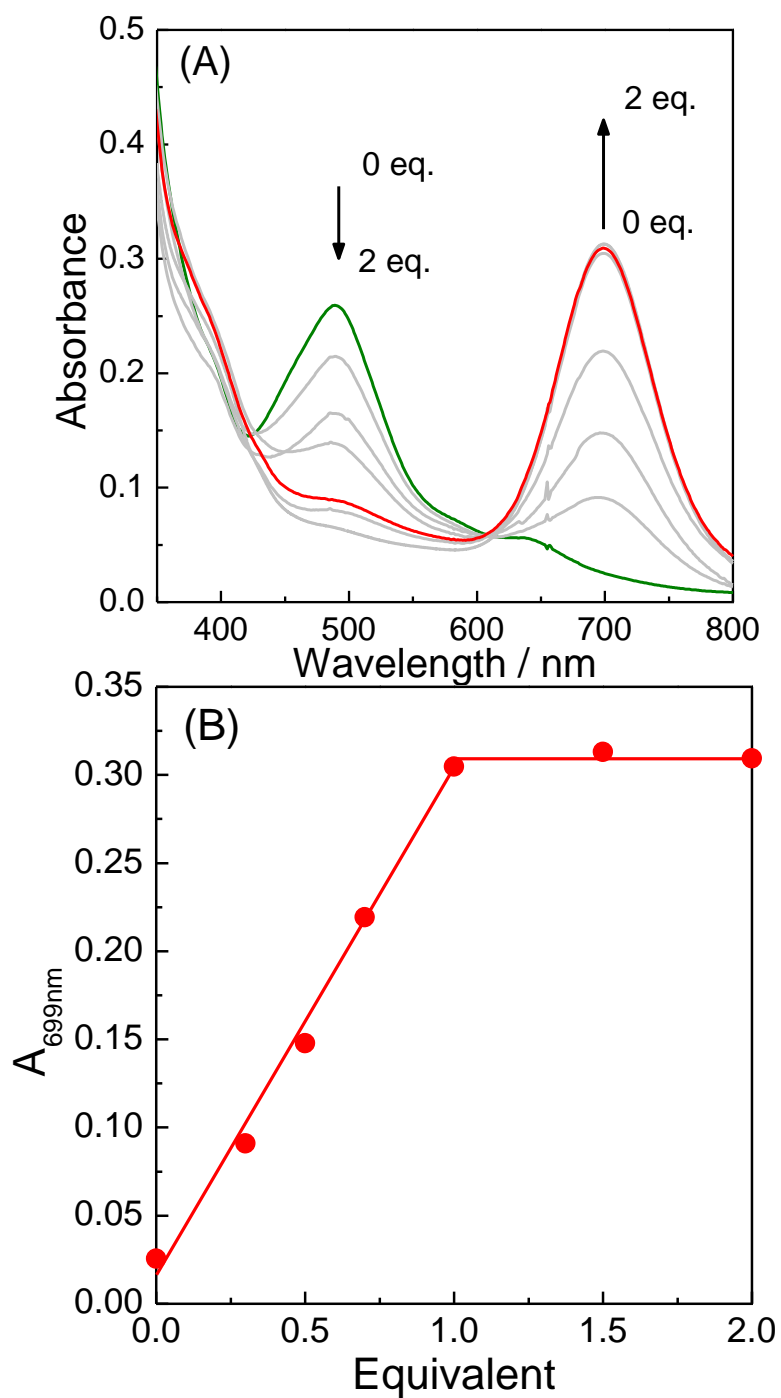


Fig.3-10 (A) UV-visible absorption spectral change of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in titration with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . The spectra are taken with saturation of the spectral change. The spectra at 0 and 1.0 eq of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  are indicated by green and red, respectively. (B) Plots of  $A_{699\text{nm}}$  versus equivalents of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

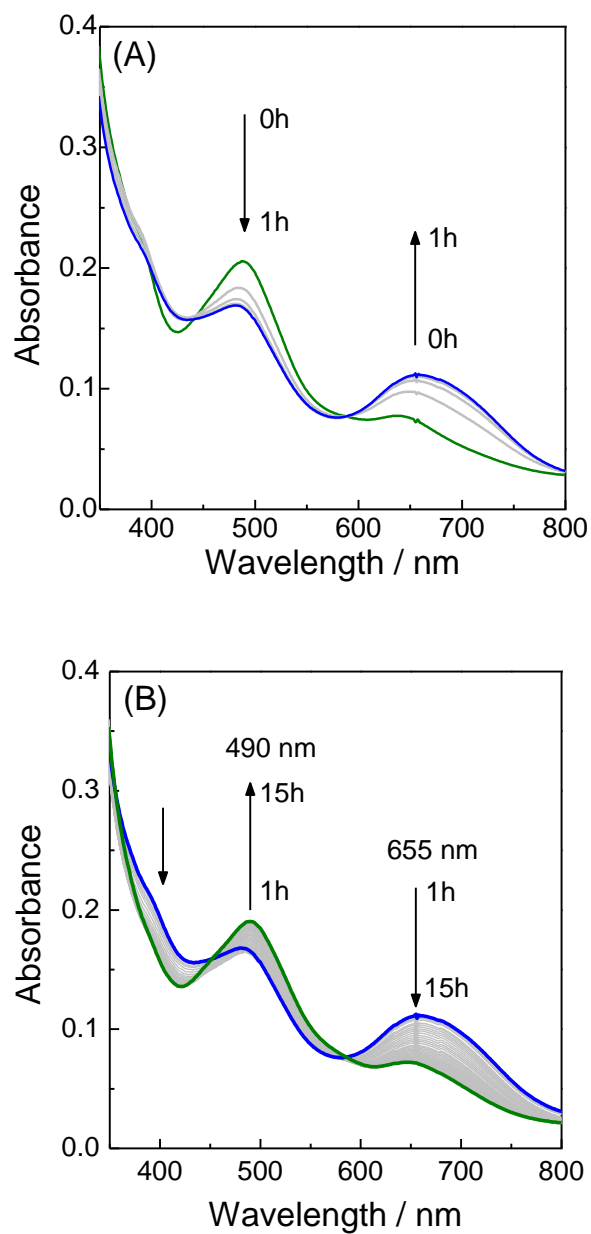


Fig.3-11 UV-visible absorption spectral change of  $20 \mu\text{M } p,p\text{-Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in a  $0.1\text{M}$  phosphate buffer solution at  $\text{pH } 11.5$  in adding 1 equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  from 0 to 1 h (A) and from 1 h to 15 h (B). The spectra were recorded each 15 min.

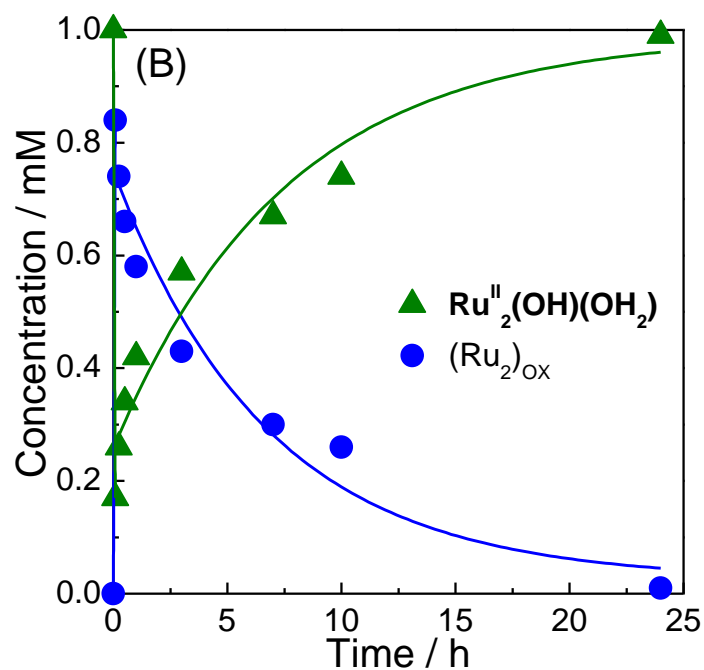
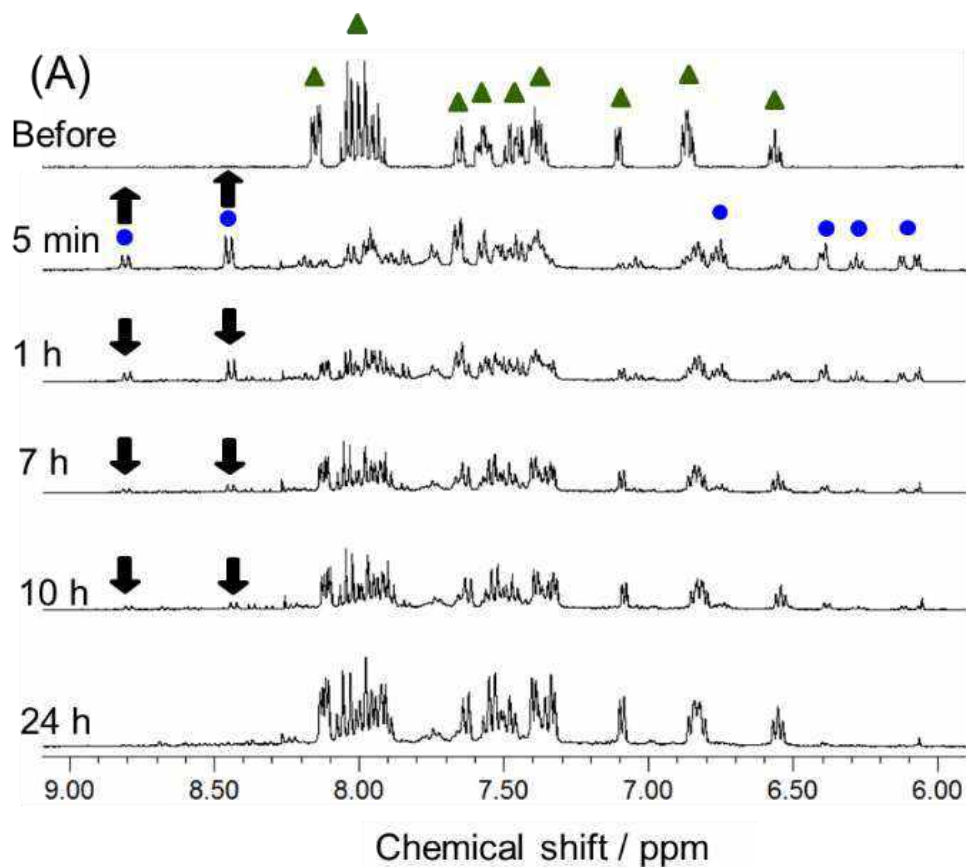


Fig.3-12 (A)  $^1\text{H}$  NMR (700MHz) spectral change of 0.1 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  (marked by green triangles) in the reaction with 1.0 equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in  $\text{D}_2\text{O}$  containing 0.1M PBS at  $\text{pD} = 11.7$ . The signals for the oxidized product of  $(\text{Ru}_2)_{\text{ox}}$  are marked by the blue circles in the 5 min spectrum. (B) The time courses of concentrations of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  (green triangles) and  $(\text{Ru}_2)_{\text{ox}}$  (blue circles).

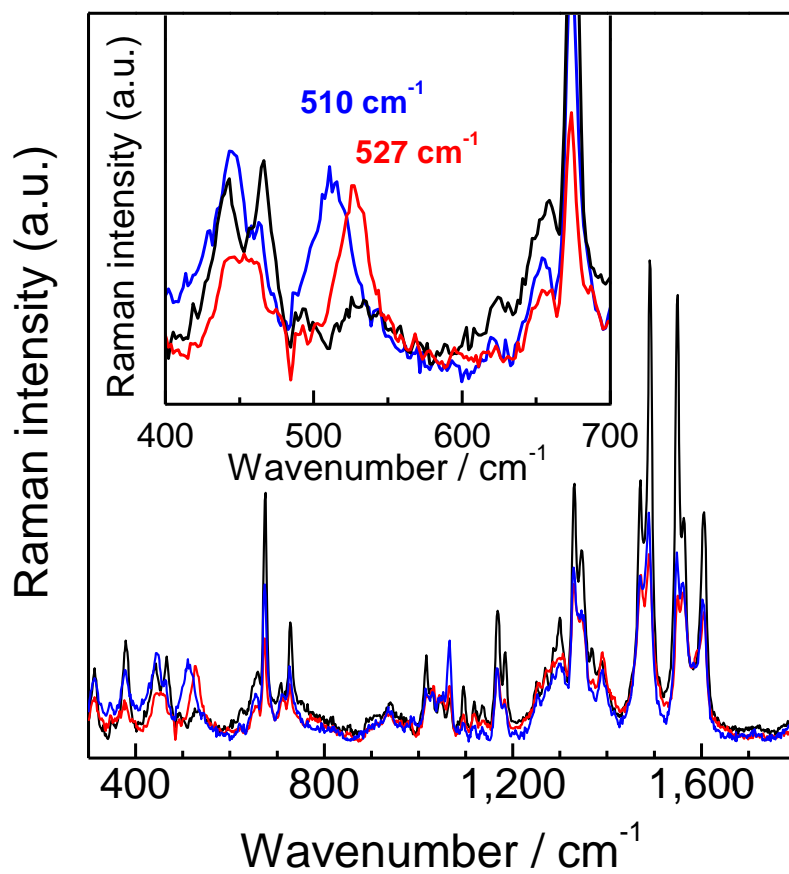


Fig.3-13 Resonance Raman spectra of 1.0 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  before (black line) and after (red and blue lines) adding 1.0 equivalent  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 0.1 M phosphate buffer in  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (black and red lines) and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (blue line) media at pH 11.5. The inset shows the corresponding spectra in a range of 400 ~ 700  $\text{cm}^{-1}$ .

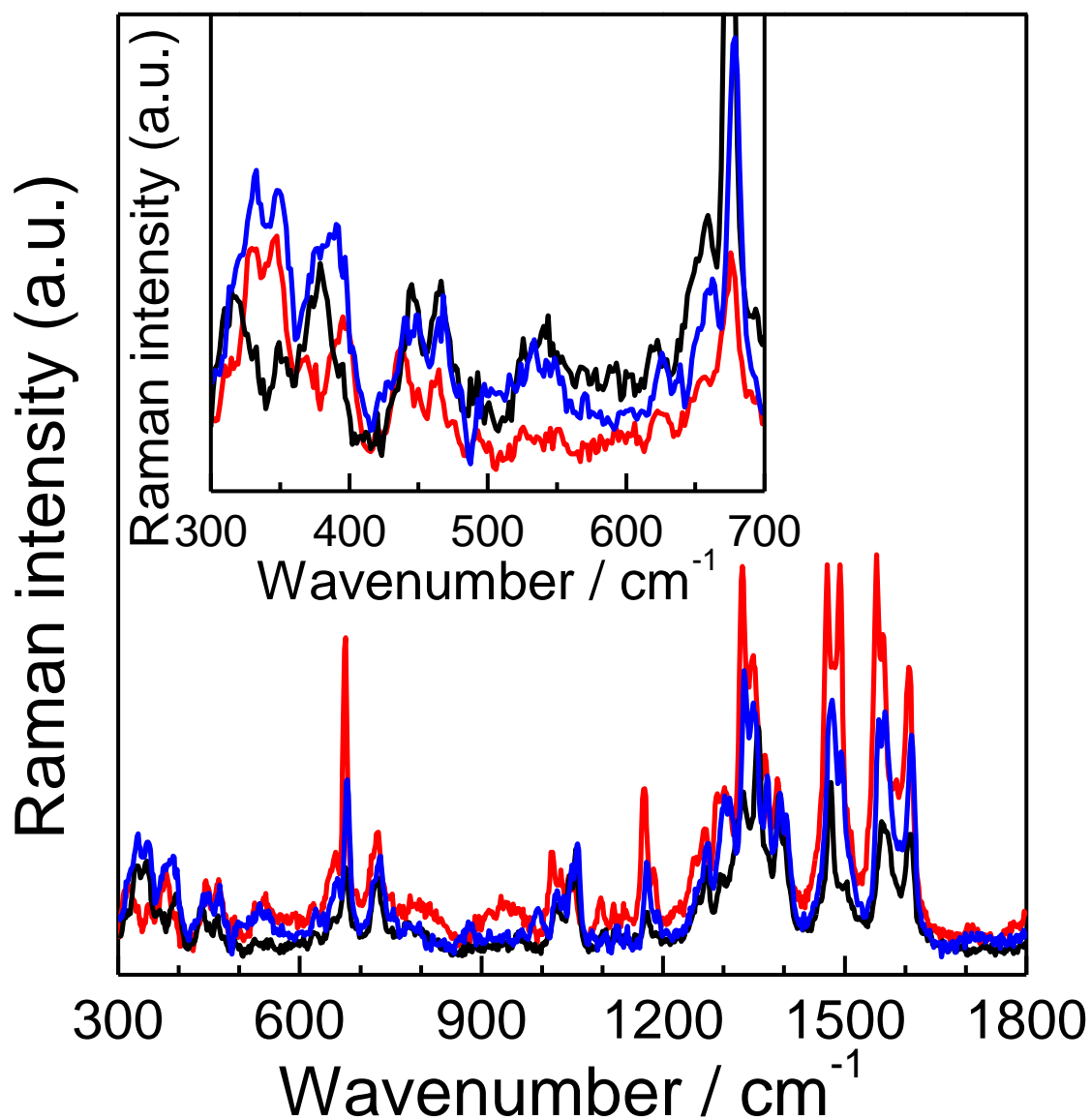


Fig.3-14 Resonance Raman spectra of 1 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  before (black line) and after (red and blue lines) adding 1.0 equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 0.1 M phosphate buffer in  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (black and red lines) and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (blue line) media at pH and pD 7.0. The inset shows the corresponding spectra in a range of 300 ~ 700  $\text{cm}^{-1}$ .

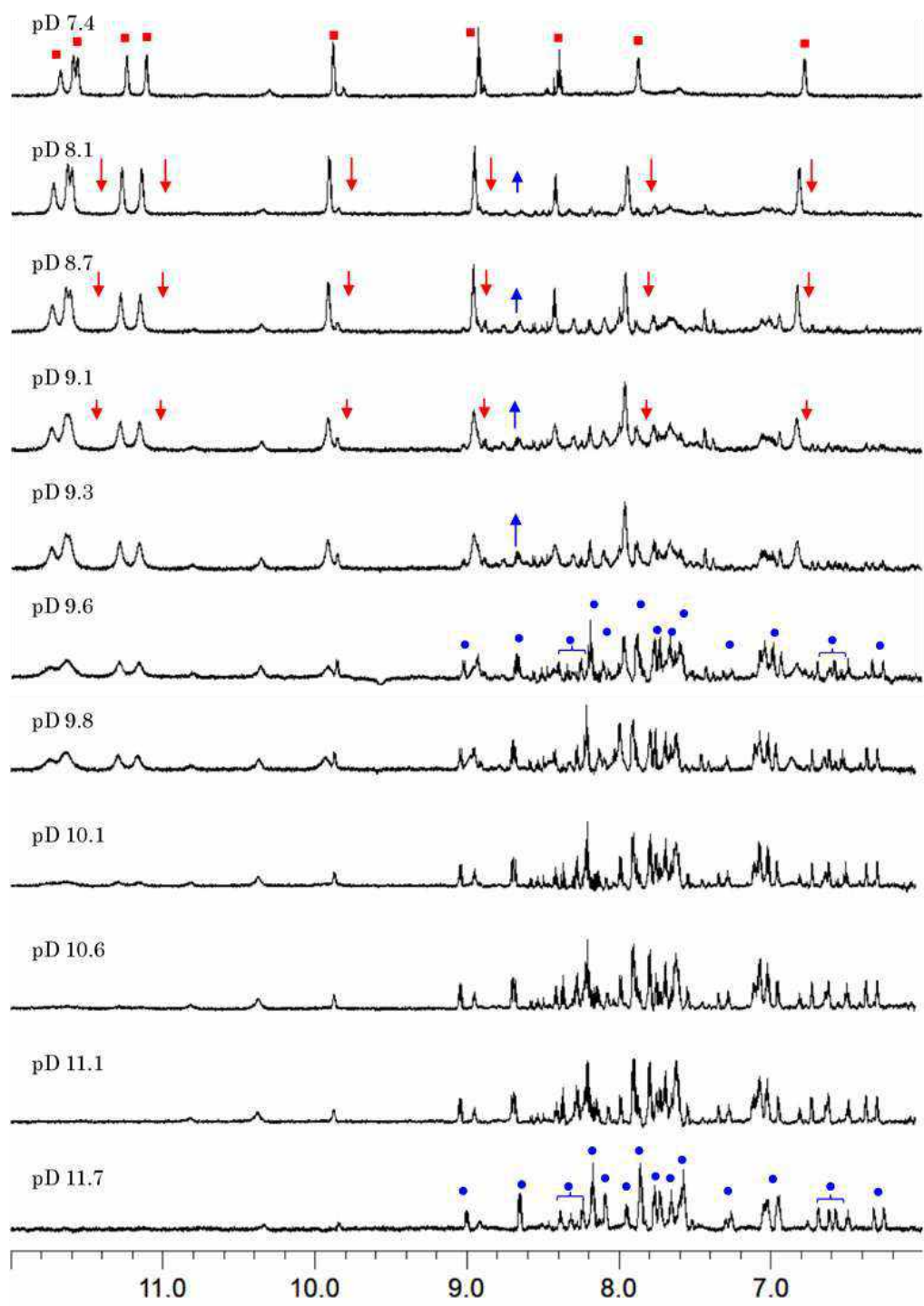


Fig.3-15  $^1\text{H-NMR}$  spectral change of 2 mM  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  in titration with  $\text{NaOD}$ . *p,p*- $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  was formed by oxidation of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  by 1 equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  at pD 7.4.

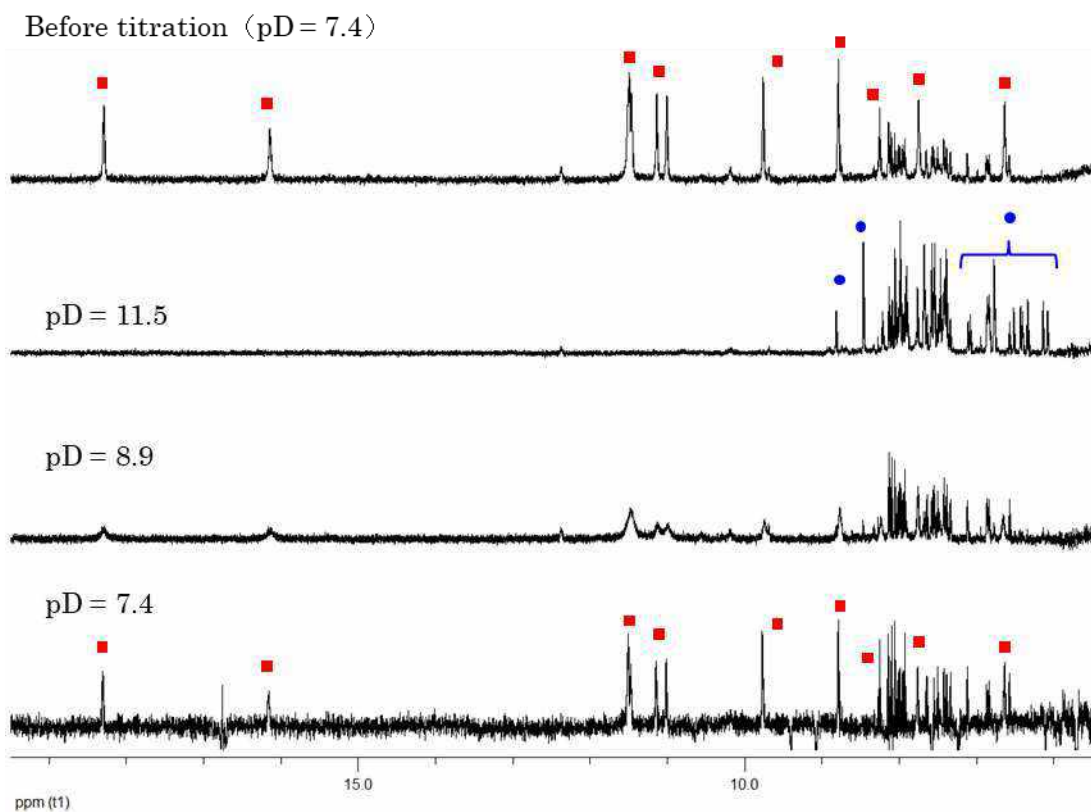


Fig.3-16  $^1\text{H-NMR}$  spectral change of 2 mM  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  in reversible titration with sulfuric acid to pD of a 11.5 to 7.4.



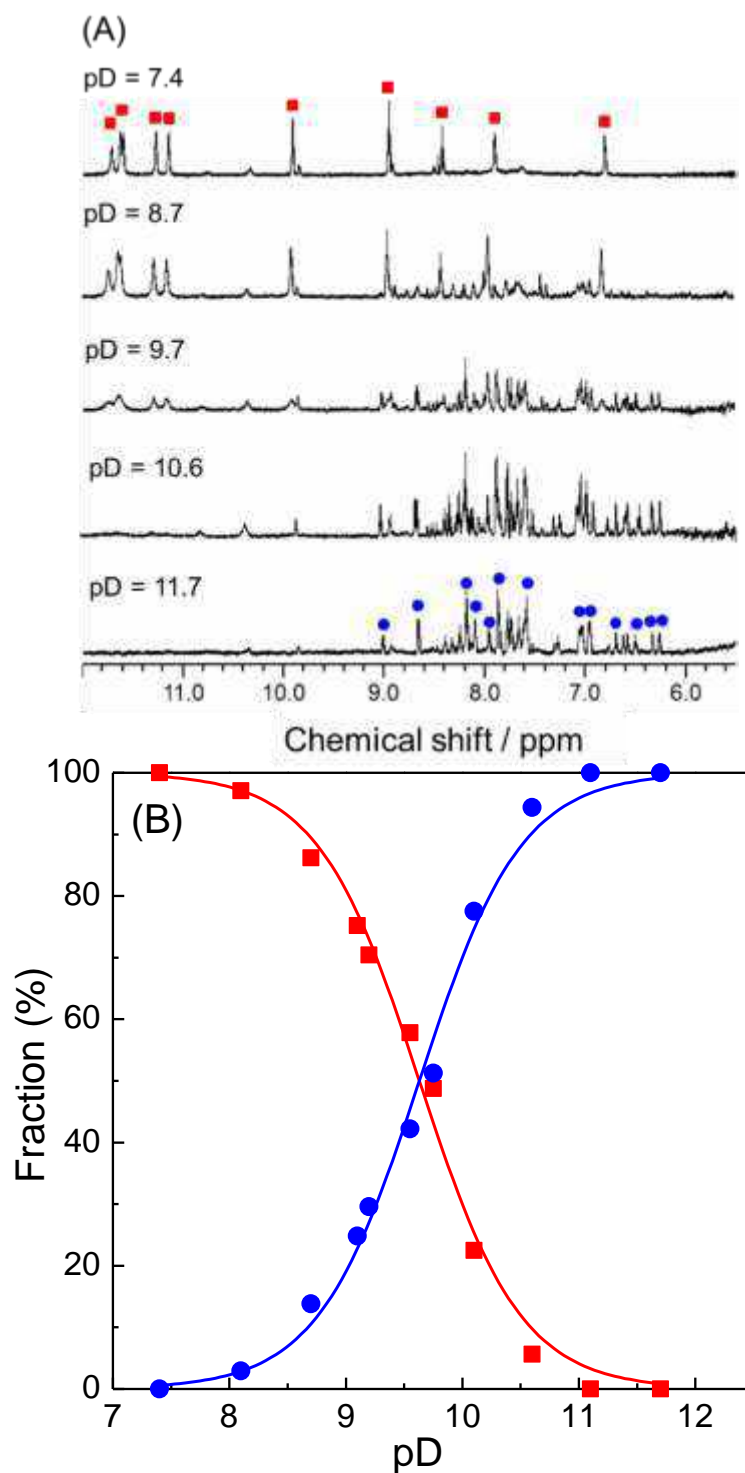
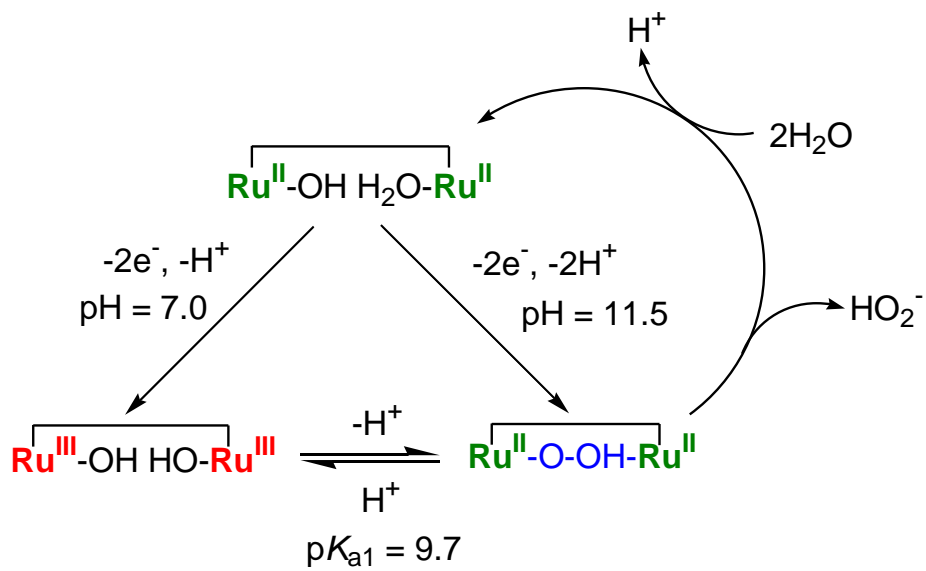


Fig. 3-17 (A)  $^1\text{H}$ -NMR spectral change of 2 mM  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  in titration with  $\text{NaOD}$ .  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  was formed by oxidation of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  by 1 equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  at pD 7.4. (B) The fraction changes of  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  (red squares, calculated by 6.8 ppm signal) and oxidized product (blue circles, calculated by 8.7 ppm signal) with pD.



**Scheme 1** Scheme of oxidation reactions of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  at pH 7.0 and 11.5.

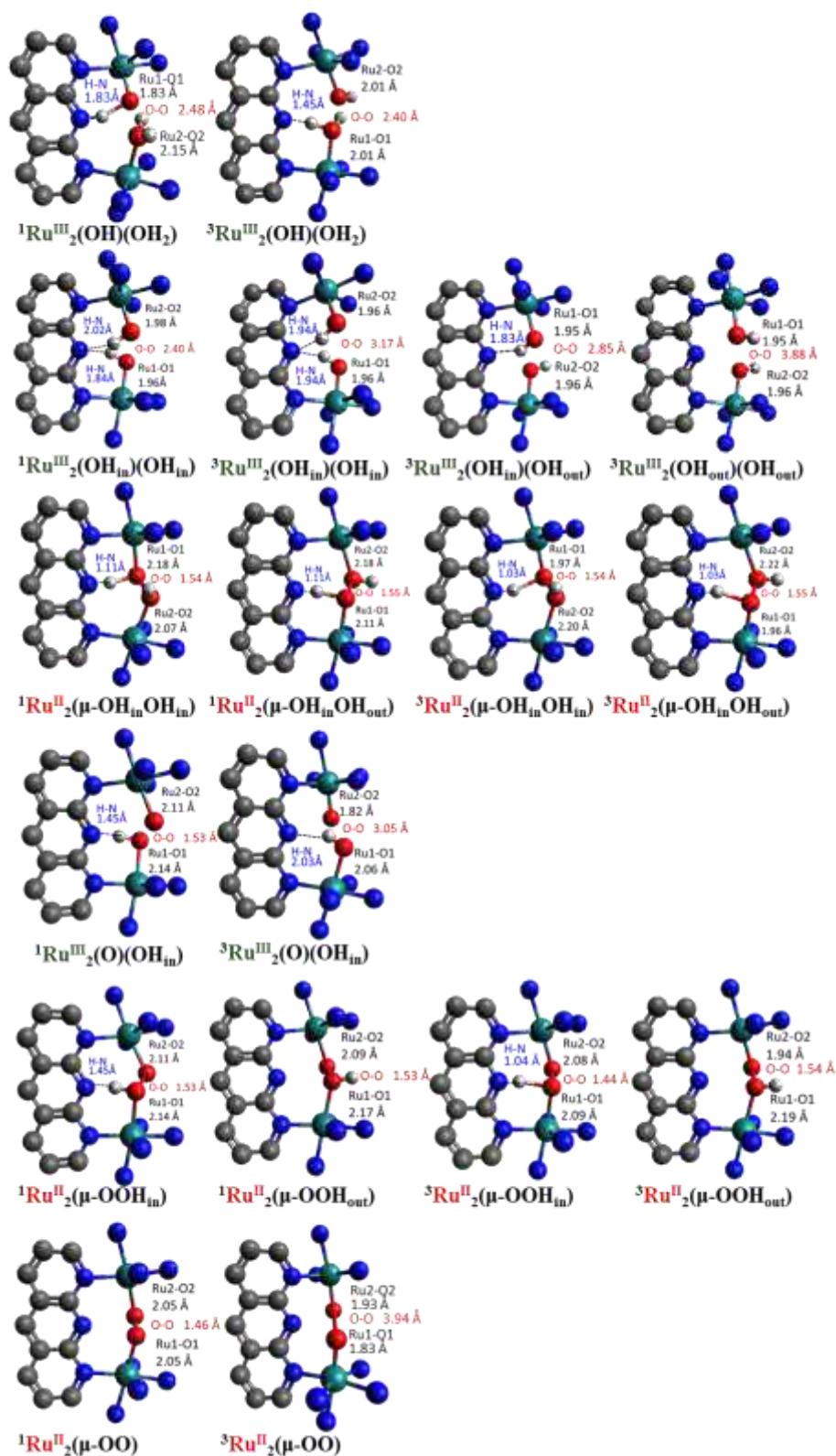


Fig.3-18 DFT-optimized Ru<sub>2</sub> core-geometry of the ruthenium complexes listed in Table 1. Color code: hydrogen; white, carbon; gray, nitrogen; blue, oxygen; red, ruthenium; green.

Table 3-1 Summary of  $\Delta G^\circ$ , marked structural features and spin densities provided by DFT calculations<sup>a)</sup>

Complex	Spin multiplicity	H orientation	$\Delta G$ / kJ mol <sup>-1 b)</sup>	Distance / Å <sup>c)</sup>				Spin density			
				Ru1-O1	Ru2-O2	O-O	N <sub>c</sub> -H	Ru1	Ru2	O1	O2
Ru <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OH)(OH <sub>2</sub> )	Singlet	—	+166.0	1.83	2.15	2.48	1.07	—	—	—	—
	Triplet	—	+78.8	2.01	2.01	2.40	1.45	0.860	0.845	0.097	0.135
Ru <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Singlet	H <sub>in,in</sub>	+94.6	1.96	1.98	2.40	1.84 2.02	—	—	—	—
	Triplet	H <sub>in,in</sub>	0	1.96	1.96	3.17	1.94 1.94	0.701	0.701	0.292	0.292
		H <sub>in,out</sub>	+51.1	1.95	1.96	2.85	1.83	0.650	0.724	0.345	0.266
		H <sub>out,out</sub>	+4.1	1.95	1.96	3.88	—	0.728	0.728	0.261	0.261
Ru <sup>II</sup> <sub>2</sub> (μ-OHOH)	Singlet	H <sub>in,in</sub>	+79.0	2.18	2.07	1.54	1.11	—	—	—	—
		H <sub>in,out</sub>	+78.1	2.11	2.18	1.55	1.11	—	—	—	—
	Triplet	H <sub>in,in</sub>	+146.9	1.97	2.20	1.54	1.03	0.754	0.015	0.212	0.012
		H <sub>in,out</sub>	+141.5	1.96	2.22	1.55	1.03	0.820	0.018	0.158	-0.010
Ru <sup>III</sup> <sub>2</sub> (O)(OH)	Singlet	H <sub>in</sub>	+4.1	2.14	2.11	1.53	1.45	—	—	—	—
	Triplet	H <sub>in/out</sub> <sup>d)</sup>	+13.7	2.06	1.82	3.05	2.03	-0.015	0.861	0.012	1.087
Ru <sup>II</sup> <sub>2</sub> (μ-OOH)	Singlet	H <sub>in</sub>	+4.1	2.14	2.11	1.53	1.45	—	—	—	—
		H <sub>out</sub>	+56.2	2.17	2.09	1.53	—	—	—	—	—
	Triplet	H <sub>in</sub>	+1.0	2.09	2.08	1.44	1.04	0.100	0.272	0.244	0.416
		H <sub>out</sub>	+117.9	2.19	1.94	1.54	—	0.017	0.745	-0.017	0.256
Ru <sup>II</sup> <sub>2</sub> (μ-OO)	Singlet	—	+54.7	2.05	2.05	1.46	—	—	—	—	—
	Triplet	—	+103.3	1.83	1.93	3.94	—	0.812	0.248	1.017	0.815

<sup>a)</sup> The correspond core structures are shown in Figure S5. <sup>b)</sup> Gibbs free energies were represented to be relative to <sup>3</sup>Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH<sub>in</sub>)(OH<sub>in</sub>). <sup>c)</sup> Ru1 was defined as one with the hydroxo or aquo interacting with N<sub>c</sub> *via* a hydrogen bond, otherwise as one with a proton for Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)(OH) and Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH).

<sup>d)</sup> The calculation for Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)(OH<sub>out</sub>) was converged to the same parameters as Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)(OH<sub>in</sub>).

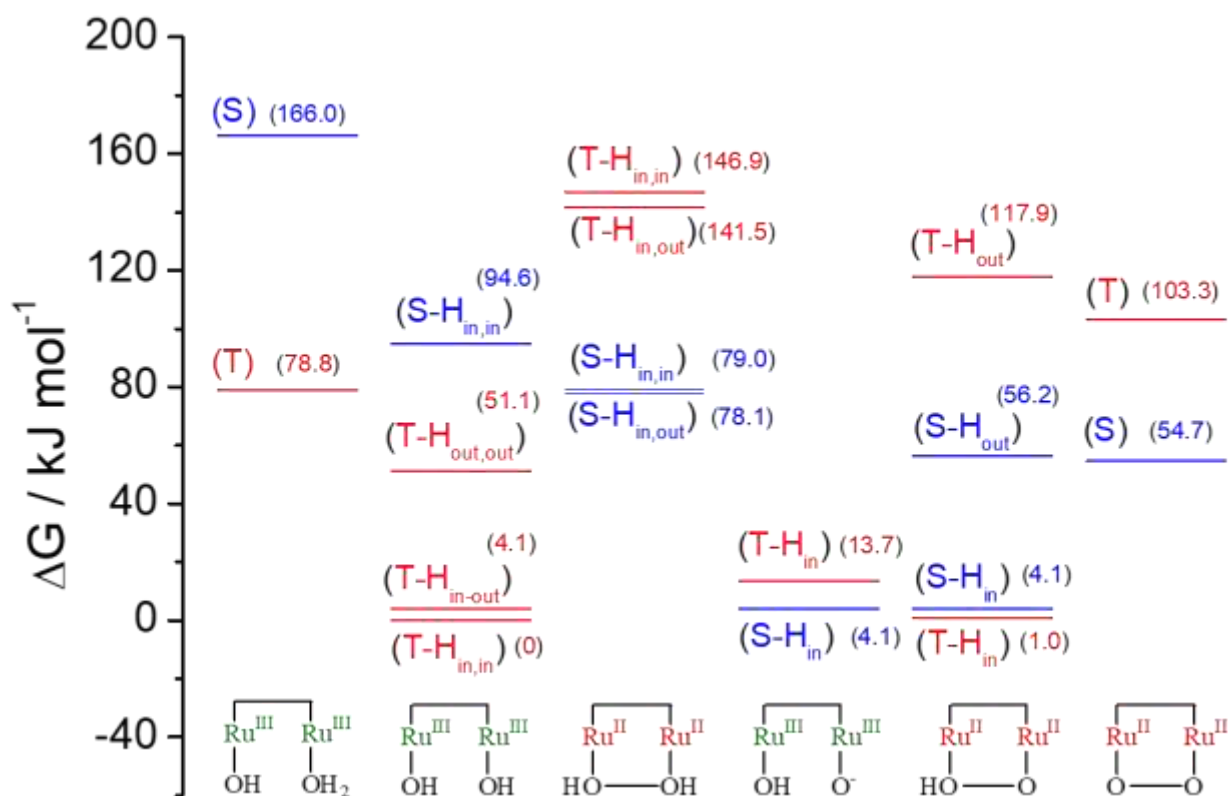


Fig.3-19 Profile of the Gibbs free energies ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) of a series of possible 2-electron oxidized species of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  based on DFT calculations. All energies are indicated on the basis of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  ( $\text{T-H}_{\text{in,in}}$ ). S and T represent singlet and triplet spin multiplicities and are marked by blue and red, respectively.  $\text{H}_{\text{in}}$  and  $\text{H}_{\text{out}}$  represent the protons with inside (interacting with  $\text{N}_c$  via a hydrogen bond) and outside (exposed to the bulk) orientations, respectively.

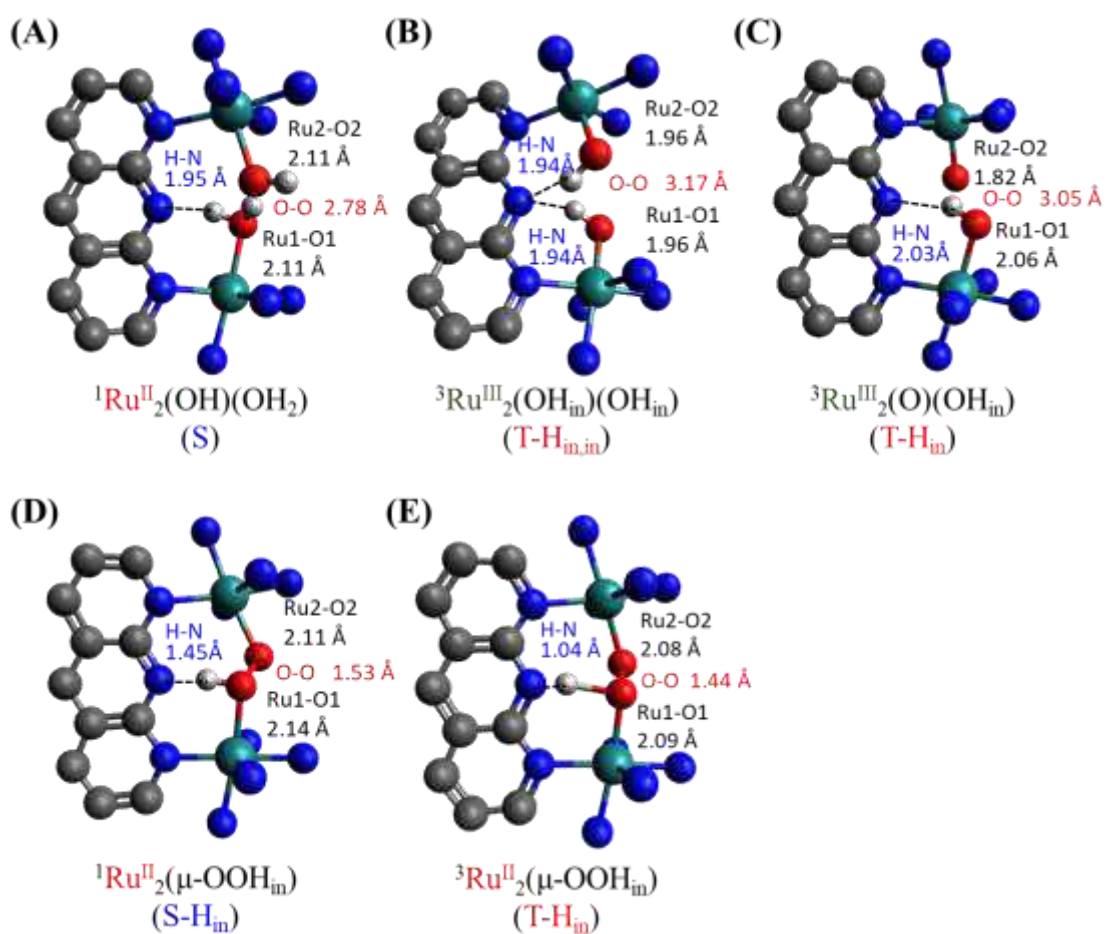


Fig.3-20 DFT-optimized  $\text{Ru}_2$  core-geometry of (A)  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ , (B)  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$ , (C)  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$ , (D)  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  and (E)  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  (T- $\text{H}_{\text{in}}$ ). Color code: hydrogen; white, carbon; gray, nitrogen; blue, oxygen; red, ruthenium; green.

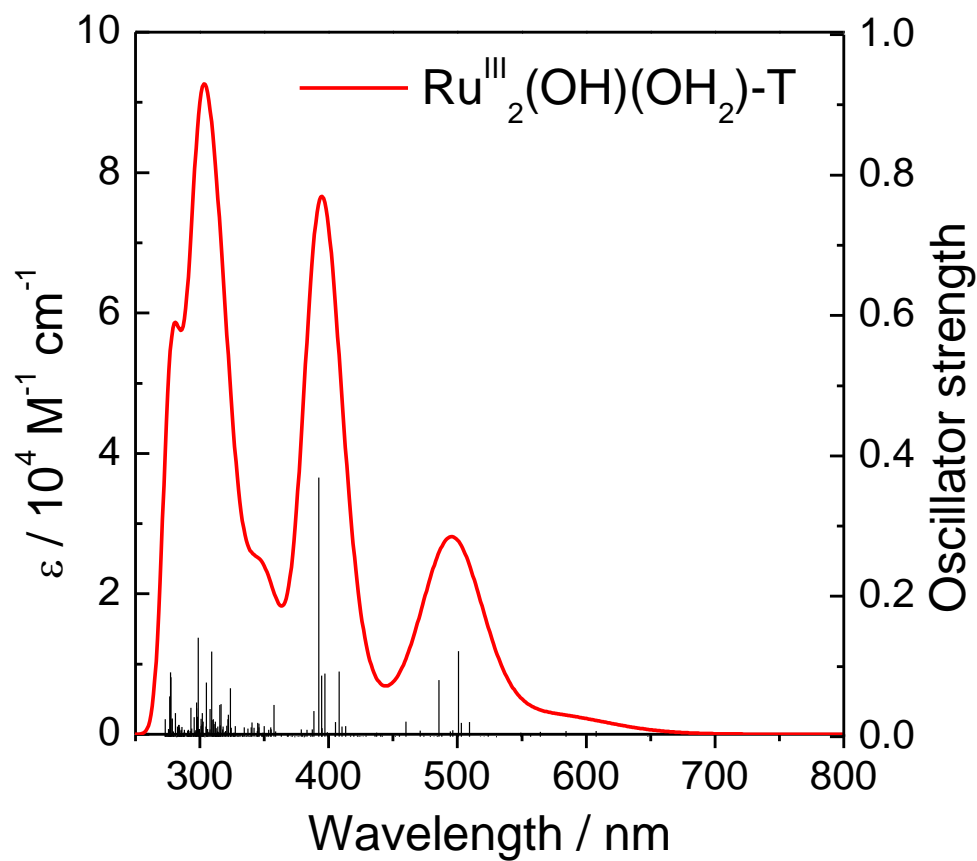


Fig.3-21 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

Table 3-2 Selected list of TD-DFT energies of  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda$ / nm	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
500.93	0.1217	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	27	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	19	LMCT(pyand-Ru2)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	17	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
485.77	0.0806	HOMO-6( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	34	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	19	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
408.10	0.0929	HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	12	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-9( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	10	MLCT(Ru1,Ru2-pyan)
		HOMO-7( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	16	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-8( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	11	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
392.26	0.3691	HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	29	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan)
		HOMO-8( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	17	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)

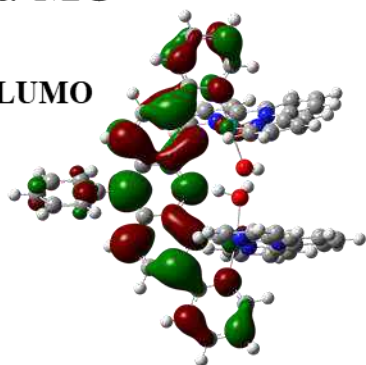
Table 3-3 Contribution of each part of  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  to the selected transitions.

$\alpha$ -MO	Ru1	Ru2	O1H	O2H	L	tpy1	tpy2	$\beta$ -MO	Ru1	Ru2	O1H	O2H	L (%)	tpy1	tpy2
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
LUMO	1	1	0	0	<b>98</b>	0	0	LUMO+22	4	0	1	<b>92</b>	0	1	
HOMO	4	4	0	0	<b>91</b>	1	1	LUMO+11	<b>62</b>	0	11	11	0	15	
HOMO-6	21	16	2	0	<b>49</b>	6	5	HOMO	15	14	0	0	<b>65</b>	3	2
HOMO-7	7	15	0	4	<b>57</b>	4	12	HOMO-416	15	0	1	<b>59</b>	6	3	
HOMO-9	<b>36</b>	<b>23</b>	3	0	17	14	6	HOMO-81	1	0	0	<b>98</b>	0	0	
HOMO-10	<b>23</b>	16	6	1	<b>31</b>	16	8								

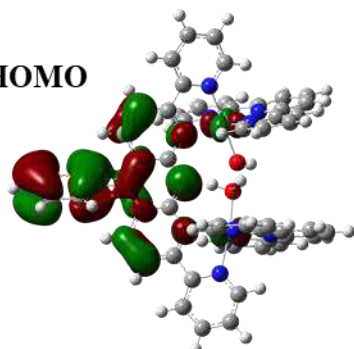


**$\alpha$ -MO**

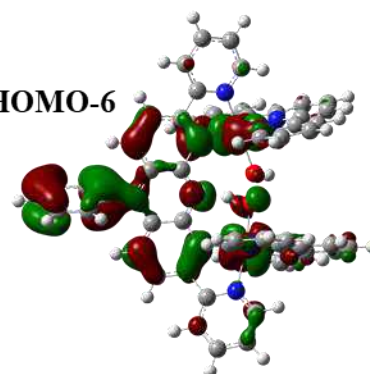
LUMO



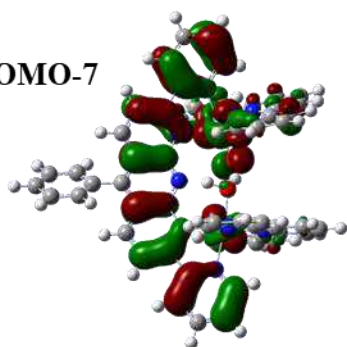
HOMO



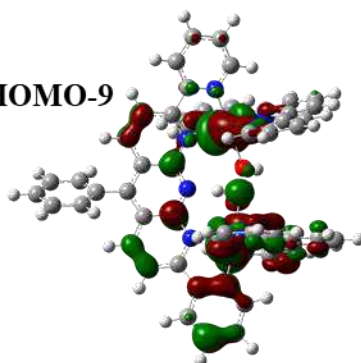
HOMO-6



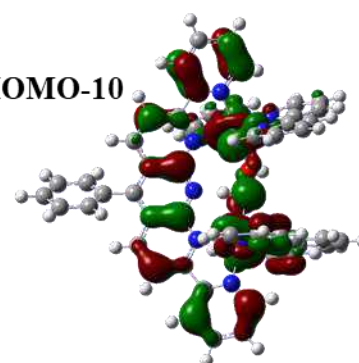
HOMO-7



HOMO-9

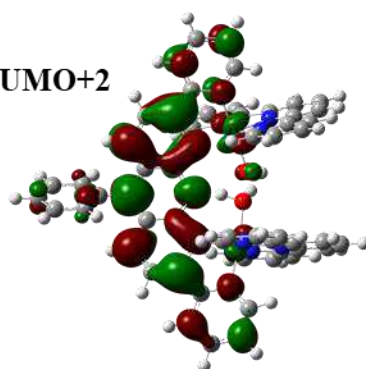


HOMO-10

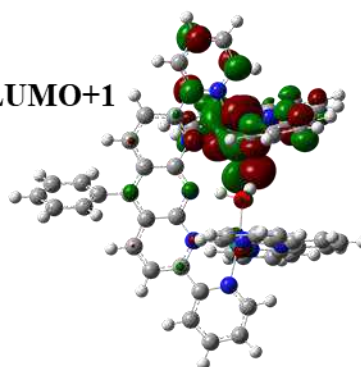


**$\beta$ -MO**

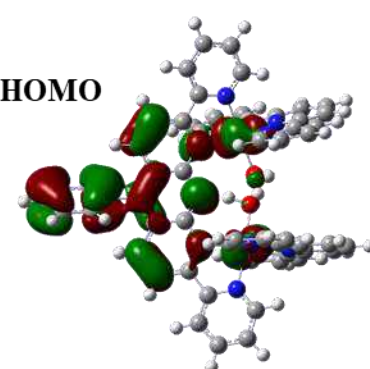
LUMO+2



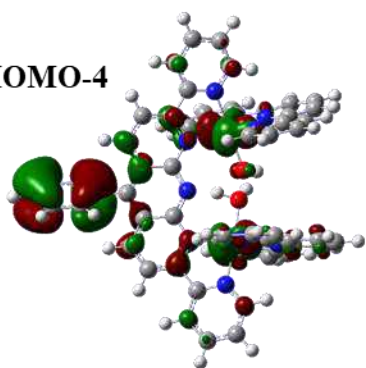
LUMO+1



HOMO



HOMO-4



HOMO-8

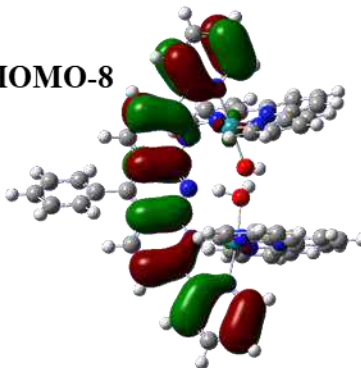


Fig. 3-22 Frontier molecular orbitals of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in water.

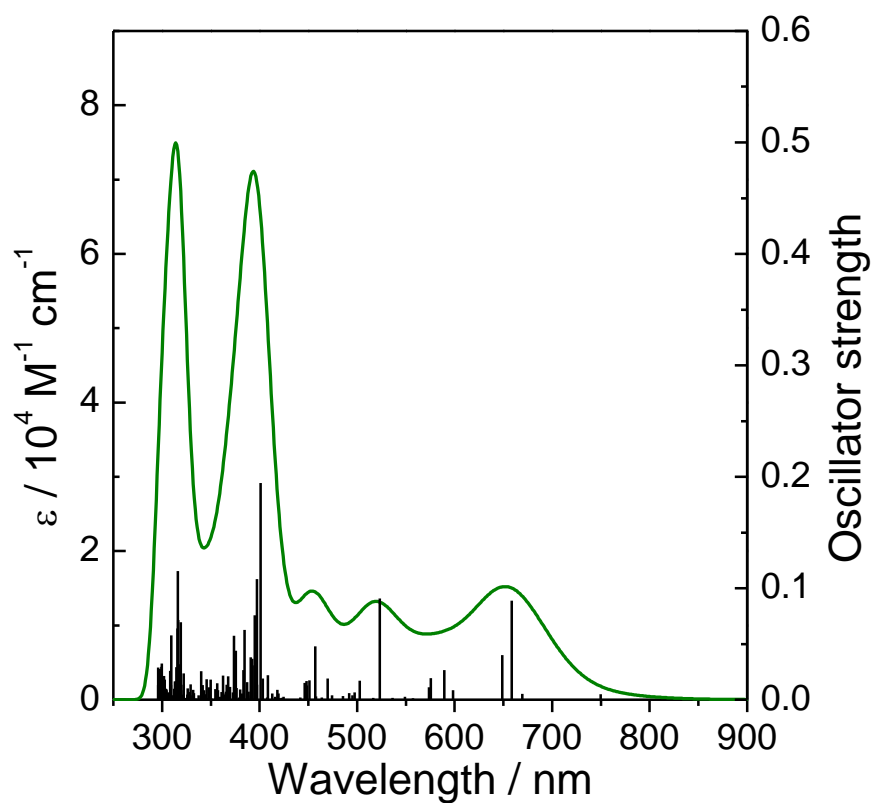


Fig.3-23 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

Table 3-4 Selected list of TD-DFT energies of  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda / \text{nm}$	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
658.47	0.089	HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	33	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	11	LMCT(py-an-Ru)
		HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	14	MLCT(Ru-pyan), $\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
648.96	0.040	HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	16	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	37	d-d, LMCT(py-an-Ru)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	22	LMCT(py-an-Ru)
523.23	0.091	HOMO-4( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	13	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru-pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	15	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	37	LMCT(py-an-Ru)
456.95	0.048	HOMO-6( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	21	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-5( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	13	$\pi$ - $\pi^*$ (tpy-pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	27	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), LMCT(py-an-Ru)
401.02	0.194	HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	15	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\alpha$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru-pyan)
		HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	21	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru-pyan)
397.18	0.108	HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	13	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru-pyan)

Table 3-5 Contribution of each part of  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  to the selected transitions.

$\alpha$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)	$\beta$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+3	2	2	0	0	<b>51</b>	23	23	LUMO+2	<b>21</b>	<b>21</b>	11	11	<b>19</b>	8	8
LUMO+1	1	1	0	0	<b>47</b>	25	25	LUMO+1	<b>27</b>	<b>27</b>	10	10	9	8	8
LUMO	1	1	0	0	<b>97</b>	0	0	LUMO	5	5	2	2	<b>84</b>	2	2
HOMO-1	<b>27</b>	<b>27</b>	4	4	<b>28</b>	5	5	HOMO-1	<b>32</b>	<b>33</b>	6	6	11	6	6
HOMO-4	<b>28</b>	<b>28</b>	3	3	<b>27</b>	6	6	HOMO-2	<b>31</b>	<b>31</b>	2	2	<b>25</b>	4	4
HOMO-5	<b>33</b>	<b>33</b>	0	0	<b>22</b>	5	5	HOMO-3	<b>38</b>	<b>38</b>	1	1	13	4	4
HOMO-6	10	10	0	0	<b>77</b>	2	2	HOMO-4	4	4	2	2	<b>83</b>	2	2
HOMO-10	1	1	0	0	<b>97</b>	1	1	HOMO-5	0	0	2	2	0	<b>48</b>	<b>48</b>

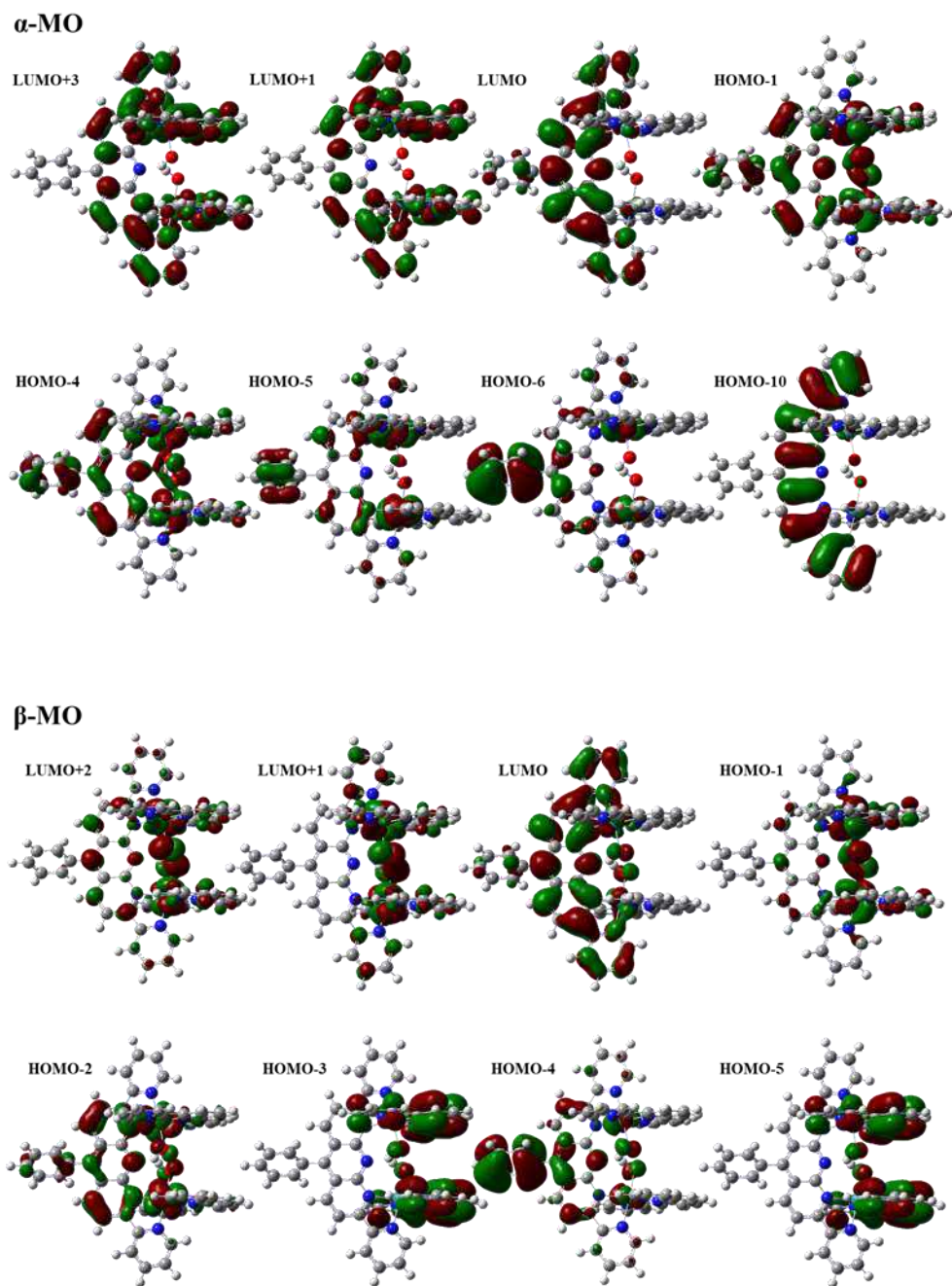


Fig. 3-24 Frontier molecular orbitals of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})_2(\text{OH}_{\text{in}})$  in water.

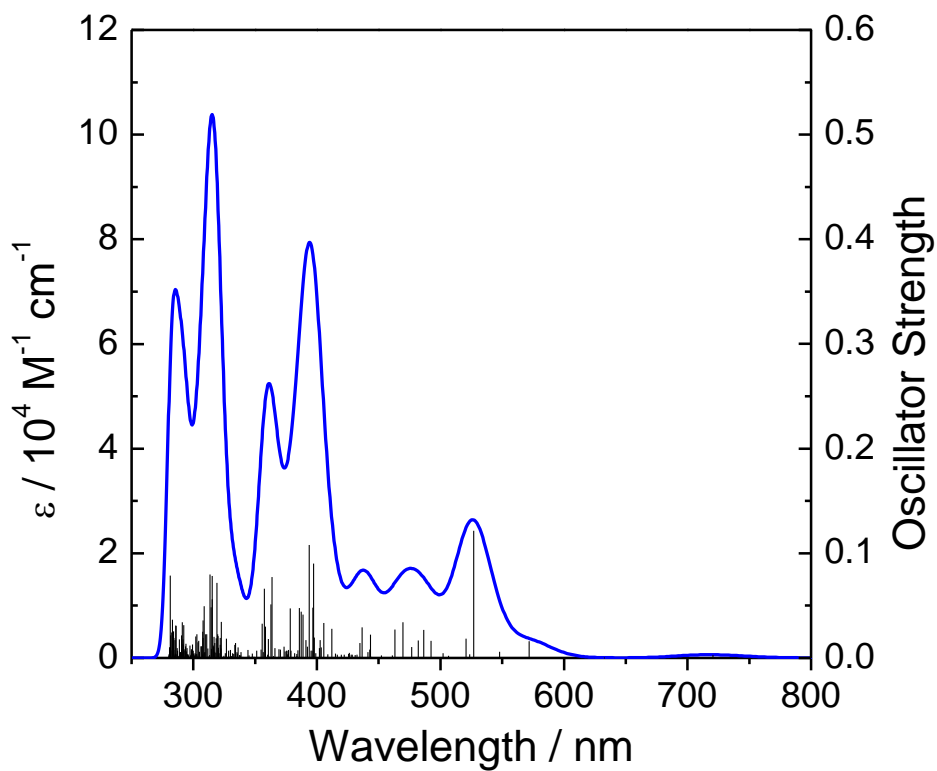


Fig.3-25 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

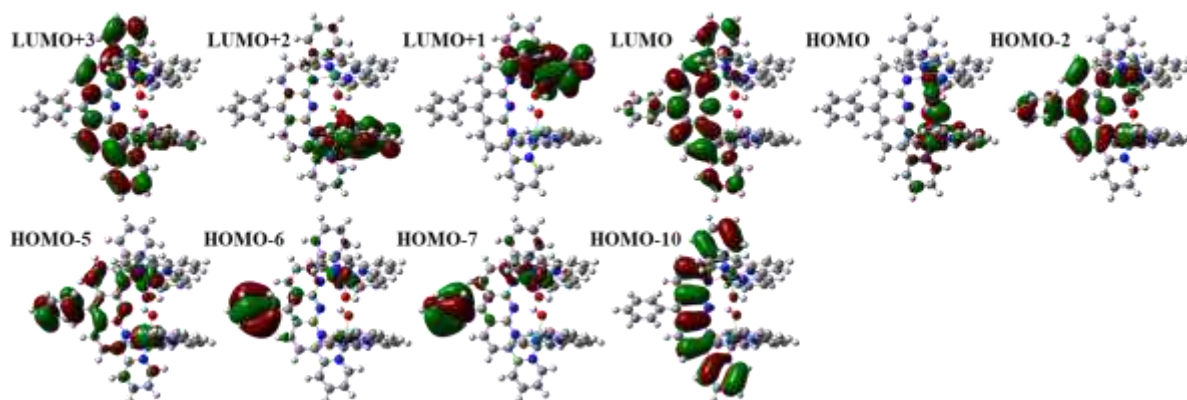
Table 3-6 Selected list of TD-DFT energies of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda / \text{nm}$	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
526.83	0.122	HOMO-2( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	38	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	22	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru1, Ru2-pyan)
486.44	0.027	HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	29	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
482.17	0.017	HOMO-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (tpy2-pyan)
		HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\beta$ )	20	MLCT(Ru2-tpy2)
469.55	0.034	HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	12	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-5( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	11	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-9( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	12	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	25	d-d $\pi^*$ (Ru2-Ru1O1H)
463.01	0.027	HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	21	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-5( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	26	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan), MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-9( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	12	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
443.23	0.022	HOMO-7( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-6( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\alpha$ )	27	MLCT(Ru1-tpy1)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
436.66	0.029	HOMO-6( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	21	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	31	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
434.70	0.014	HOMO-7( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	38	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-6( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	23	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-6( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	18	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
397.18	0.090	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	14	MLCT(Ru1-pyan)
393.81	0.108	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	12	MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-9( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	10	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)

Table 3-7 Contribution of each part of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  to the selected transitions.

$\alpha$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)	$\beta$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+3	2	1	0	0	<b>84</b>	11	2	LUMO+3	0	4	0	0	4	0	<b>91</b>
LUMO+2	4	0	0	0	10	<b>85</b>	1	LUMO+2	<b>32</b>	8	<b>20</b>	5	17	14	4
LUMO+1	0	4	0	0	3	0	<b>93</b>	LUMO+1	15	21	7	7	<b>41</b>	5	6
LUMO	1	1	0	0	<b>97</b>	0	0	LUMO	1	27	0	9	<b>54</b>	0	9
HOMO	<b>45</b>	5	26	6	5	11	2	HOMO-1	<b>38</b>	21	1	4	<b>28</b>	4	3
HOMO-2	<b>32</b>	12	0	2	<b>47</b>	4	2	HOMO-2	16	<b>56</b>	0	8	7	2	10
HOMO-5	<b>28</b>	23	0	1	<b>40</b>	4	4	HOMO-3	17	<b>53</b>	0	2	19	2	7
HOMO-6	2	9	0	0	<b>87</b>	0	2	HOMO-4	5	8	6	2	<b>68</b>	9	1
HOMO-7	0	26	0	0	<b>67</b>	1	6	HOMO-6	0	1	0	0	<b>99</b>	0	0
HOMO-10	1	1	0	0	<b>97</b>	1	1	HOMO-7	0	1	0	4	1	0	<b>94</b>
								HOMO-9	0	0	0	0	<b>99</b>	0	0

**$\alpha$ -MO**



**$\beta$ -MO**

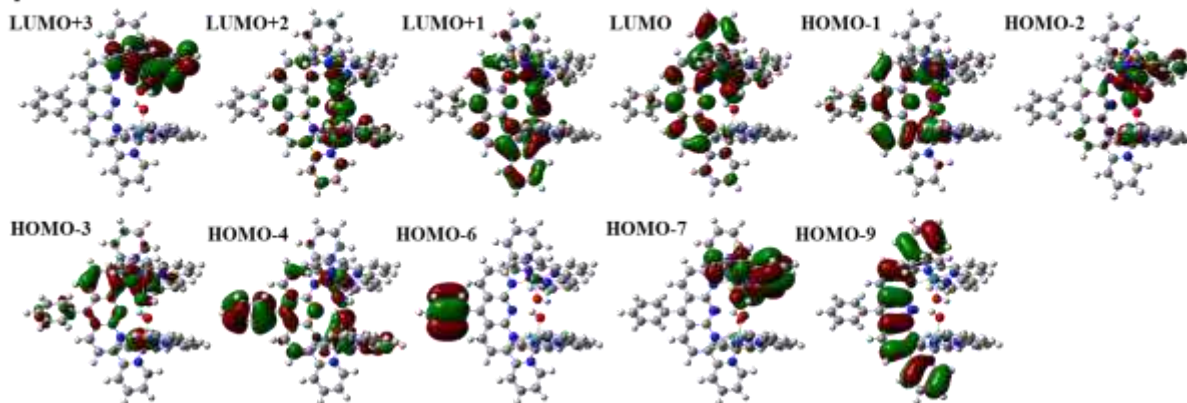


Fig.3-26 Frontier molecular orbitals of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  in water.

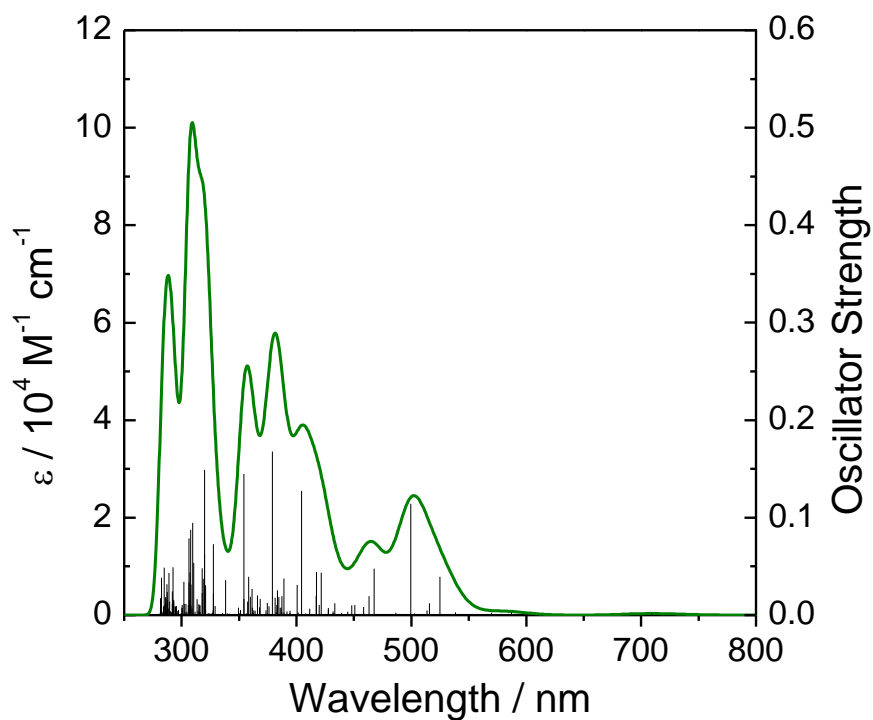


Fig. 3-27 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^3Ru^{III}_2(OH_{out})(OH_{out})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.



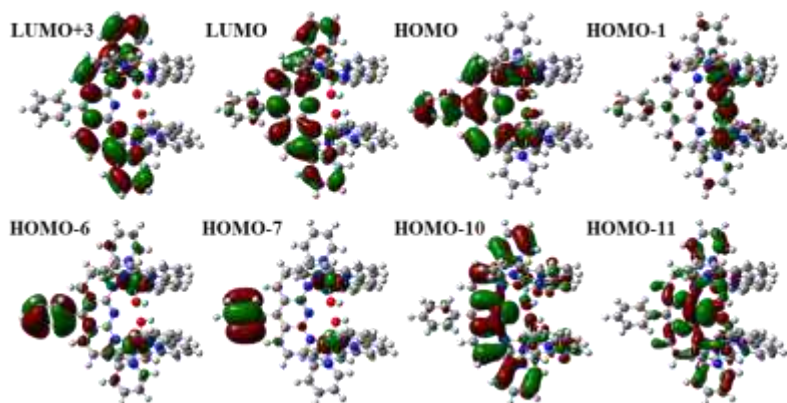
Table 3-8 Selected list of TD-DFT energies of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{out}})(\text{OH}_{\text{out}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda / \text{nm}$	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
524.98	0.039	HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	16	$d\pi^*-\pi^*(\text{RuOH- pyan})$
		HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	31	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	10	MLCT(Ru-pyan)
499.41	0.114	HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	11	$\pi-\pi^*(\text{pyan}), \text{MLCT}(\text{Ru-pyan})$
		HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	16	$d\pi^*-\pi^*(\text{RuOH-pyan})$
		HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	14	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	11	d-d
467.60	0.048	HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	17	MLCT(Ru-pyan)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	27	$\pi-\pi^*(\text{pyan}), \text{MLCT}(\text{Ru-pyan})$
		HOMO-6( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	16	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	46	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
421.64	0.044	HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	10	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-7( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	51	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-11( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	10	LMCT(OH, tpy-Ru)
417.40	0.044	HOMO-11( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	21	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	12	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-7( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	10	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	10	$\pi-\pi^*(\text{tpy-pyan})$
404.41	0.127	HOMO-9( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	19	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-8( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	20	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
388.97	0.038	HOMO-5( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	31	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
379.16	0.168	HOMO-10( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	12	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-9( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	16	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-8( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	13	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
354.22	0.145	HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	32	$d\pi^*-\pi^*(\text{RuOH-pyan})$

Table 3-9 Contribution of each part of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{out}})(\text{OH}_{\text{out}})$  to the selected transitions.

$\alpha$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)	$\beta$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+3	1	1	0	0	<b>93</b>	2	2	LUMO+2	14	14	6	6	<b>52</b>	5	5
LUMO	1	1	0	0	<b>97</b>	0	0	LUMO+1	<b>27</b>	<b>27</b>	10	10	9	9	9
HOMO	16	16	1	1	<b>58</b>	3	3	LUMO	14	15	5	5	<b>50</b>	5	5
HOMO-1	<b>24</b>	<b>24</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	12	6	6	HOMO	<b>25</b>	<b>25</b>	3	3	<b>37</b>	3	3
HOMO-6	14	14	0	0	<b>67</b>	2	2	HOMO-2	<b>34</b>	<b>34</b>	4	4	12	6	6
HOMO-7	12	12	0	0	<b>71</b>	2	2	HOMO-3	<b>37</b>	<b>37</b>	2	2	12	5	5
HOMO-10	1	1	1	1	<b>79</b>	8	8	HOMO-4	9	9	1	1	<b>78</b>	1	1
HOMO-11	3	3	1	1	<b>85</b>	3	3	HOMO-5	1	1	0	0	<b>98</b>	0	0
								HOMO-7	0	0	2	2	6	<b>45</b>	<b>45</b>
								HOMO-8	1	1	2	2	<b>87</b>	4	4
								HOMO-9	2	2	3	3	<b>83</b>	3	3
								HOMO-11	10	10	<b>24</b>	<b>24</b>	6	<b>13</b>	<b>13</b>

**$\alpha$ -MO**



**$\beta$ -MO**

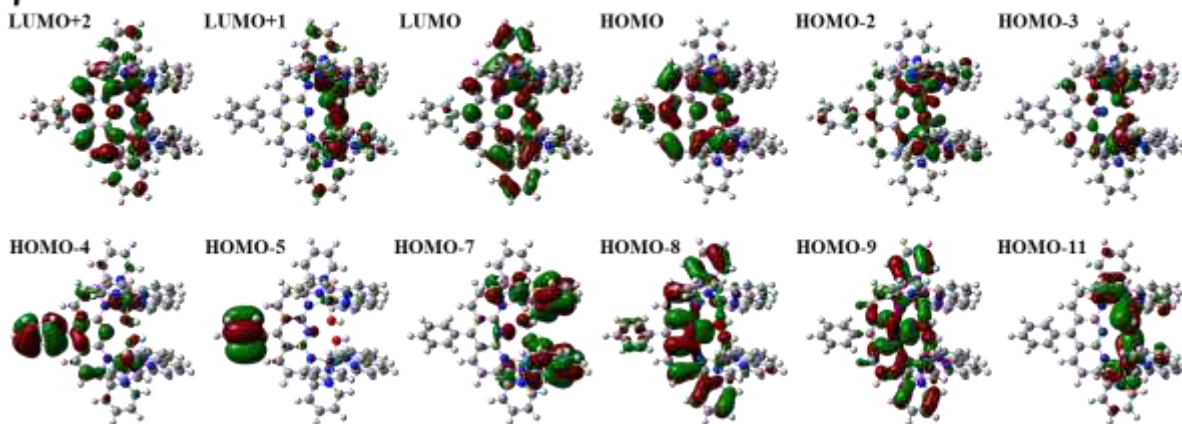


Fig. 3-28 Frontier molecular orbitals of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{out}})(\text{OH}_{\text{out}})$  in water.

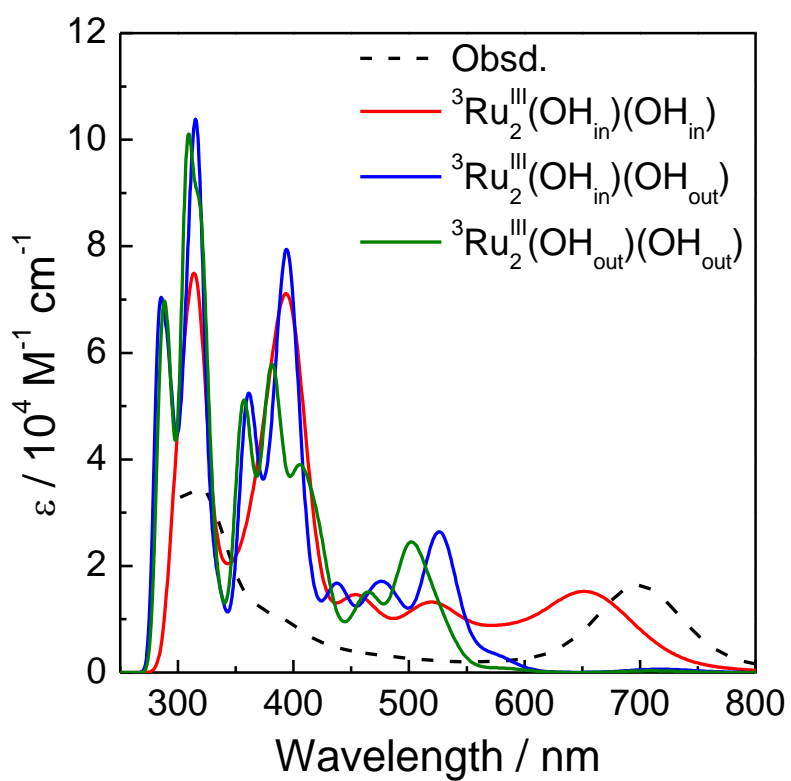


Fig. 3-29 The calculated absorption spectra of  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  using TD-DFT calculations in water.  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{in}})$  (red line),  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{in}})(\text{OH}_{\text{out}})$  (blue line),  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH}_{\text{out}})(\text{OH}_{\text{out}})$  (green line), experimentally observed spectrum (black dashed line).

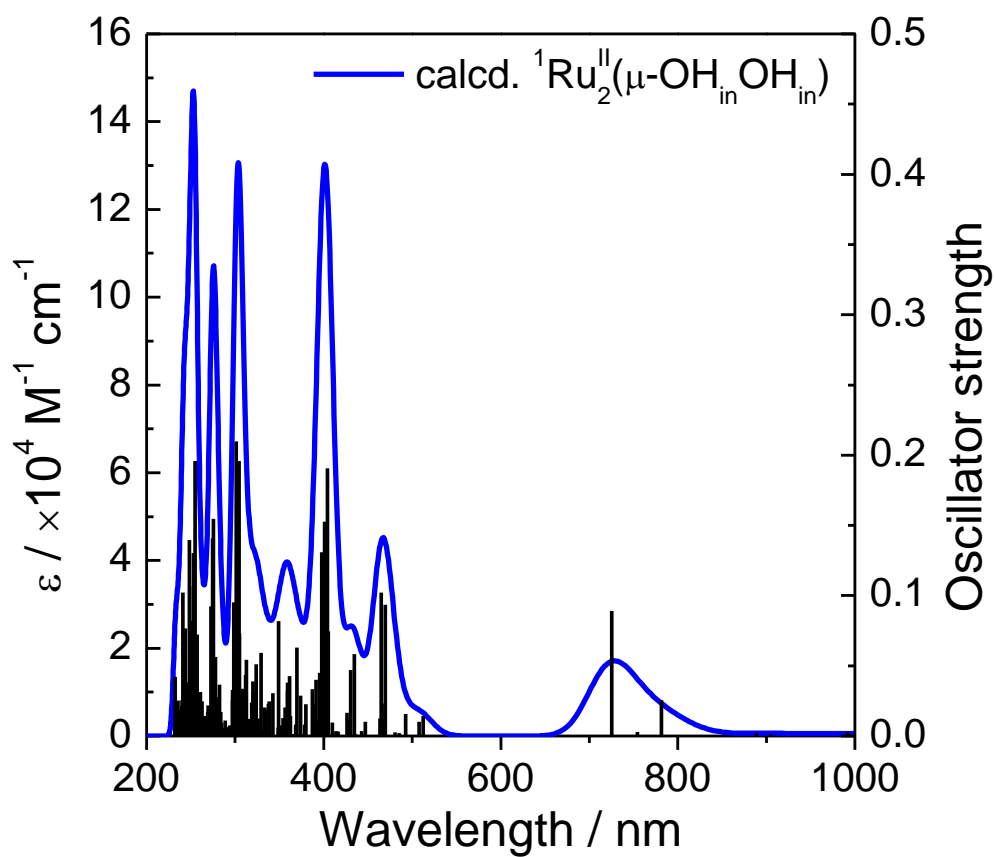


Fig. 3-30 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^1\text{Ru}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH}_{\text{in}}\text{OH}_{\text{in}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

Table 3-10 Selected list of TD-DFT energies of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH}_{\text{in}}\text{OH}_{\text{in}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda / \text{nm}$	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
725.1386	0.0892	HOMO-5→LUMO	49	MLCT(Ru2-pyan)
		HOMO-3→LUMO	43	MLCT(Ru2-pyan)
469.4593	0.0933	HOMO-8→LUMO	19	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-7→LUMO	11	$\pi\text{-}\pi^*$ (tpy1-pyan)
		HOMO-1→LUMO+1	45	MLCT(Ru1-pyan)
465.1442	0.1021	HOMO-8→LUMO	60	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-2→LUMO+1	14	MLCT(Ru1,Ru2-pyan)
404.4106	0.1906	HOMO-10→LUMO	24	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO→LUMO+7	10	MLCT(Ru1-pyan)
402.0631	0.1268	HOMO-5→LUMO+4	11	MLCT(Ru2-tpy1, tpy2)
		HOMO-3→LUMO+5	22	MLCT(Ru2-tpy1, tpy2)
		HOMO-1→LUMO+5	12	MLCT(Ru1-tpy1, tpy2)
		HOMO→LUMO+4	10	MLCT(Ru1-tpy1, tpy2)
400.906	0.1527	HOMO-4→LUMO+3	17	MLCT(Ru1-tpy2)
397.7805	0.1309	HOMO-5→LUMO+3	15	MLCT(Ru2-tpy2)
		HOMO-4→LUMO+3	29	MLCT(Ru1-tpy2)
		HOMO-3→LUMO+3	15	MLCT(Ru2-tpy2)
369.8812	0.0631	HOMO-3→LUMO+6	18	MLCT(Ru2-pyan)
		HOMO-2→LUMO+6	13	MLCT(Ru1,Ru2-pyan)
349.2217	0.0819	HOMO-15→LUMO	13	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-12→LUMO	22	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4→LUMO+6	39	MLCT(Ru1-pyan)
304.2184	0.1959	HOMO-7→LUMO+3	41	$\pi\text{-}\pi^*$ (tpy1-tpy2)
301.3787	0.2098	HOMO-1→LUMO+12	15	MLCT(Ru1-tpy1)
275.3613	0.1547	HOMO-11→LUMO+1	16	$d\pi^*\text{-}\pi^*$ (Ru1O1H-pyan), $\pi\text{-}\pi^*$ (tpy1-pyan)
		HOMO-8→LUMO+6	11	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-3→LUMO+15	11	MLCT(Ru2-pyan)

Table 3-11 Contribution of each part of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH}_{\text{in}}\text{OH}_{\text{in}})$  to the selected transitions.

MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+15	1	1	1	0	<b>96</b>	1	1
LUMO+12	1	2	3	2	15	<b>51</b>	26
LUMO+7	3	2	4	3	<b>86</b>	1	1
LUMO+6	1	2	0	0	<b>96</b>	1	1
LUMO+5	1	1	0	0	1	<b>46</b>	<b>51</b>
LUMO+4	1	1	0	0	0	<b>52</b>	<b>46</b>
LUMO+3	0	5	0	0	1	6	<b>87</b>
LUMO+1	2	2	0	0	<b>94</b>	1	1
LUMO	3	3	0	0	<b>94</b>	0	0
HOMO	<b>50</b>	20	8	2	6	9	4
HOMO-1	<b>44</b>	29	3	1	7	9	6
HOMO-2	<b>34</b>	<b>44</b>	1	1	7	6	7
HOMO-3	23	<b>48</b>	0	1	15	4	8
HOMO-4	<b>49</b>	29	0	0	12	6	4
HOMO-5	17	<b>58</b>	1	1	4	5	13
HOMO-7	2	1	0	0	1	<b>64</b>	32
HOMO-8	1	1	0	0	<b>98</b>	0	0
HOMO-10	0	0	0	0	<b>99</b>	0	0
HOMO-11	2	1	<b>27</b>	13	8	<b>41</b>	9
HOMO-12	0	0	0	0	<b>98</b>	0	1
HOMO-15	2	1	0	0	<b>94</b>	1	1

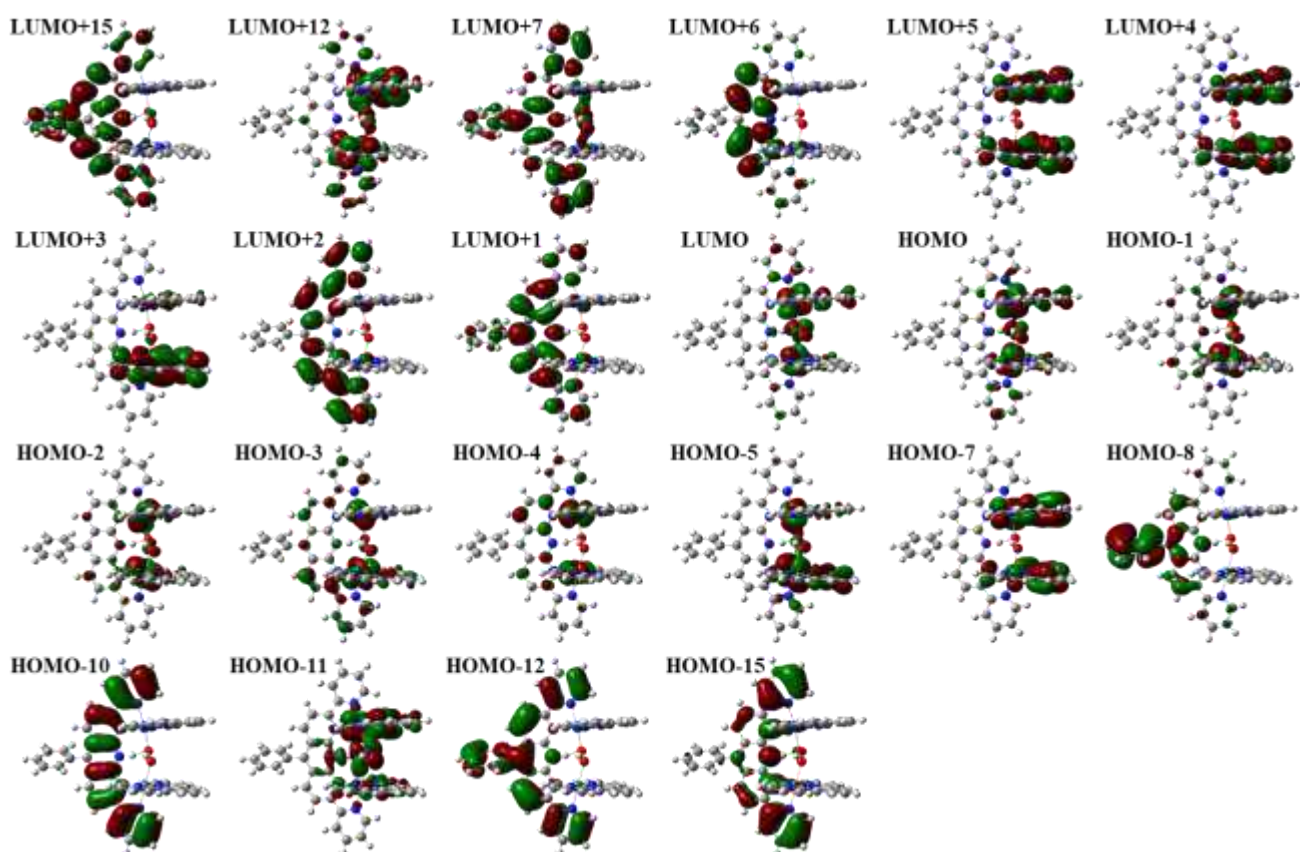


Fig. 3-31 Frontier molecular orbitals of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH}_n\text{OH}_n)$  in water.

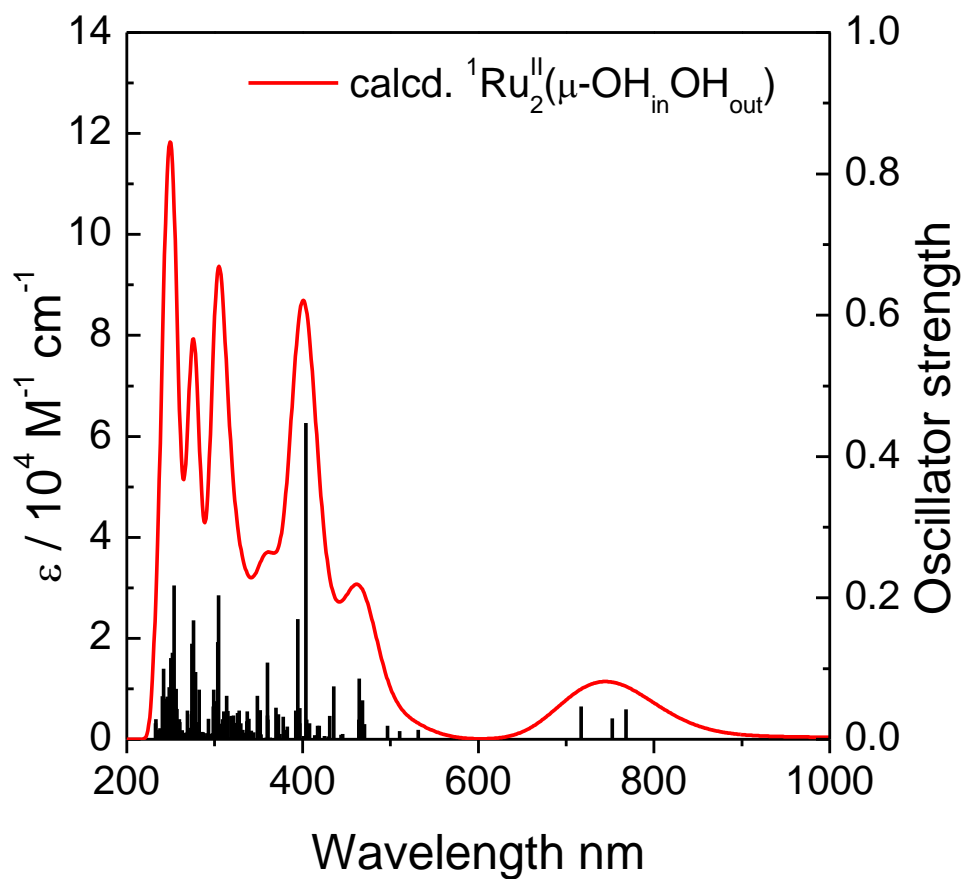


Fig. 3-32 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH}_{\text{in}}\text{OH}_{\text{out}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

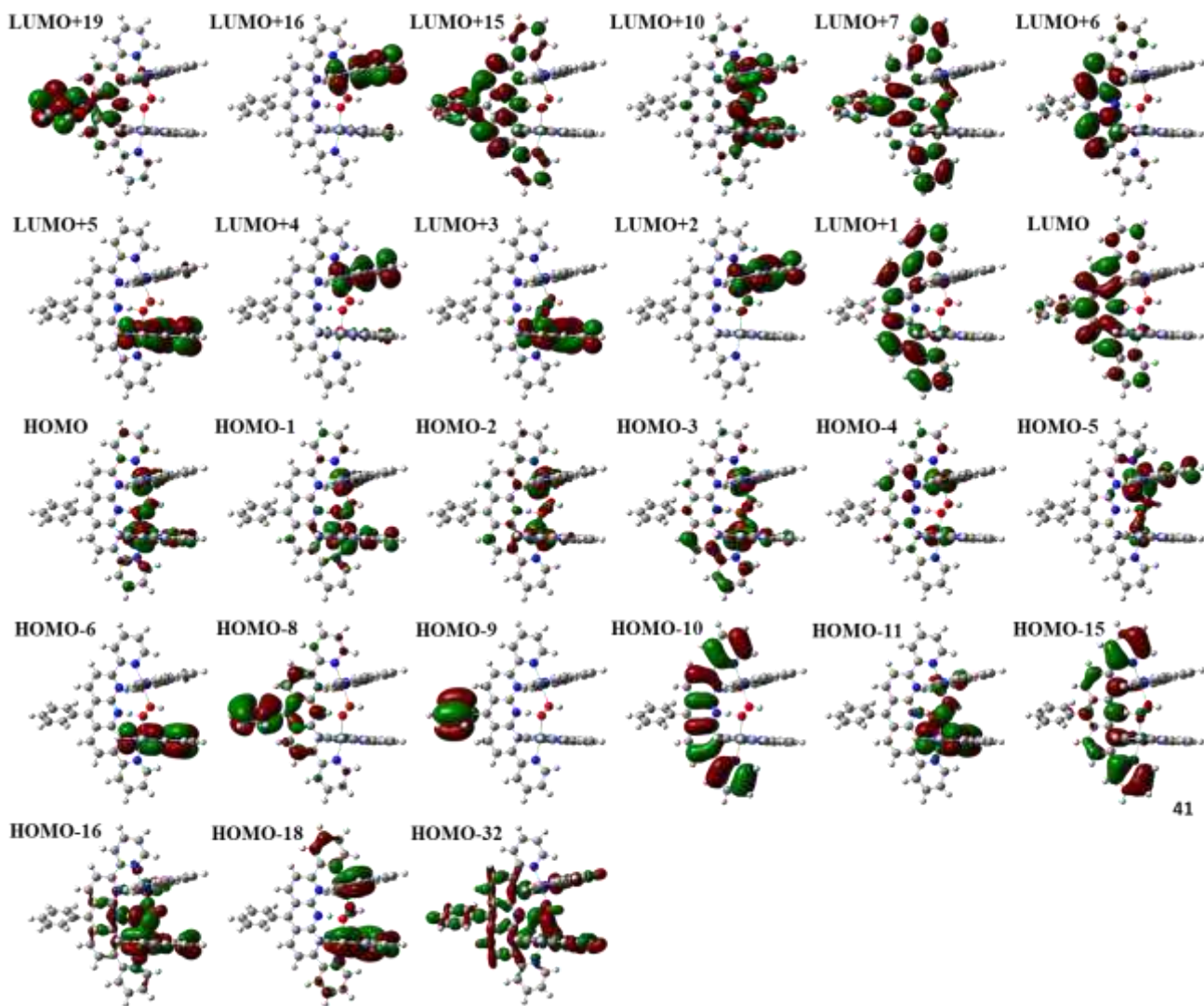


Table 3-12 Selected list of TD-DFT energies of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH}_{\text{in}}\text{OH}_{\text{out}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda / \text{nm}$	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
768.18	0.0426	HOMO-4→LUMO	20	MLCT(Ru2-pyan)
		HOMO-3→LUMO	64	MLCT(Ru1-pyan)
752.33	0.0297	HOMO-5→LUMO	16	MLCT(Ru2-pyan)
		HOMO-4→LUMO	70	MLCT(Ru2-pyan)
717.21	0.0462	HOMO-5→LUMO	74	MLCT(Ru2-pyan)
		HOMO-3→LUMO	16	MLCT(Ru1-pyan)
468.01	0.0549	HOMO-6→LUMO	15	$\pi\text{-}\pi^*$ (tpy1-pyan)
		HOMO-3→LUMO+3	27	MLCT(Ru1-tpy1)
		HOMO-1→LUMO+3	15	MLCT(Ru1-tpy1)
464.34	0.0859	HOMO-9→LUMO	10	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-8→LUMO	54	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-2→LUMO+1	25	MLCT(Ru1,Ru2-pyan)
403.58	0.4472	HOMO-10→LUMO	42	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-3→LUMO+1	11	MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO→LUMO+4	12	MLCT(Ru1-tpy2)
394.72	0.17	HOMO→LUMO+7	13	MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO→LUMO+10	13	MLCT(Ru1-tpy1,tpy2)
360.07	0.1087	HOMO-4→LUMO+6	18	MLCT(Ru2-pyan)
		HOMO-3→LUMO+6	28	MLCT(Ru1-pyan)
304.44	0.2038	HOMO-18→LUMO	39	$\pi\text{-}\pi^*$ (tpy1-pyan)
275.72	0.1684	HOMO-10→LUMO+1	10	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-3→LUMO+15	33	MLCT(Ru1-pyan)
273.91	0.1353	HOMO-2→LUMO+15	11	MLCT(Ru1,Ru2-pyan)
253.82	0.2179	HOMO-32→LUMO	27	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO-15→LUMO+1	26	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
251.88	0.1224	HOMO-15→LUMO+1	34	$\pi\text{-}\pi^*$ (pyan)
		HOMO→LUMO+19	22	MLCT(Ru1-pyan)
249.96	0.1149	HOMO-11→LUMO+5	41	$\pi\text{-}\pi^*$ (tpy1-tpy1)
241.77	0.1	HOMO-16→LUMO+2	23	$d\pi\text{-}\pi^*$ (Ru1O1H-tpy2), $\pi\text{-}\pi^*$ ( tpy1-tpy2)
		HOMO-16→LUMO+3	15	$d\pi\text{-}\pi^*$ (Ru1O1H-tpy1), $\pi\text{-}\pi^*$ ( tpy1-tpy1)
		HOMO-5→LUMO+16	15	MLCT(Ru2-tpy2)

Table 3-13 Contribution of each part of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH}_{\text{in}}\text{OH}_{\text{out}})$  to the selected transitions.

MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2H (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+19	1	2	0	0	<b>96</b>	0	1
LUMO+16	0	2	0	0	0	3	<b>95</b>
LUMO+15	0	1	0	0	<b>97</b>	1	0
LUMO+10	5	5	14	10	10	<b>25</b>	<b>32</b>
LUMO+7	3	2	3	3	<b>87</b>	1	1
LUMO+6	1	2	0	0	<b>96</b>	1	1
LUMO+5	2	0	0	0	1	<b>94</b>	3
LUMO+4	0	2	0	0	1	4	<b>93</b>
LUMO+3	6	0	2	1	1	<b>89</b>	1
LUMO+2	0	6	1	1	1	1	<b>91</b>
LUMO+1	2	2	0	0	<b>94</b>	1	1
LUMO	3	3	0	0	<b>94</b>	0	0
HOMO	<b>48</b>	24	6	2	7	9	5
HOMO-1	<b>58</b>	16	4	1	7	11	3
HOMO-2	<b>39</b>	<b>39</b>	1	1	8	6	7
HOMO-3	<b>53</b>	16	1	1	16	10	3
HOMO-4	18	<b>60</b>	0	0	12	2	8
HOMO-5	4	<b>73</b>	1	1	3	1	16
HOMO-6	2	0	0	0	1	<b>94</b>	3
HOMO-8	1	1	0	0	<b>97</b>	0	1
HOMO-9	0	0	0	0	<b>100</b>	0	0
HOMO-10	0	0	0	0	<b>99</b>	0	0
HOMO-11	0	0	11	4	3	<b>73</b>	8
HOMO-15	2	2	1	1	<b>93</b>	1	1
HOMO-16	2	0	<b>41</b>	4	19	<b>31</b>	4
HOMO-18	0	0	0	1	10	<b>67</b>	21
HOMO-32	0	0	11	2	<b>44</b>	28	15



41

Fig. 3-33 Frontier molecular orbitals of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OH})_2$  in water.

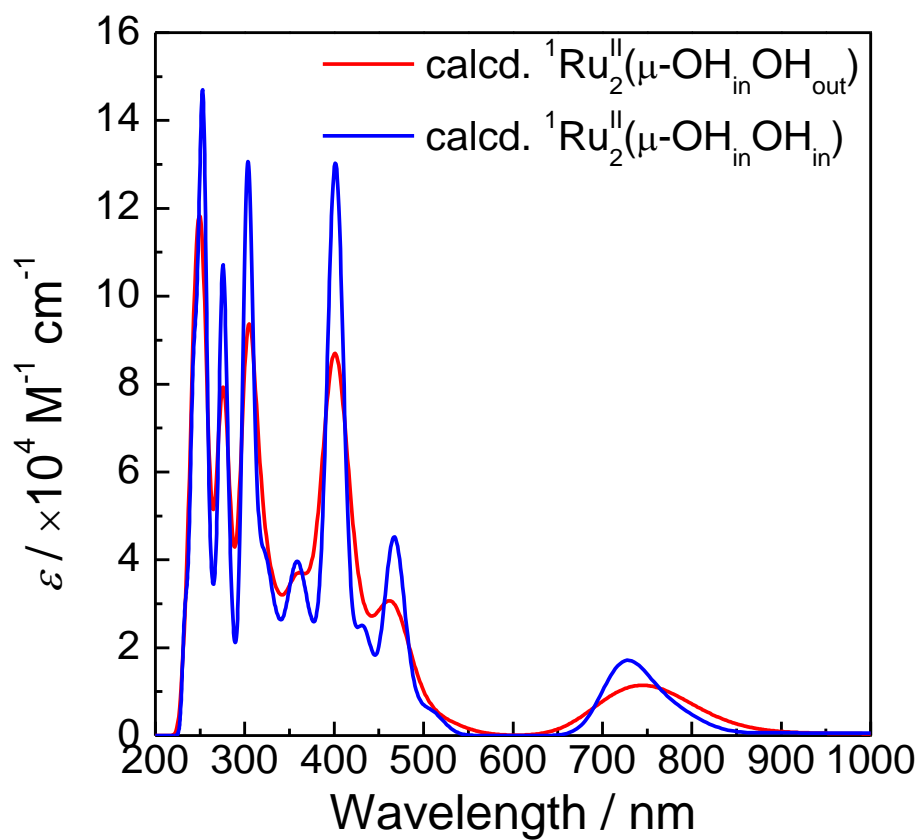


Fig. 3-34 The calculated absorption spectra of  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OHOH})$  using TD-DFT calculations in water.

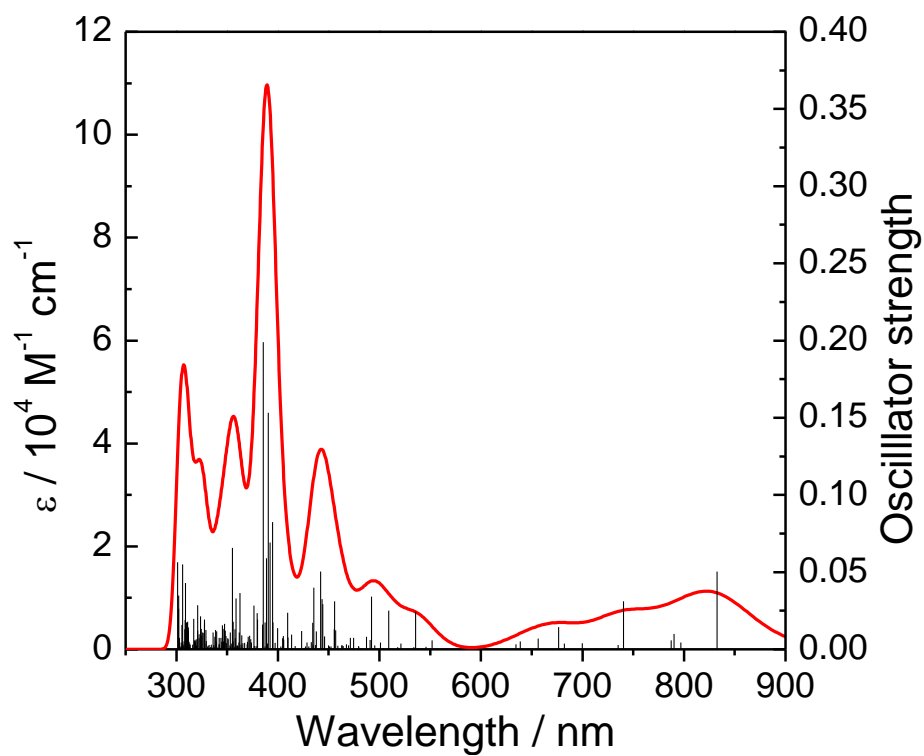


Fig. 3-35 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

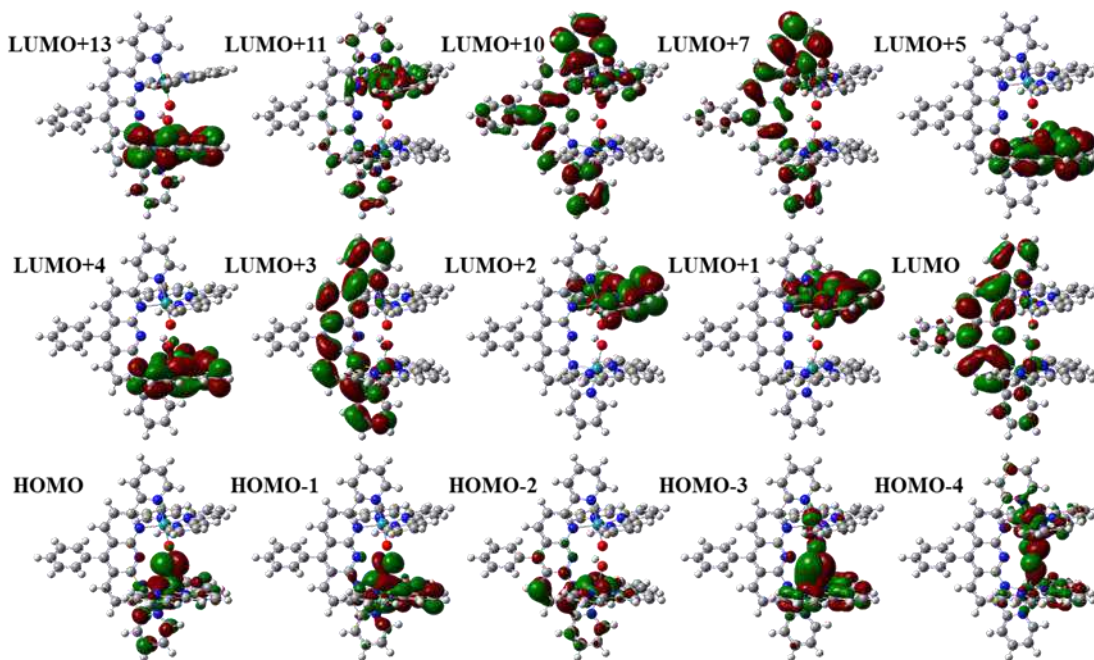
Table 3-15 Selected list of TD-DFT energies of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda / \text{nm}$	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
832.50	0.0503	HOMO-2( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	33	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan)
		HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	10	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ pyan)
		HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	38	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan)
740.34	0.0312	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\alpha$ )	14	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy2), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ tpy2)
		HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+3( $\alpha$ )	23	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ pyan)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+4( $\beta$ )	31	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy2), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ tpy2)
676.44	0.0144	HOMO-2( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	50	IVCT(Ru1 $\rightarrow$ Ru2), MLCT(Ru1 $\rightarrow$ O2, tpy2)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+6( $\beta$ )	10	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
535.57	0.0244	HOMO-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\alpha$ )	50	$\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ pyan)
		HOMO-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	22	$\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ pyan)
509.20	0.0251	HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+4( $\alpha$ )	19	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
		HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+5( $\alpha$ )	10	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+4( $\beta$ )	10	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy2)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+6( $\beta$ )	15	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+7( $\beta$ )	10	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
492.33	0.0342	HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+5( $\alpha$ )	23	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
		HOMO-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+7( $\beta$ )	23	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1)
455.74	0.0311	HOMO-3( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+2( $\beta$ )	19	LMCT(O1H $\rightarrow$ Ru2), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ O2, tpy2)
444.34	0.0292	HOMO-4( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\alpha$ )	41	MLCT(Ru2 $\rightarrow$ tpy2)
		HOMO-3( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\alpha$ )	17	$\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ tpy2)
443.62	0.0324	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+10( $\alpha$ )	11	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ pyan)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+13( $\beta$ )	34	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ pyan)
442.20	0.0504	HOMO-4( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\alpha$ )	12	MLCT(Ru2 $\rightarrow$ tpy2)
		HOMO-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	22	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO-4( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	12	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
435.32	0.04	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+11( $\alpha$ )	15	IVCT(Ru1 $\rightarrow$ Ru2), MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy2), LMCT(O1H $\rightarrow$ Ru2), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ tpy2)
		HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+13( $\alpha$ )	27	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy1), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ tpy1)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+14( $\beta$ )	35	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ tpy2), $\pi$ - $\pi^*$ (O1H $\rightarrow$ tpy2)
394.78	0.0823	HOMO-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+7( $\alpha$ )	16	MLCT(Ru1 $\rightarrow$ pyan)
392.32	0.0692	HOMO-10( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO( $\beta$ )	36	$\pi$ - $\pi^*$ (tpy2 $\rightarrow$ pyan)
385.63	0.1989	HOMO-7( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	14	LMCT(pyan $\rightarrow$ Ru2), $\pi$ - $\pi^*$ (pyan $\rightarrow$ O2, tpy2)

Table 3-16 Contribution of each part of  $^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  to the selected transitions.

$\alpha$ -MO	Ru1	Ru2	O1H	O2	L	tpy1	tpy2	$\beta$ -MO	Ru1	Ru2	O1H	O2	L	tpy1	tpy2
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
LUMO+13	1	1	0	0	5	<b>94</b>	0	LUMO+14	1	0	0	0	6	<b>92</b>	0
LUMO+11	0	<b>44</b>	0	0	21	4	<b>30</b>	LUMO+13	0	0	0	0	<b>64</b>	35	0
LUMO+10	1	4	0	0	<b>79</b>	1	15	LUMO+7	3	0	0	0	2	<b>95</b>	0
LUMO+7	1	2	0	0	<b>88</b>	1	8	LUMO+6	8	1	1	1	3	<b>86</b>	1
LUMO+5	3	0	0	0	2	<b>95</b>	0	LUMO+4	1	5	0	2	29	1	<b>63</b>
LUMO+4	8	0	1	0	2	<b>89</b>	0	LUMO+2	2	<b>25</b>	2	<b>31</b>	19	1	<b>20</b>
LUMO+3	3	1	0	0	<b>92</b>	3	1	LUMO+1	0	<b>24</b>	0	<b>34</b>	3	0	<b>39</b>
LUMO+2	0	1	0	0	1	0	<b>98</b>	LUMO	3	6	0	7	<b>81</b>	0	3
LUMO+1	0	3	0	0	1	0	<b>96</b>	HOMO	<b>47</b>	1	<b>34</b>	0	8	9	0
LUMO	5	1	1	0	<b>92</b>	1	0	HOMO-1	<b>69</b>	0	10	0	5	16	0
HOMO	<b>47</b>	0	<b>33</b>	0	10	9	0	HOMO-2	<b>74</b>	0	0	0	18	8	0
HOMO-1	<b>70</b>	0	10	0	5	16	0	HOMO-3	23	1	<b>46</b>	0	3	26	1
HOMO-2	<b>74</b>	0	0	0	18	8	0	HOMO-4	2	37	0	0	<b>55</b>	1	5
HOMO-3	19	9	<b>39</b>	6	4	19	3	HOMO-7	0	26	1	0	<b>68</b>	1	4
HOMO-4	1	<b>46</b>	8	19	5	9	12	HOMO-10	1	2	4	3	2	0	<b>88</b>

### $\alpha$ -MO



### $\beta$ -MO

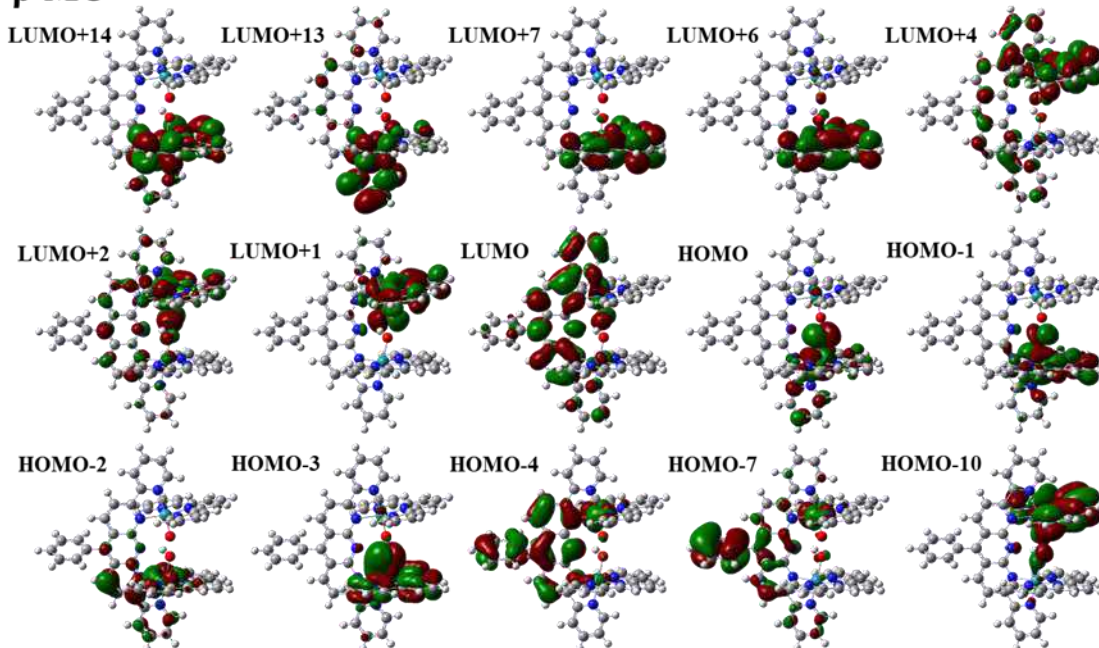


Fig.3-36 Frontier molecular orbitals of  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_n)$  in water.



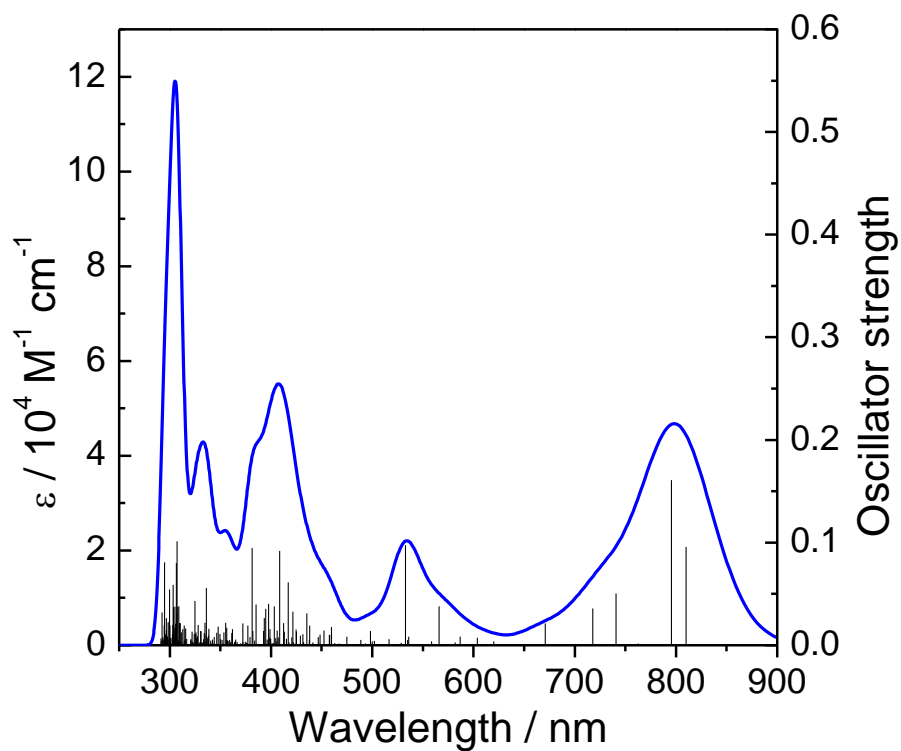


Fig.3-37 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The triplet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

Table 3-17 Selected list of TD-DFT energies of  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda$ / nm	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
809.98	0.096	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\alpha$ )	27	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	62	MLCT(Ru-pyan)
795.33	0.161	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\alpha$ )	47	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
		HOMO( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	36	MLCT(Ru-pyan)
565.85	0.038	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+6( $\alpha$ )	79	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
532.92	0.098	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+5( $\alpha$ )	67	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
417.08	0.061	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+12( $\alpha$ )	13	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan-pyan, tpy1)
		HOMO-10( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	13	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan)
408.64	0.092	HOMO( $\alpha$ ) $\rightarrow$ LUMO+12( $\alpha$ )	12	$\pi$ - $\pi^*$ (pyan-pyan, tpy1)
		HOMO-8( $\beta$ ) $\rightarrow$ LUMO+1( $\beta$ )	10	$d\pi^*$ - $\pi^*$ (RuO1HO2-pyan)

Table 3-18 Contribution of each part of  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  to the selected transitions.

$\alpha$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2 (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)	$\beta$ -MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2 (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+12	3	0	0	0	<b>51</b>	<b>45</b>	0	LUMO+1	2	1	0	0	<b>96</b>	0	0
LUMO+6	1	1	0	0	<b>92</b>	2	3	HOMO	<b>44</b>	<b>30</b>	6	1	4	9	6
LUMO+5	1	1	0	0	<b>96</b>	0	0	HOMO-8	3	3	<b>35</b>	<b>32</b>	14	7	6
LUMO+1	2	1	0	0	<b>93</b>	3	1	HOMO-10	1	0	0	0	<b>84</b>	6	9
HOMO	3	2	0	0	<b>95</b>	0	0								

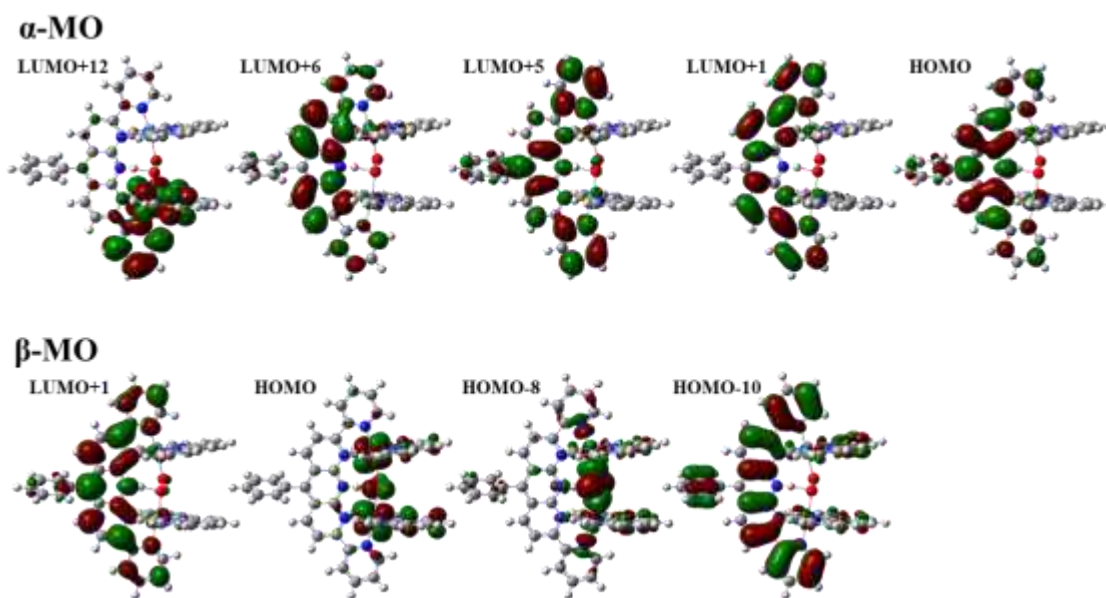


Fig.3-38 Frontier molecular orbitals of  ${}^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_m)$  in water.

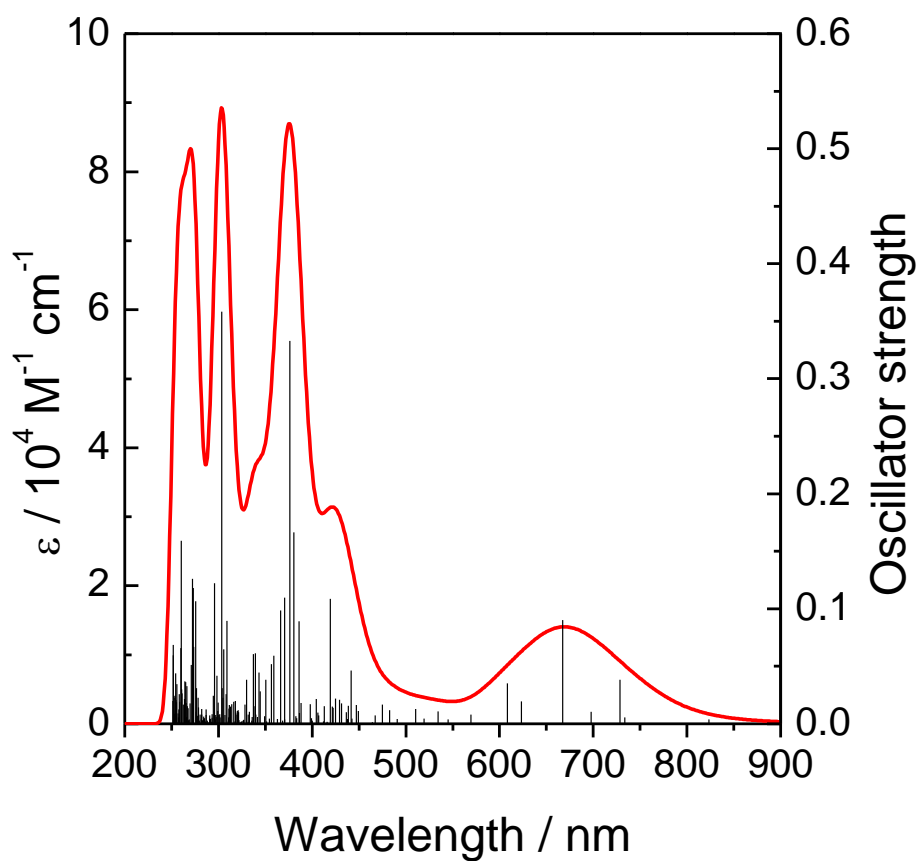


Fig.3-39 The calculated UV-visible absorption spectrum of  ${}^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  by using the time-dependent DFT calculations in water. The singlet excitations, simulated with Gaussian functions, are shown as vertical bars with heights equal to oscillator strength.

Table 3-19 Selected list of TD-DFT energies of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  in water with corresponding oscillator strengths ( $f$ ) and major contributions of transitions.

$\lambda$ / nm	$f$	Transitions	Contribution (%)	Types of transitions
728.68	0.038	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	39	MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	44	MLCT(Ru1, Ru2-pyan)
667.51	0.090	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	31	MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	27	MLCT(Ru1-pyan)
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	34	MLCT(Ru1,Ru2-pyan)
608.30	0.035	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	28	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-pyan})$
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+2	53	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-tpy1})$
441.62	0.046	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO	19	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-pyan})$
		HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2	23	MLCT(Ru2-tpy1)
419.12	0.109	HOMO-10 $\rightarrow$ LUMO	42	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO-9 $\rightarrow$ LUMO	10	$\pi-\pi^*(\text{tpy1-pyan})$
		HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO	16	$\pi-\pi^*(\text{tpy2-pyan})$
		HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO	15	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-pyan})$
380.60	0.167	HOMO-12 $\rightarrow$ LUMO	19	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+10	11	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-tpy1})$
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+18	17	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-pyan})$
376.07	0.333	HOMO-12 $\rightarrow$ LUMO	22	$\pi-\pi^*(\text{pyan})$
		HOMO $\rightarrow$ LUMO+13	29	$d\pi^*-\pi^*(\text{Ru2O2-tpy2})$

Table 3-20 Contribution of each part of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  to the selected transitions.

MO	Ru1 (%)	Ru2 (%)	O1H (%)	O2 (%)	L (%)	tpy1 (%)	tpy2 (%)
LUMO+18	23	13	6	9	<b>43</b>	4	3
LUMO+13	1	5	0	0	25	6	<b>63</b>
LUMO+10	1	0	0	0	4	<b>79</b>	16
LUMO+2	6	0	0	0	3	<b>87</b>	4
LUMO+1	2	2	0	0	<b>90</b>	3	2
LUMO	4	4	0	0	<b>91</b>	1	1
HOMO	3	<b>43</b>	7	<b>32</b>	6	1	8
HOMO-2	25	<b>51</b>	2	1	8	5	7
HOMO-3	<b>33</b>	<b>36</b>	2	1	16	6	5
HOMO-4	<b>58</b>	19	0	0	13	7	3
HOMO-5	<b>58</b>	17	1	1	5	13	4
HOMO-7	3	6	10	<b>44</b>	19	10	7
HOMO-8	1	3	1	3	9	3	<b>81</b>
HOMO-9	2	0	0	0	12	<b>78</b>	7
HOMO-10	1	2	2	9	<b>73</b>	11	2
HOMO-12	0	0	0	0	<b>99</b>	0	0

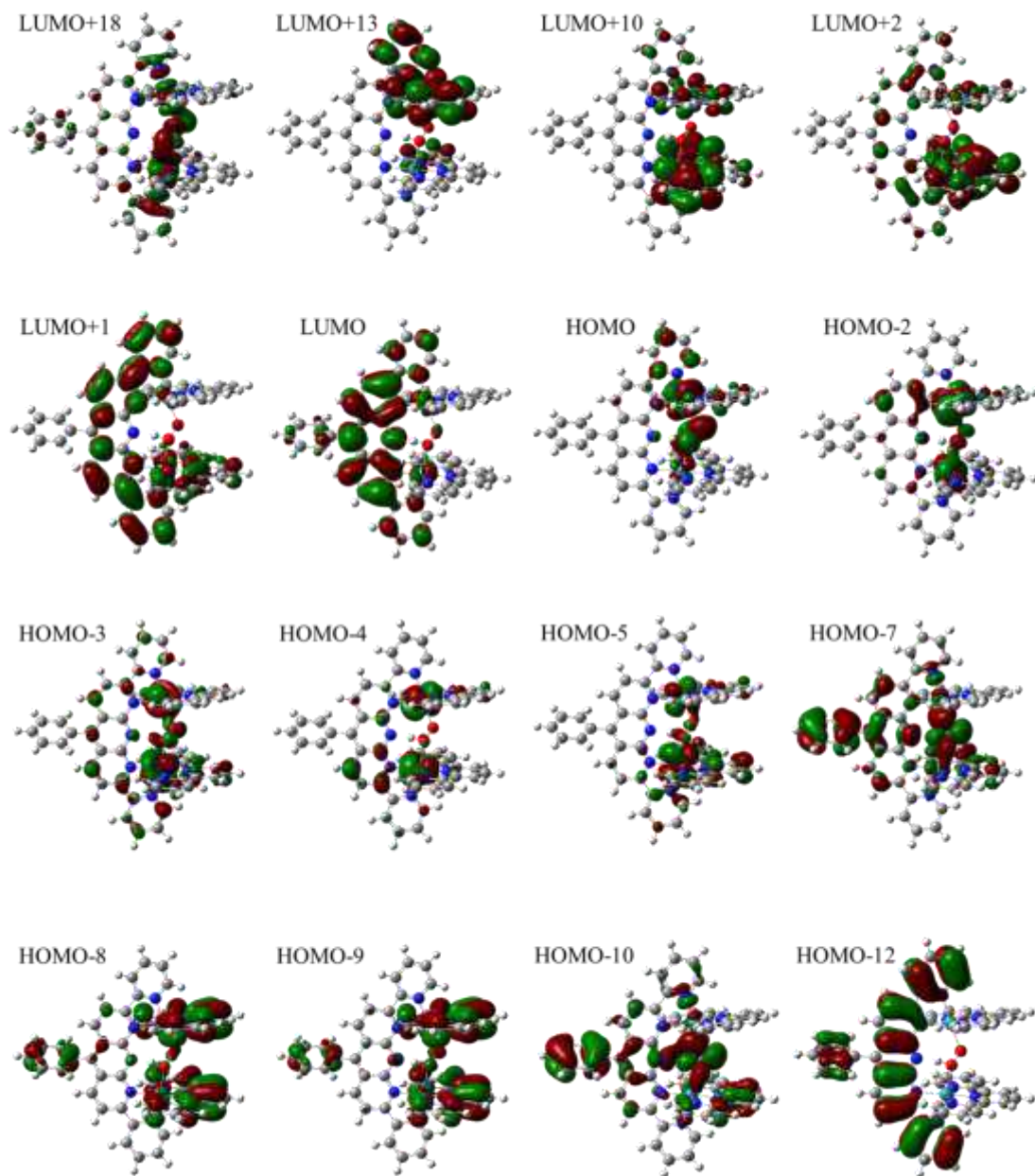


Fig.3-40 Frontier molecular orbitals of  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  in water.

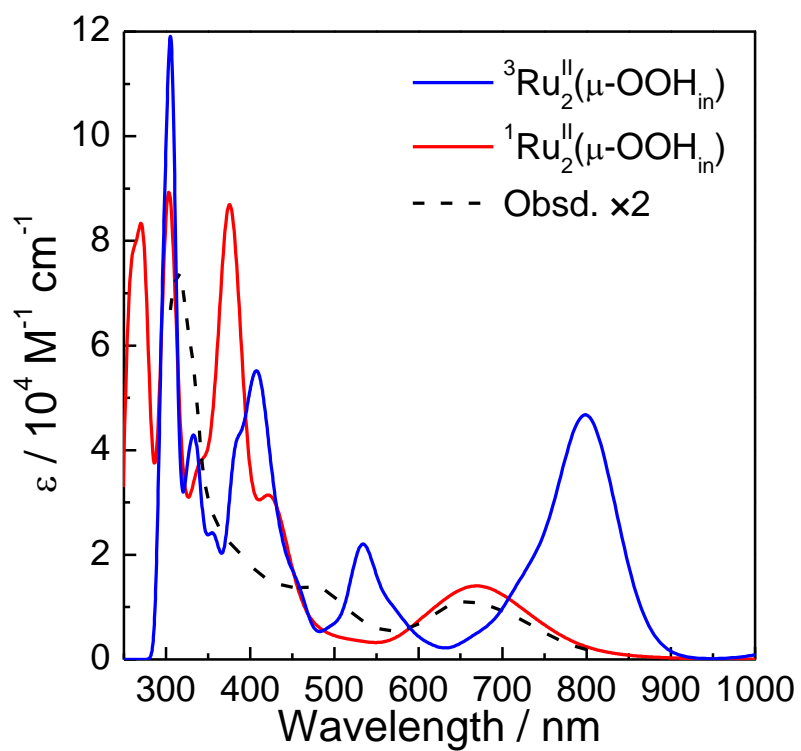
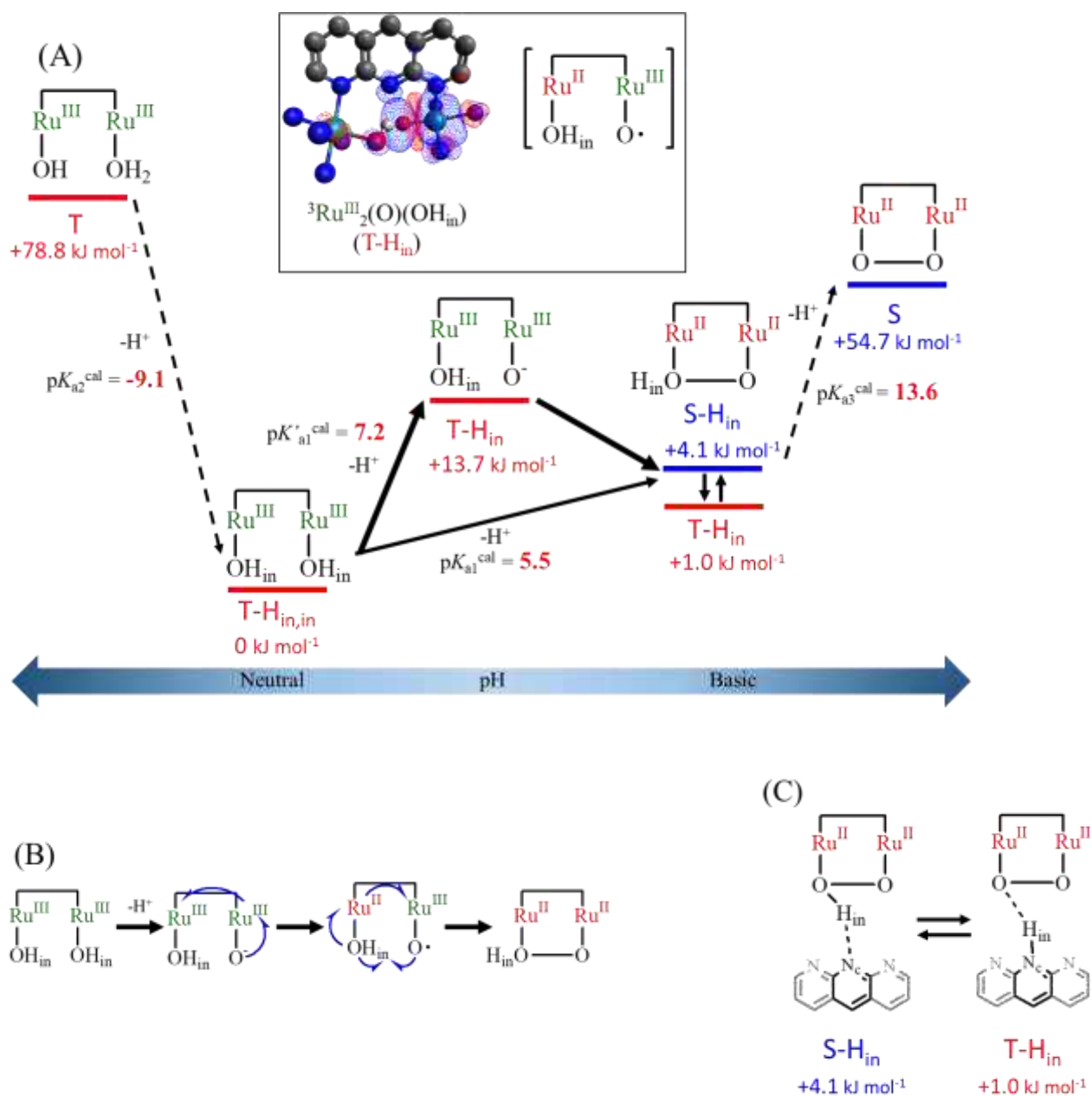


Fig.3-41 The calculated absorption spectra of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  by using the time-dependent DFT calculations in water.  $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  (red line),  $^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  (blue line), experimentally observed spectrum (black dashed line).



**Scheme 2** (A) Energy diagram of the key states of 2 electron-oxidation species of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ , and schematic illustration of the conversion from  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  to  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ . S and T represent singlet and triplet spin multiplicities and are marked by blue and red, respectively. Inset shows the spin density map and the formal oxidation state of the  ${}^3\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH}_{\text{in}})$  intermediate. (B) Scheme of proton dissociation-induced intramolecular electron transfers concerted for O-O bond formation. (C) Illustration of switching of intersystem crossing between triplet and singlet states of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH}_{\text{in}})$  by the  $\text{H}_{\text{in}}$  exchange between the sites on  $\text{N}_{\text{c}}$  (for  $\text{H}_{\text{in}}\text{-N}_{\text{c}}$  bond formation) and O (for  $\mu\text{-OOH}_{\text{in}}$  formation).



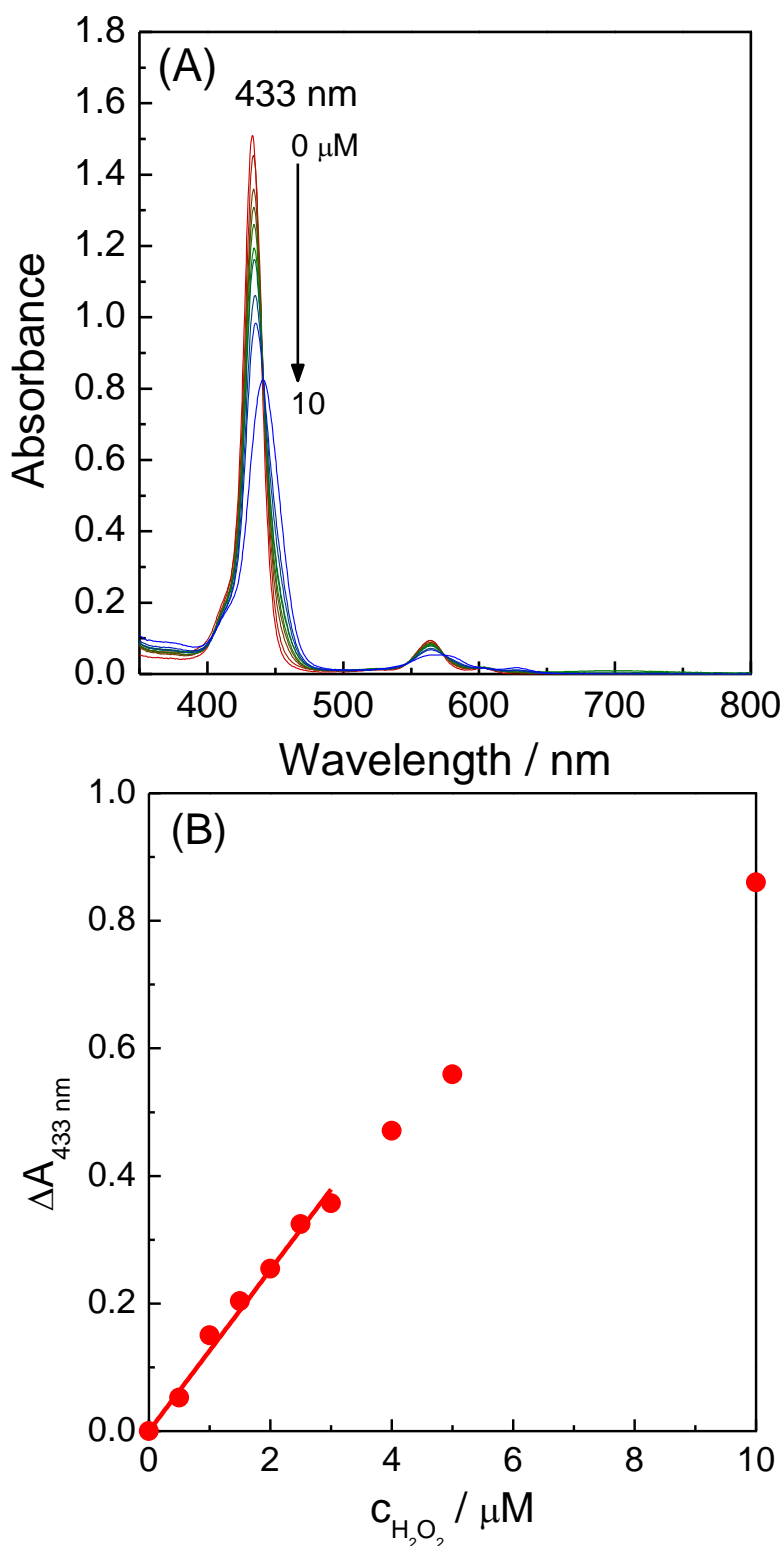


Fig.3-42 Calibration curve of hydrogen peroxide. (A) UV-visible absorption spectra of the aqueous solution (2.5 mL) containing 5 μM [TiO(tpypH<sub>4</sub>)<sup>4+</sup>] (tpyp = 5, 10, 15, 20-tetra(4-pyridyl)porphyrinate) complex (Ti-TPyP reagent), 5 mM HCl and 0.48 M HNO<sub>3</sub> with the various concentrations (C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of hydrogen peroxide. (B) Relationship between the absorbance decrease (ΔA<sub>433</sub>) at 433 nm and C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</sub></sub>

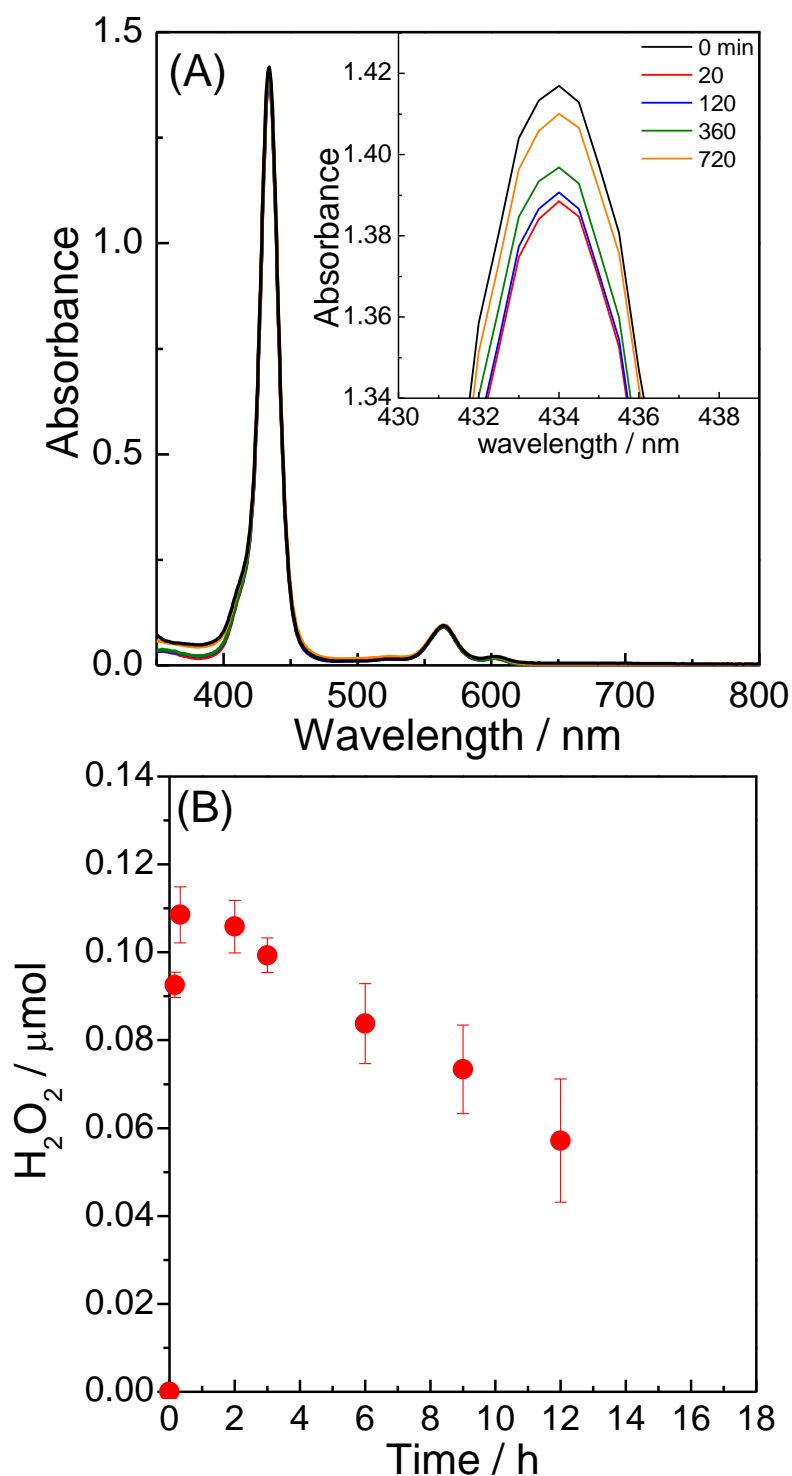


Fig.3-43 (A) UV-visible absorption spectra of the aqueous solution (2.5 mL) containing 5  $\mu\text{M}$  Ti-TPyP reagent, 5 mM HCl and 0.48 M HNO<sub>3</sub> after adding the sample solutions. The absorption spectrum of the Ru complex was subtracted from the observed spectra of the solutions. Inset shows magnified spectra with the reaction times. The detailed preparation of the sample solution (pH 11.5, 5 ml) containing 0.5 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and 1.0 equivalent of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> is shown in supporting information. (B) Time course of the amount of hydrogen peroxide produced in the reaction of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.



## 第四章

# 二核ルテニウム錯体による 電気化学的水の酸化反応

## 第4章 二核ルテニウム錯体による電気化学的水の酸化反応

### 4.1 緒言

二核ルテニウム錯体  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の化学的酸化反応については第三章で詳しく考察した通りプロトン解離誘起 O-O 結合形成機構があることを述べた。酸化剤として用いた  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  から生じる硫酸ラジカル  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  の酸化還元電位は 2.5 V vs NHE であり、 $\text{Ru}^{\text{V}}$  生成電位よりもかなり高電位にある。そのため精密に  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の 2 電子酸化種のみを生成できておらず、電気化学的に精密に酸化電位を設定することでそれぞれの化学種の電気化学的な応答および分光電気化学応答を調査した。中性条件では  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  を

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試薬・材料

*proximal, proximal*- $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{tpy})_2(\text{pyan})(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_3$  ( $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_3$ ) は第三章の通り合成したものを、それ以外の試薬は購入したものをそのまま使用した。

#### 4.2.2 測定方法

電気化学測定は過酸化水素定量時は単室セル、それ以外では二室セルで行い、参照電極は saturated calomel electrode (SCE) 又は Ag/AgCl electrode 対電極は platinum wire を用い、電気化学分析装置は Hokuto Denko, HZ-3000 or HZ-7000 を使用した。Ag/AgCl 参照電極電位 ( $E_{\text{Ag/AgCl}}$ ) を SCE 参照電極電位 ( $E_{\text{SCE}}$ ) に変換する際は次式で換算した。  $E_{\text{SCE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} - 0.045 \text{ V}$ 。Cyclic voltammograms (CVs) は掃引速度  $20 \text{ mV s}^{-1}$  で測定した。容量電流を最小化し、より酸化還元応答を観測するため、Osteryoung square-wave voltammograms (OSWVs) を次の条件で測定した: step potential ( $\Delta E$ ), 2 mV; amplitude, 25 mV; pulse width 25 ms.

### 4.3 結果・考察

#### 4.3.1 錯体のサイクリックボルタンメトリー (CV)

中性条件 pH7.0 および 7.8 での CV を Fig.4-1,2 に示した。0-1.2 V vs SCE

の間に3つの酸化波(0.61, 0.70, 1.05 V vs. SCE)と2つの還元波(0.63, 0.26 V)が観測された。Fig. 4-1の第一酸化波までの掃引により0.61Vと0.26Vの酸化還元波がペアになっていることを示した。Fig.4-2から1.05 Vでの酸化波はその前に現れた2つの酸化波よりも4倍大きい電流密度を示したこと、対応する還元波が観測されなかったことからEC反応(electrochemical reaction)によってRu錯体の酸化を伴う水の酸化によるアノード電流が流れていることを示唆している。

塩基性条件での測定をFig. 4-3,4に示した。pH11.7で同様の測定を行ったところ、酸化波は1つのピーク(0.30 V vs. SCE)と2つのショルダーピークが観測され、還元波は2つのピーク(0.17, -0.02 V)が観測された。自然電位0.08Vから負側に掃引すると1stサイクルでは-0.02 Vの還元波が現れず2ndサイクル以降では-0.02Vの還元波が現れた。これは0.30 Vの酸化波に対応する還元波が0.17と-0.02の二つ存在することを意味し、還元する過程が2種類存在することを示唆している。また、0.3V以降の酸化波は還元波がないことからEC反応が起きておりその触媒電流と被るため、明確な酸化波として現れないと考えられる。

$\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ と $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ の $\text{pK}_a=9.7$ に近いpH9.9で同様の実験を行った(Fig. 4-4)。酸化波は中性条件と同様の波形をしている一方、還元波は0.22, 0.04 Vの2つのピークが観測されて塩基性条件のような波形になった。また、-0.25 – 0.35 Vの範囲で掃引しても還元波が現れず、第一酸化波(0.54V)を超えたところで折り返す緑線のCVでは2つの還元波が見えた。このことは2つの還元波が0.54 Vの酸化波に由来する酸化物の還元であり、中性条件の第一酸化波(0.61 V)と塩基性条件の第一酸化波(0.30 V)は本質的に同一の還元過程を取る同様の酸化状態のピークであると考えられる。

#### 4.3.2 錯体のオステルヤング矩形波ボルタンメトリー (OSWV)

pH7.8でのOSWVをFig.4-5に示した。CVで現れた2つの酸化波に対応する0.59, 0.67 V vs. SCEに酸化波が観測された。pH11.7では3つのCVに対応した酸化波と0.35 Vにブロードなピークが観測された。これらを塩基性から中性側へpH滴定したときの酸化還元電位をpHに対してプロットしたプールベ図をFig. 4-8,9に示した。中性条件では3つの酸化状態が存在し低電位側から $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$ であると考えられる。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ と $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ はpH9.7付近で一つのピークとなりpH>9.7では $2e^-$ ,  $2H^+$ の傾きを持っていたことから $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$ になっていると思われる。塩基性条件では中性条件では見られなかった酸化還元ピークが見られ、青色で示した電位はそれぞれ $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  (blue circle),  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OOH})$  (blue under-triangle),  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-OOH})$

(blue left-triangle)であると割り当てた。pH<8 では  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  の酸化還元電位が 0.85, 1.10 V 付近に出現するため  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  への酸化ピークは正しく測定できていない。

#### 4.3.3 中性条件での錯体の分光電気化学測定

0.60 V, 0.71V での酸化波を帰属するため分光電気化学測定を行った。光路長 4 mm の分光セルに ITO 電極を用いて測定した。吸収スペクトルは ITO 電極を透過する方向へ測定しており、ITO の吸収はブランク測定で差し引いている。反応時間の向上のため、電極を 2 枚使用し、それぞれの電極を 0.9 cm×7 cm 程度のものを使用している。また、Ar バブリングをしながら測定を行った。ITO 電極を用いた CV を Fig4-10A に示した。Fig4-1 の Grassy carbon での CV と違い明確な 2 つのピークが現れず、一つのピークとなった。0.70 V vs. SCE で酸化したときの時間電荷量曲線、吸収スペクトル変化は Fig4-10 に示した。およそ 30 分で 490 nm の吸収帯が減少しながら 700 nm の吸収帯が増大した。これは 2 電子酸化剤  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  との反応と同様に  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  が生成していると考えられる。この生成した  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  を 0 V で還元したときの分光電気化学結果を Fig. 4-11 に示した。60 分で酸化時とは逆の 700 nm の吸収帯が減少、490 nm の吸収帯が回復した。この時に流れた電荷量は酸化時錯体の 2.2 倍の mol 数であり、還元時は 1.8 倍の mol 数だった(Table 4-1)。このことから 0.70 V vs. SCE での酸化反応は  $2e^-$  であり、0.61 V のときと酸化数は変わらないと考えられる。還元時 2 電子還元されていないのは 700 nm の吸収帯が完全には元に戻らなかったためであり、酸化時に錯体が一部変化してしまったためと考えられる。また、CV で還元波が現れる 0.6 V で還元しても 700 nm の吸収帯は減少しなかった。

#### 4.3.4 塩基性での錯体の分光電気化学測定

塩基性条件での分光電気化学測定を Fig4-12-16 に示した。0.36 V で電解した時の吸収スペクトルは 490 nm の吸光度が減少すると共に 655 nm の吸収帯が最初 60 分間に増大した。それ以降は 700 nm の吸収帯が主に増大した(Fig.4-12C,D)。この時  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  と  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  が両方できているのではないかと思われる。その後 -0.25 V で還元した時の分光電気化学測定を Fig.4-13 に示す。600–700 nm の吸収帯が減少するとともに 490 nm の吸収帯が回復した。電解前後でのスペクトルを比較すると概ね一致するものの 400 nm のショルダーピークが存在しないことや、800 nm の吸光度が上昇しているなど変化が見られた。0.36 V で電解すると 3h で 62.2 mC の電荷が流れた(Fig.4-12B)。これは錯体量の 4.03 倍の電荷量に相当する。一方 -0.25 V で還元すると -23.0 mC 流れた。これは錯体量の 1.44 倍であった。0.36 V の電解では触媒電流が含まれていることを示唆した。この反応は 2 電子酸化反応であることを補強している。これよりも一つ上の電位 0.67 V vs. Ag/AgCl で電解した時の分光電気化学測定を Fig.4-14-16 に示した。吸収スペクトルは 490 nm の吸光度が減少し、電解 20 分では 655 nm が支配的に上昇したが、それ以降では 700 nm が支配的に上昇した (Fig.4-15)。電解後の錯体溶液をオープンサーキットで静置すると 655 nm の吸光度は減少したが、700 nm の

吸光度は減少量が小さかった。この時 0.3 C の電荷が流れ、錯体量の 4 倍程度であった。より高電位で電解した時の方が 700 nm の吸光度が増大したことから、0.36 V のものは  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が主に生成し、0.55 V の酸化波は主に  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  が生成する。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  と  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  は平衡が存在するのではないかと考えられる。ただし、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  はすぐに  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  を生成し、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  は触媒サイクルが存在するため  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が飽和してくるまでは  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が主生成物で現れる。また、CV で 0.05 V に存在する還元ピークで還元すると同様に 600 – 700 nm の吸収帯が減少するが戻る速度が非常に遅く、より完全には  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が回復しない。

#### 4.3.5 過酸化水素定量

電解時の過酸化水素発生を確認するため、Ti-TPyP 試薬を用いて各時間での過酸化水素生成量を確認した。検出方法は論文に従って行った<sup>1)</sup>。pH11.7 で 0.36 V vs. SCE で 6 時間電解を行った。この時の過酸化水素発生量を Fig.4-17 に示した。4 時間で最大 38  $\mu\text{M}$  の過酸化水素発生を確認した。ただしファラデー効率は 1 時間の時最大で 8 % であった。これは化学的酸化を行った時とほぼ同程度の過酸化水素発生であった。次に 0.57 V vs. SCE で同様に 3 時間電解を行った。この時は 2 時間で最大 48  $\mu\text{M}$  の過酸化水素発生を確認した。ただし、ファラデー効率は 0.36 V の時よりも低く、1 時間で 4% であった。スペクトル変化から 700nm の吸光度が増大している。これは触媒活性のない  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  が生成していることを表している。したがってアノード電流の大部分が  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  生成に消費されて触媒サイクルがうまく回っていないと考えられる。

## 4.4 結言

$\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の電気化学的特性を CV, OSWV を用いて調査した。pH に対してプロットしたプールベ図およびそれぞれの電位、pH 条件での分光電気化学測定より各領域における化学種を割り当てた。酸素発生および過酸化水素発生反応触媒の機構を scheme 4-1 に提案する。中性条件では 0.70 V vs. SCE で 1proton couple 2 electron 酸化し、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  が生成する。このときマイナー成分として 0.61 V で  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が生成する。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  は 1.10 V で 1proton couple 2 electron 酸化し  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  が生成する。この酸化種はプールベ図で  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-Cl})$  の酸化還元電位と被るためうまく測定できていないためプロトン数は不明である。一般的に  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  でヒドロキソのみということはあまり報告例がないことやプールベ図の傾きが 2proton-2electron の -59 mV / pH ではないことから



$\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$ を割り当てた。この時 CV の波形から触媒電流を含んでおり  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OO})$ 中間体から酸素発生すると考えられる。またさらに高電位では電流値の立ち上がり電位 1.25 V 以上では  $\text{Ru}^{\text{V}}_2(\text{O})_2$  が生成すると考えられ、これは  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-OO})$ から酸素発生し  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ に戻ると割り当てられた。

pH 11.5 では 0.35 V で  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成し過酸化水素を放出して  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ に戻る。より高電位では  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$ が生成し、これは 1.01 V で  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$ へと酸化する。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ は 0.69 V で  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OOH})$ に参加すると割り当てた。これは触媒活性がないためより高電位で  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-OO})$ を生成して酸素発生していることが可能性として考えられる。

#### 4.5 参考文献

Matsubara, C.; Kawamoto, N.; Takamura, K. Oxo[5, 10, 15, 20-Tetra(4-Pyridyl)Porphyrinato]Titanium(IV): An Ultra-High Sensitivity Spectrophotometric Reagent for Hydrogen Peroxide. *Analyst* **1992**, *117* (11), 1781.  
<https://doi.org/10.1039/an9921701781>.



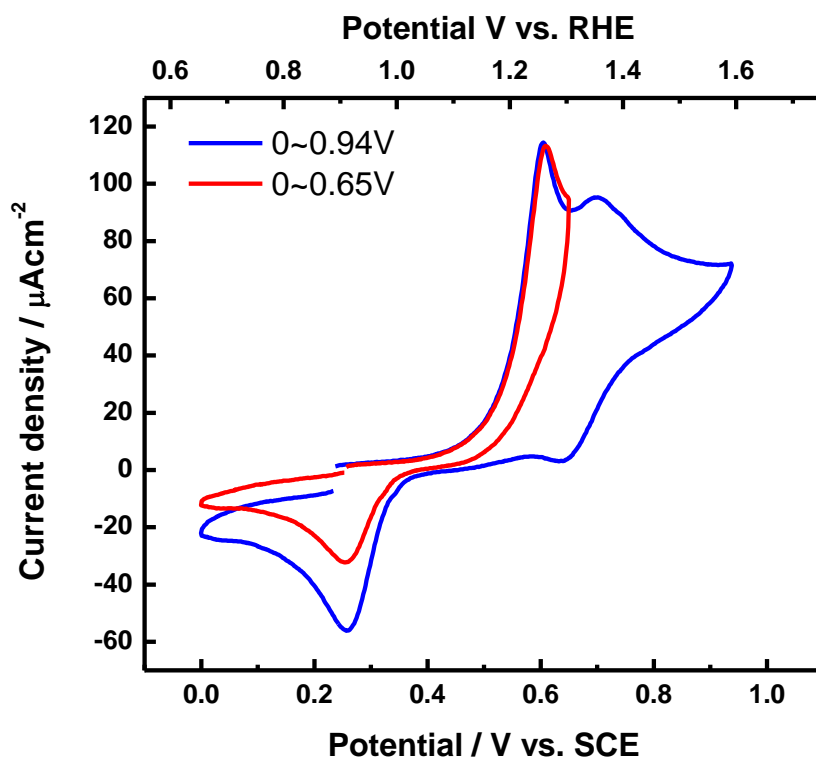


Fig. 4-1 Cyclic voltammograms (CVs) of 0.8 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 0.1 M phosphate buffer (pH 7.8) as measured at  $20 \text{ mV s}^{-1}$  of a scan rate. (red) range of 0.00 – 0.65 V vs. SCE and (blue) range of 0.00 – 0.94 V, respectively. It used grassy carbon electrode as a working electrode.

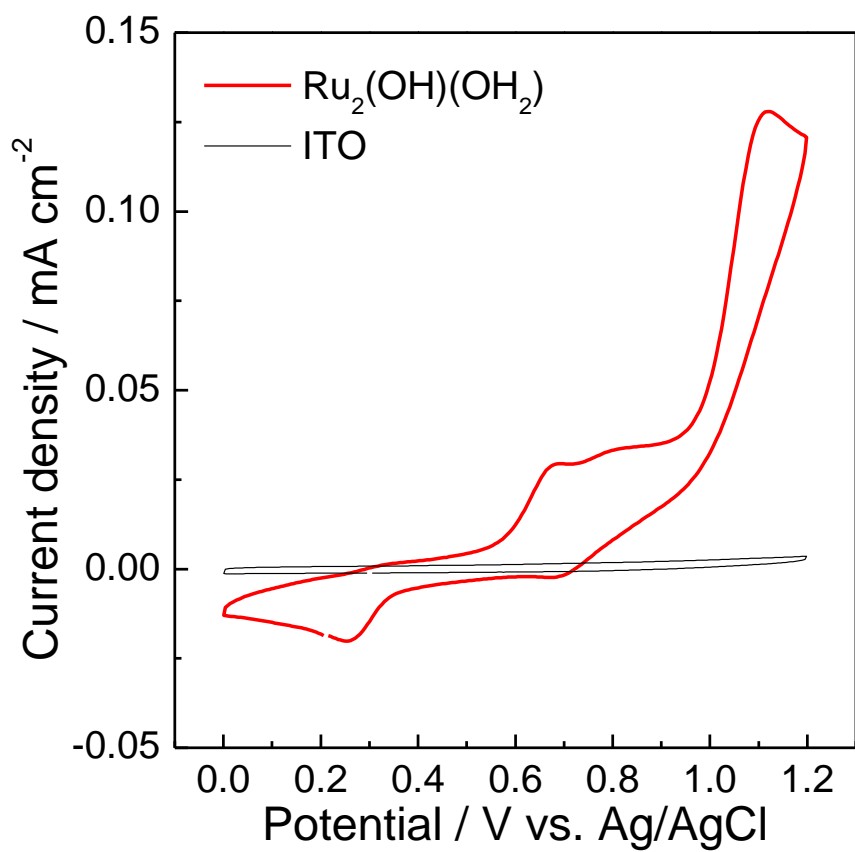


Fig. 4-2 CVs of 0.2 mM  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in phosphate buffer (pH 7.0) as measured at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  of a scan rate. It used Indium tin oxide coated (ITO) electrode as a working electrode.

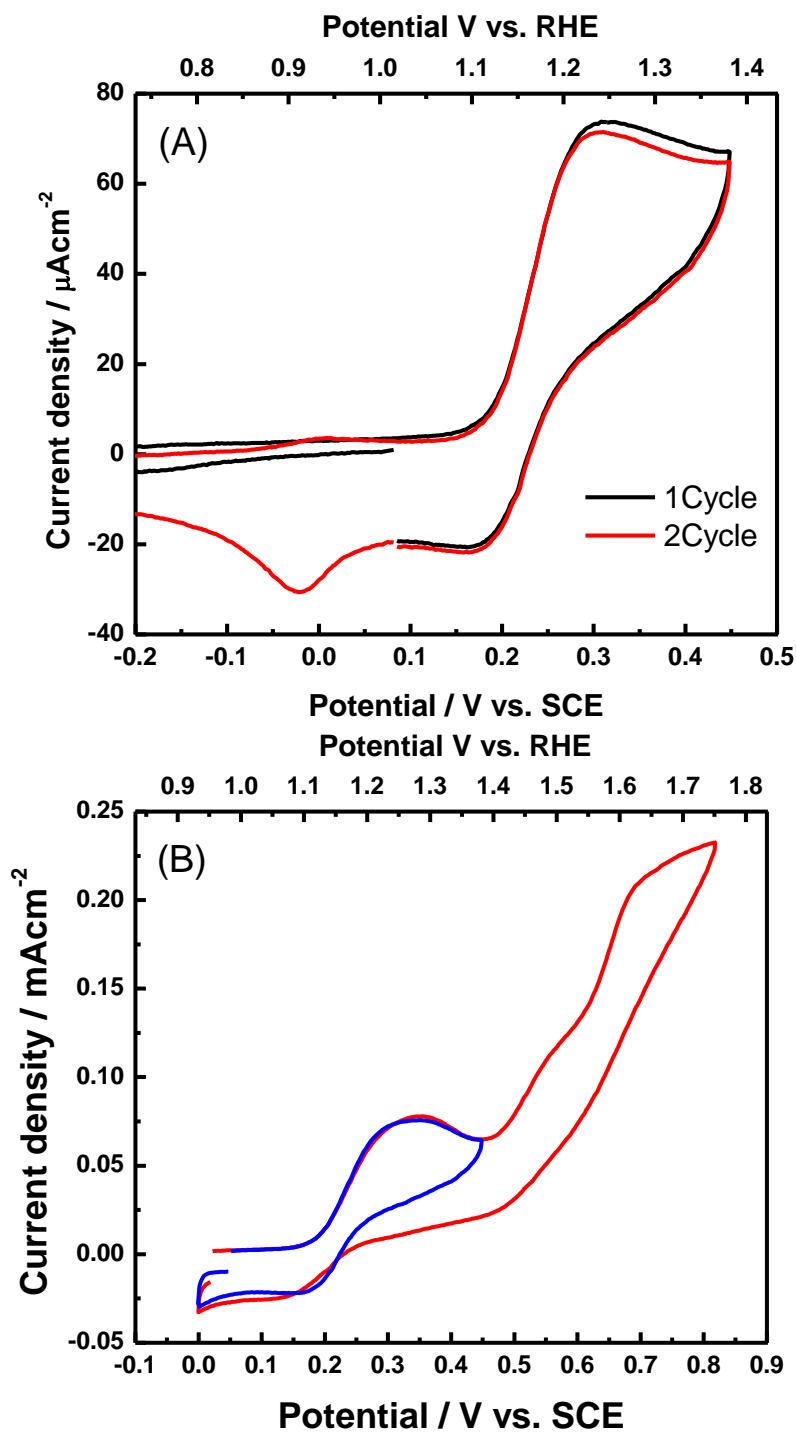


Fig. 4-3 CVs of  $0.8 \text{ mM Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in  $0.1 \text{ M}$  phosphate buffer (pH 7.8) as measured at  $20 \text{ mV s}^{-1}$  of a scan rate. (A) start to negative sweep in the range of  $-0.2$  –  $0.5 \text{ V vs. SCE}$  and (B) start to positive sweep in the range of  $0.0$  –  $0.9 \text{ V}$ . It used grassy carbon electrode as a working electrode.

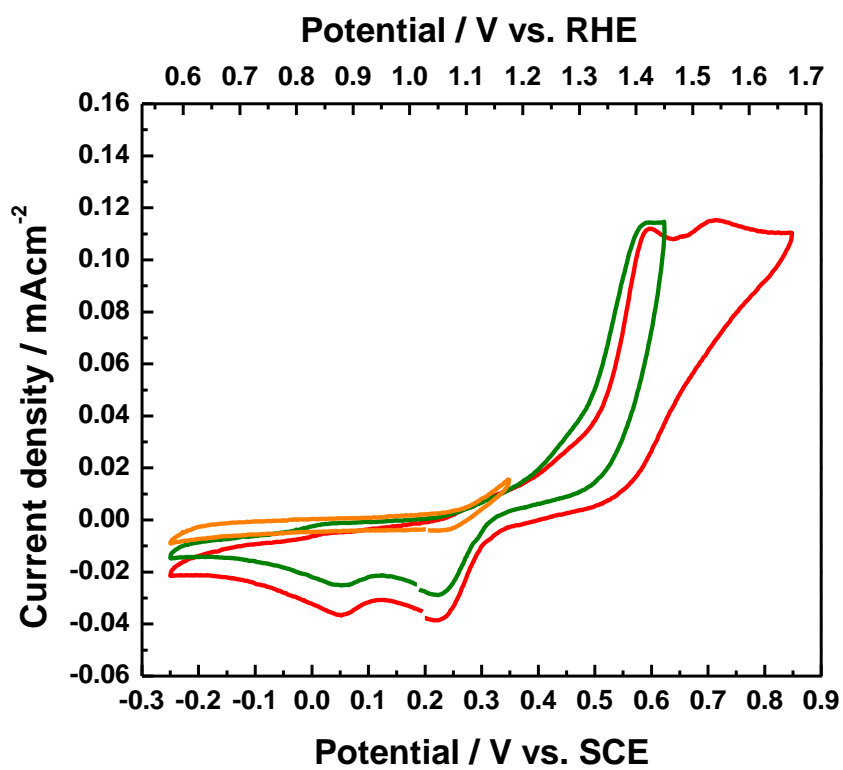


Fig. 4-4 CVs of 0.8 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 0.1 M phosphate buffer (pH 9.9) as measured at  $20 \text{ mV s}^{-1}$  of a scan rate.

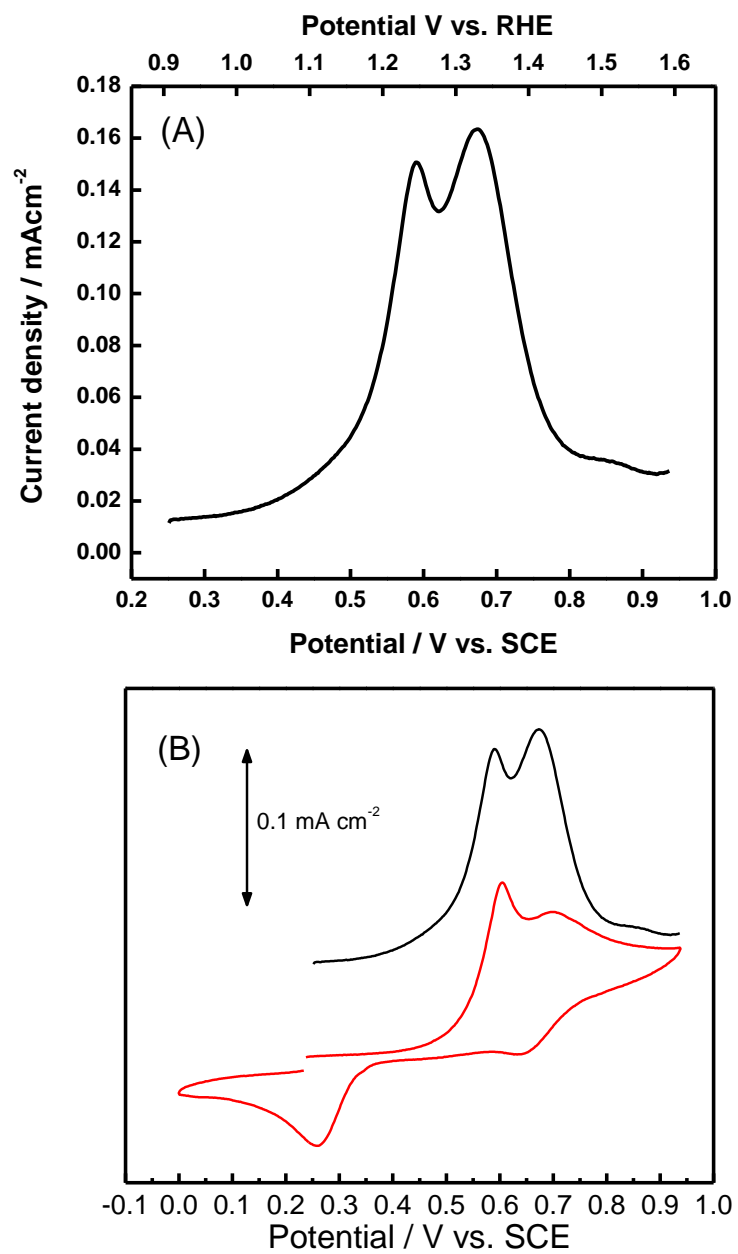


Fig. 4-5 Osteryoung square-wave voltammogram of 0.8 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 0.1 M phosphate buffer (pH 7.8).

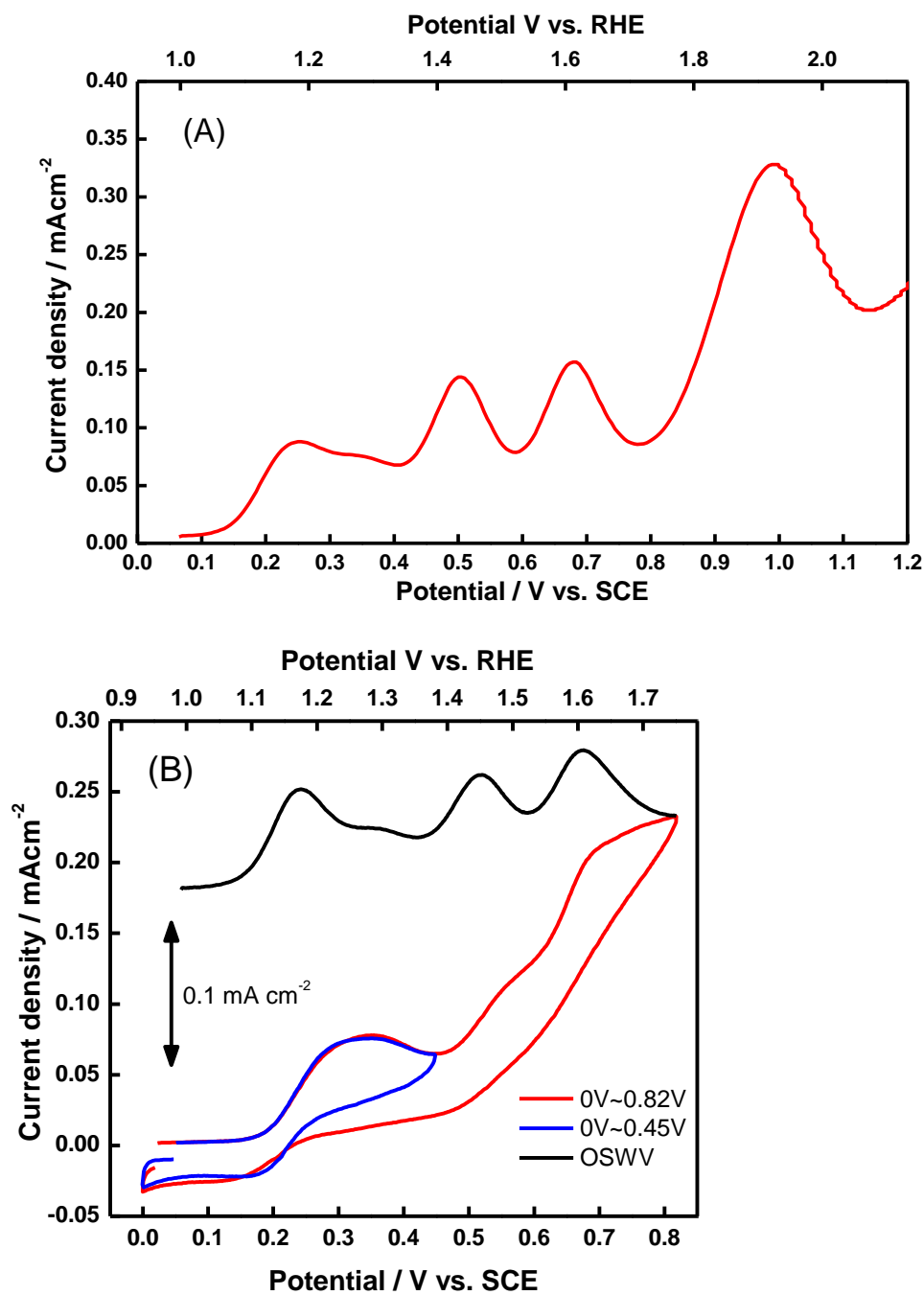


Fig. 4-6 Osteryoung square-wave voltammogram of 0.8 mM Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) in 0.1 M phosphate buffer (pH 11.7).



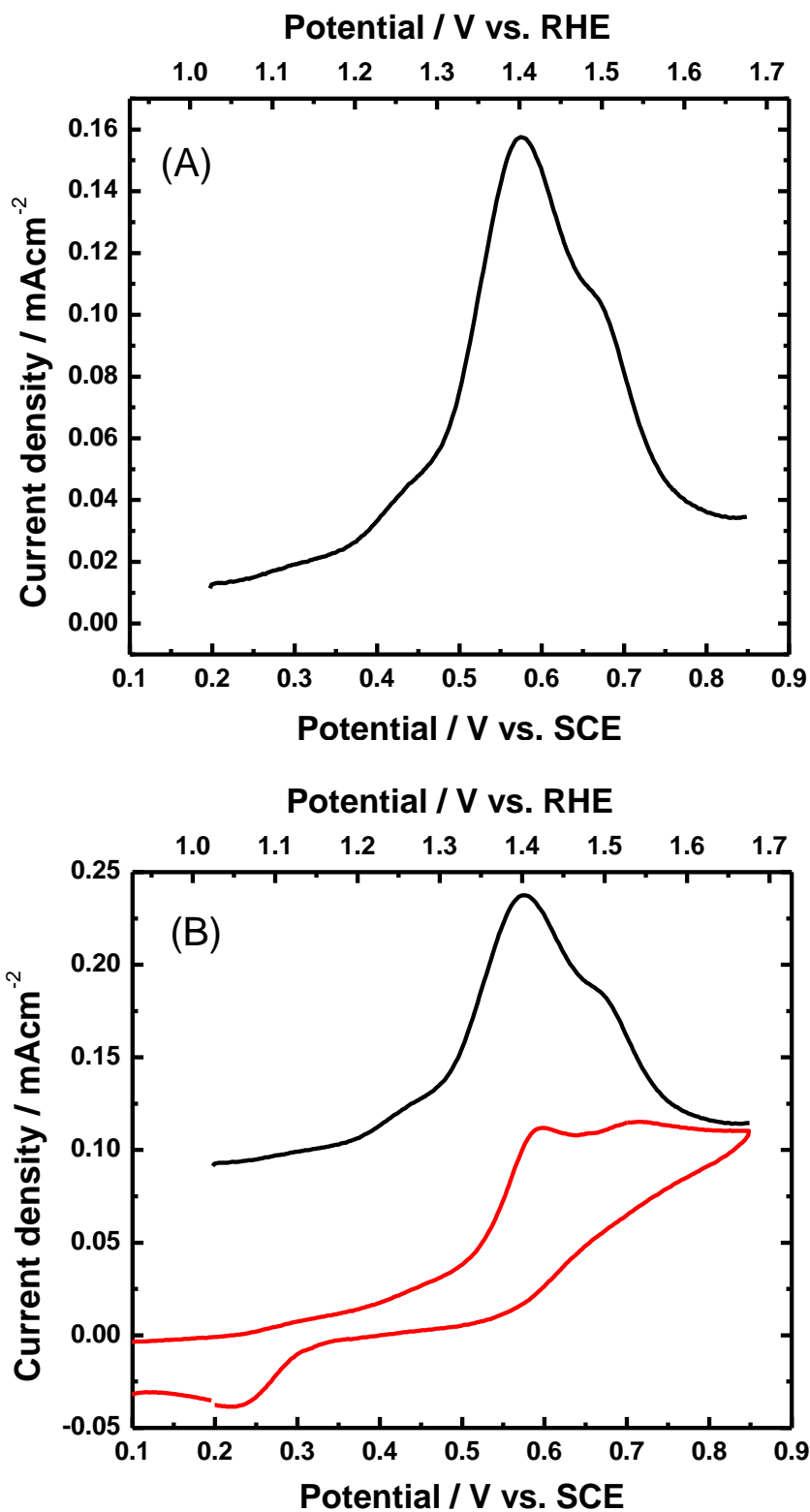


Fig. 4-7 Osteryoung square-wave voltammogram of 0.8 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 0.1 M phosphate buffer (pH 9.9).

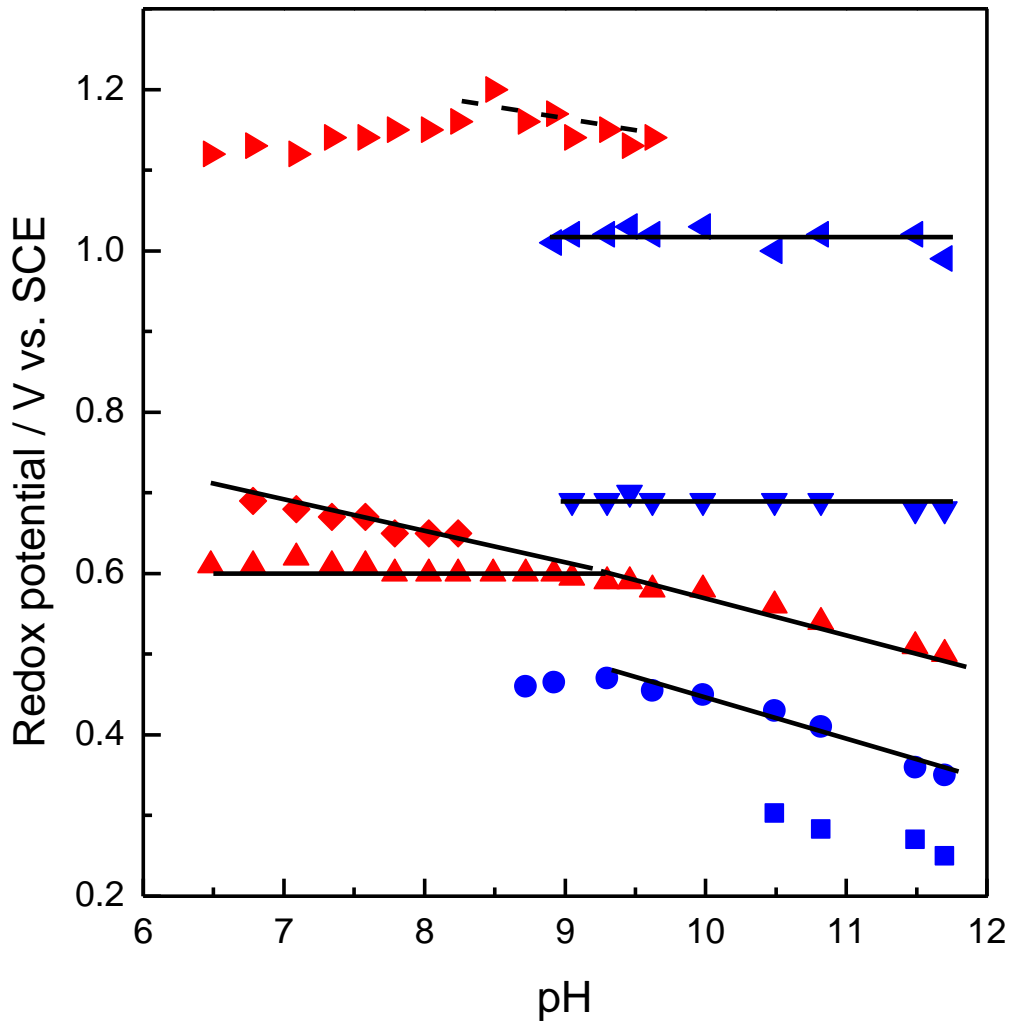


Fig. 4-8 Pourbaix Diagram of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in aqueous solution.

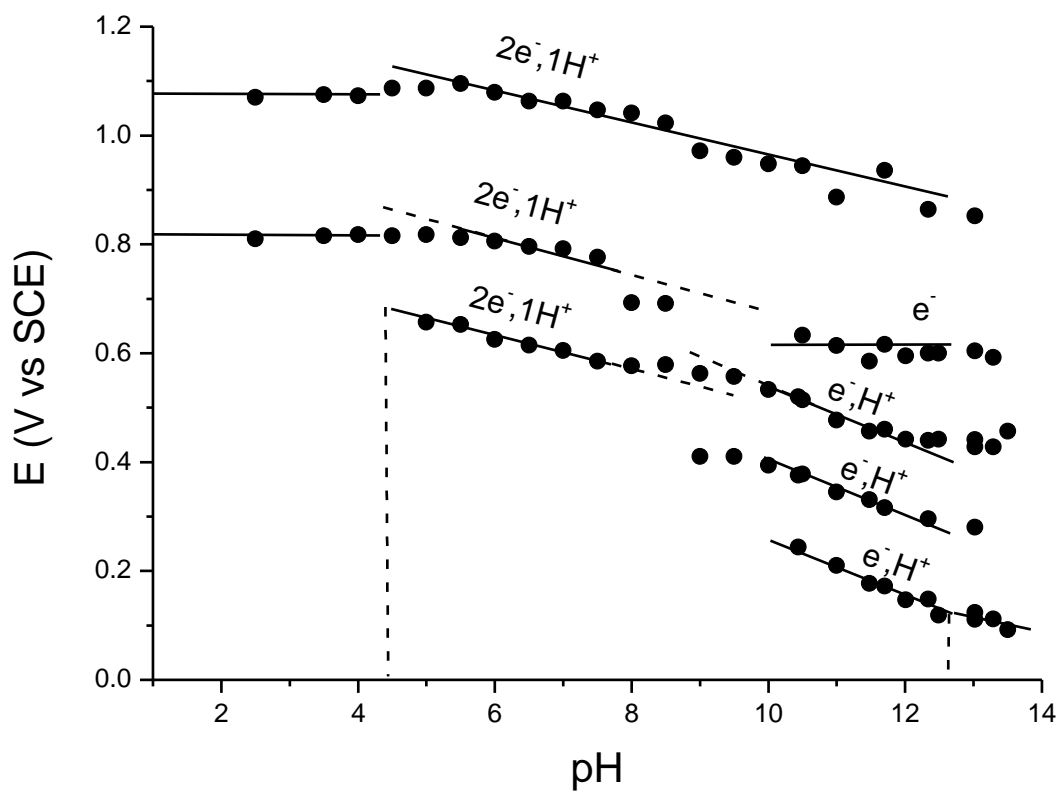


Fig. 4-9 Pourbaix Diagram of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in aqueous solution prepare from DPV.  
 Reprinted from Kousuke Takahashi master's thesis chapter 6.

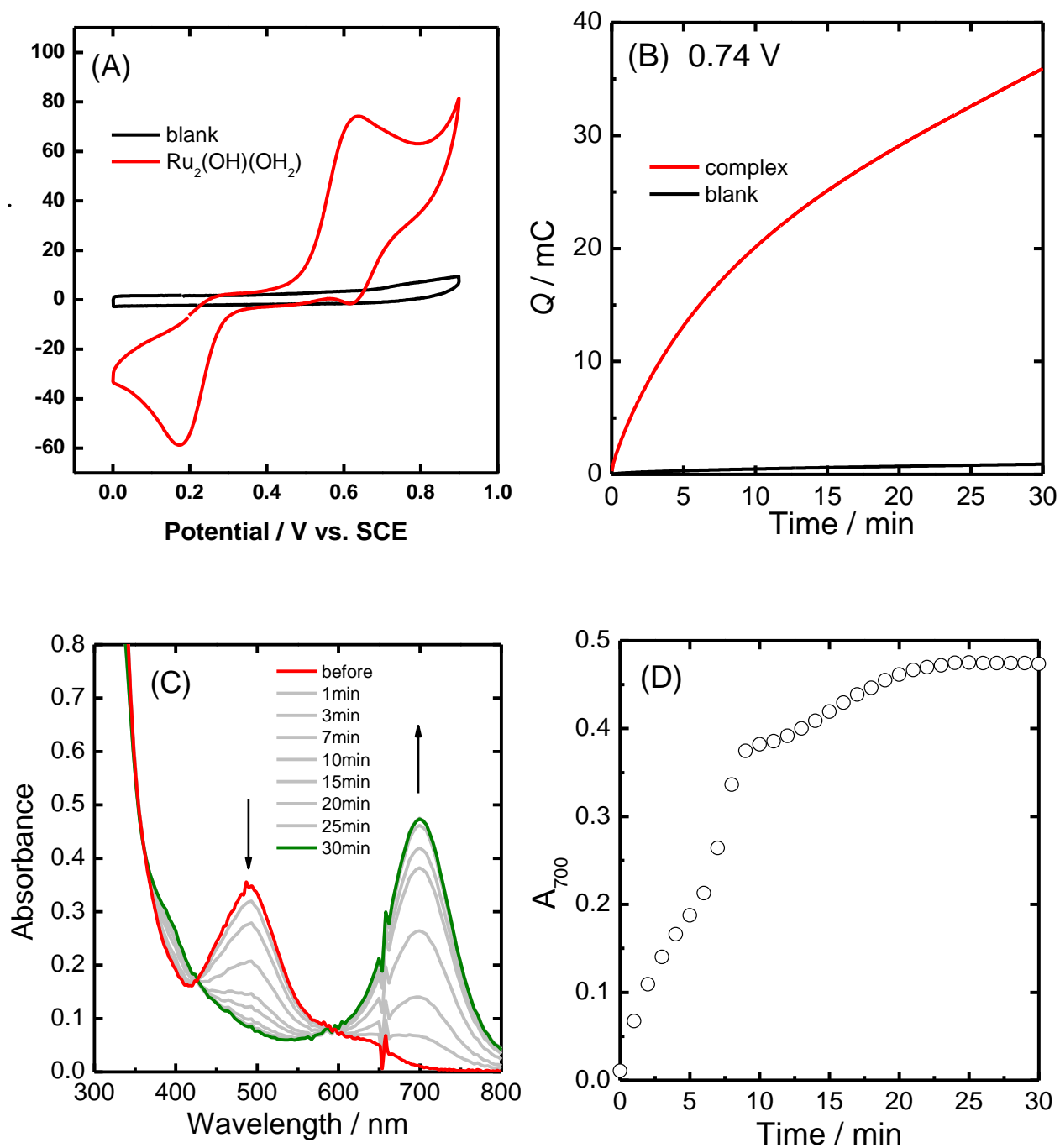


Fig. 4-10 Spectro-electrochemical measurement applied 0.74 V vs. SCE. (A) CVs of 0.1 mM  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in phosphate buffer at a pH of 7.0. ITO electrode used as W.E., (B) Bulk electrolysis applied potential at 0.74 V vs. SCE with bubbling Ar. (C) UV-vis absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  applied potential at 0.74 V vs. SCE. (D) Time course of absorbance at 700 nm ( $A_{700}$ ).

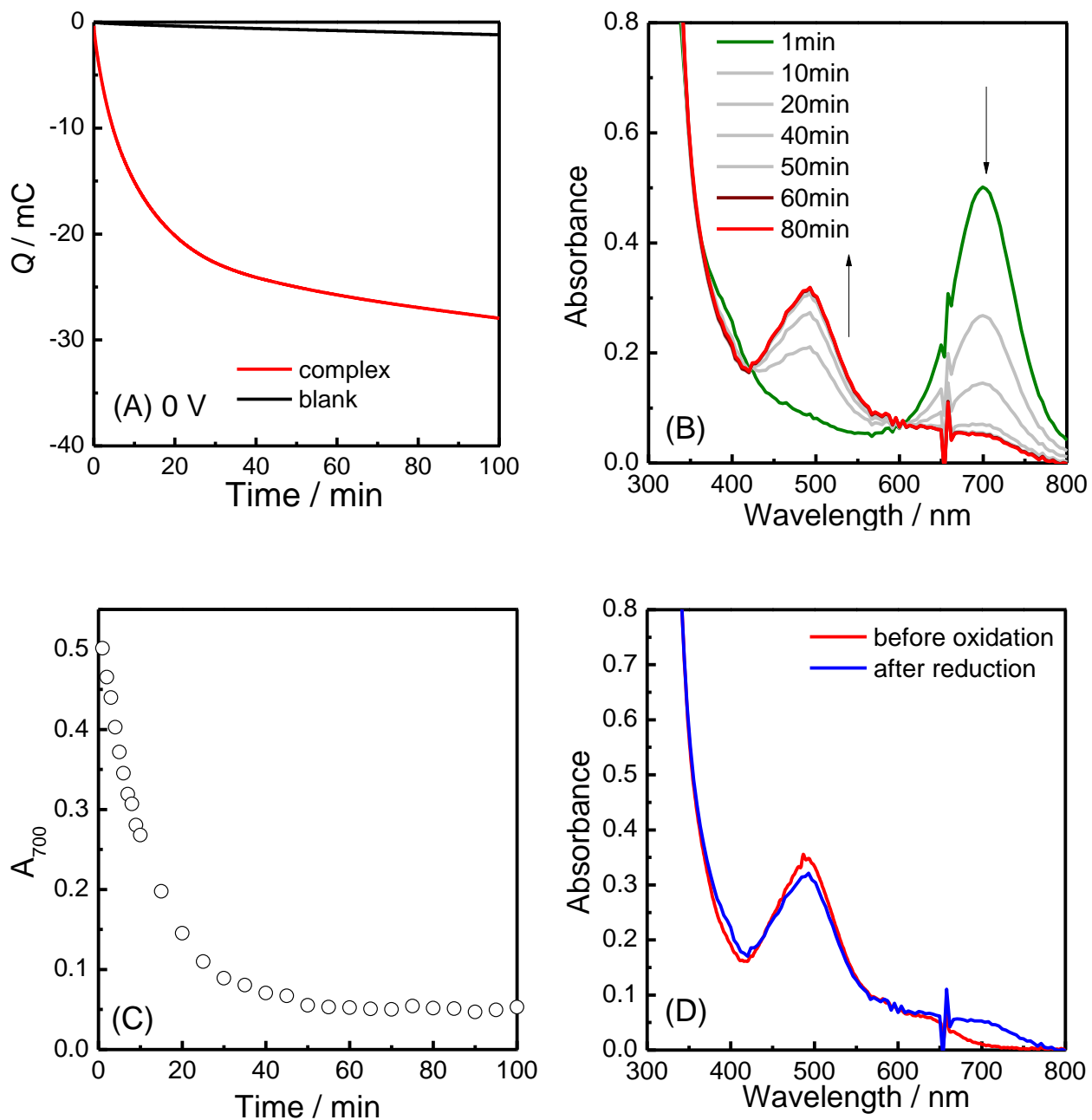


Fig. 4-11 Spectro-electrochemical measurement applied 0.0 V vs. SCE. after oxidation (see fig.4-10). (A) Bulk electrolysis applied potential at 0.0 V vs. SCE with bubbling Ar. (B) UV-vis absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  applied potential at 0.0 V vs. SCE. (C) Time course of absorbance at 700 nm ( $A_{700}$ ). (D) Comparison of UV-vis absorption spectra of  $\text{Ru}_2$  complex before oxidation at 0.7 V and after reduction at 0 V.

Table 4-1 Equivalentness of complex with amount of charge required for redox at pH 7.0

0.1 mM, 1.6 mL (160 nmol) <b>Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)</b>	$Q / mC$ <sup>a)</sup>	electron / nmol	Electron per <b>Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)</b>
Oxidation at 0.74 V	34.7	360	2.25
Reduction at 0.0 V	-28.0	-290	1.81

<sup>a)</sup>Subtract blank charge.

Table 4-1 Equivalentness of complex with amount of charge required for redox at pH 11.7

0.1 mM, 1.6 mL (160 nmol) <b>Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)</b>	$Q / mC$ <sup>a)</sup>	electron / nmol	Electron per <b>Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)</b>
Oxidation at 0.36 V	62.2	644	4.03
Reduction at -0.25 V	-23.0	-230	1.44

<sup>a)</sup>Subtract blank charge.

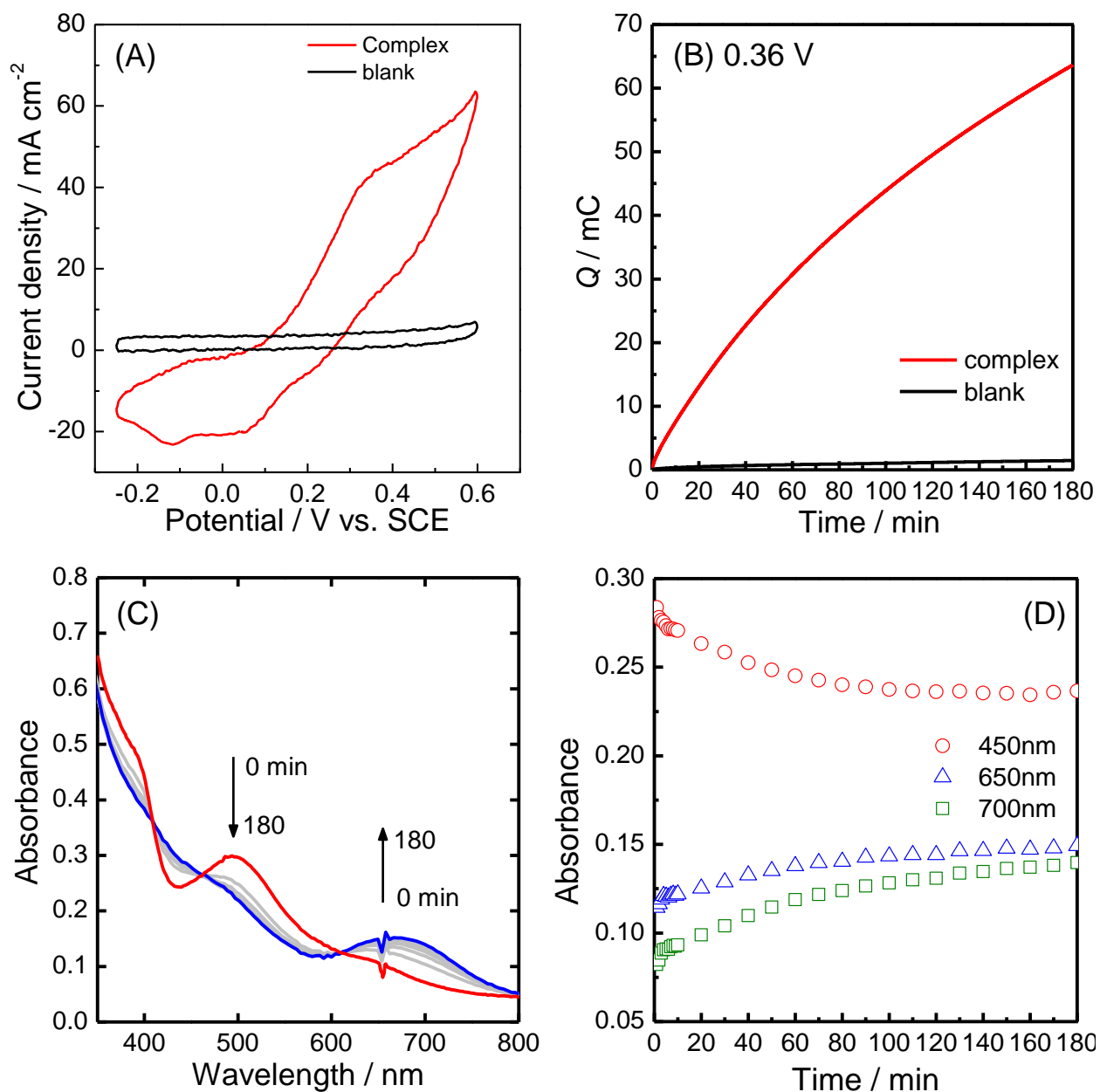


Fig. 4-12 Spectro-electrochemical measurement applied 0.36 V vs. SCE. (A) CVs of 0.1 mM  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in phosphate buffer at a pH of 11.7. ITO electrode used as W.E., (B) Bulk electrolysis applied potential at 0.36 V vs. SCE with bubbling Ar. (C) UV-vis absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  applied potential at 0.36 V vs. SCE. Time span 30 min. (D) Time course of absorbance at 450 (red circle), 650 (blue triangle) and 700 (green square) nm.

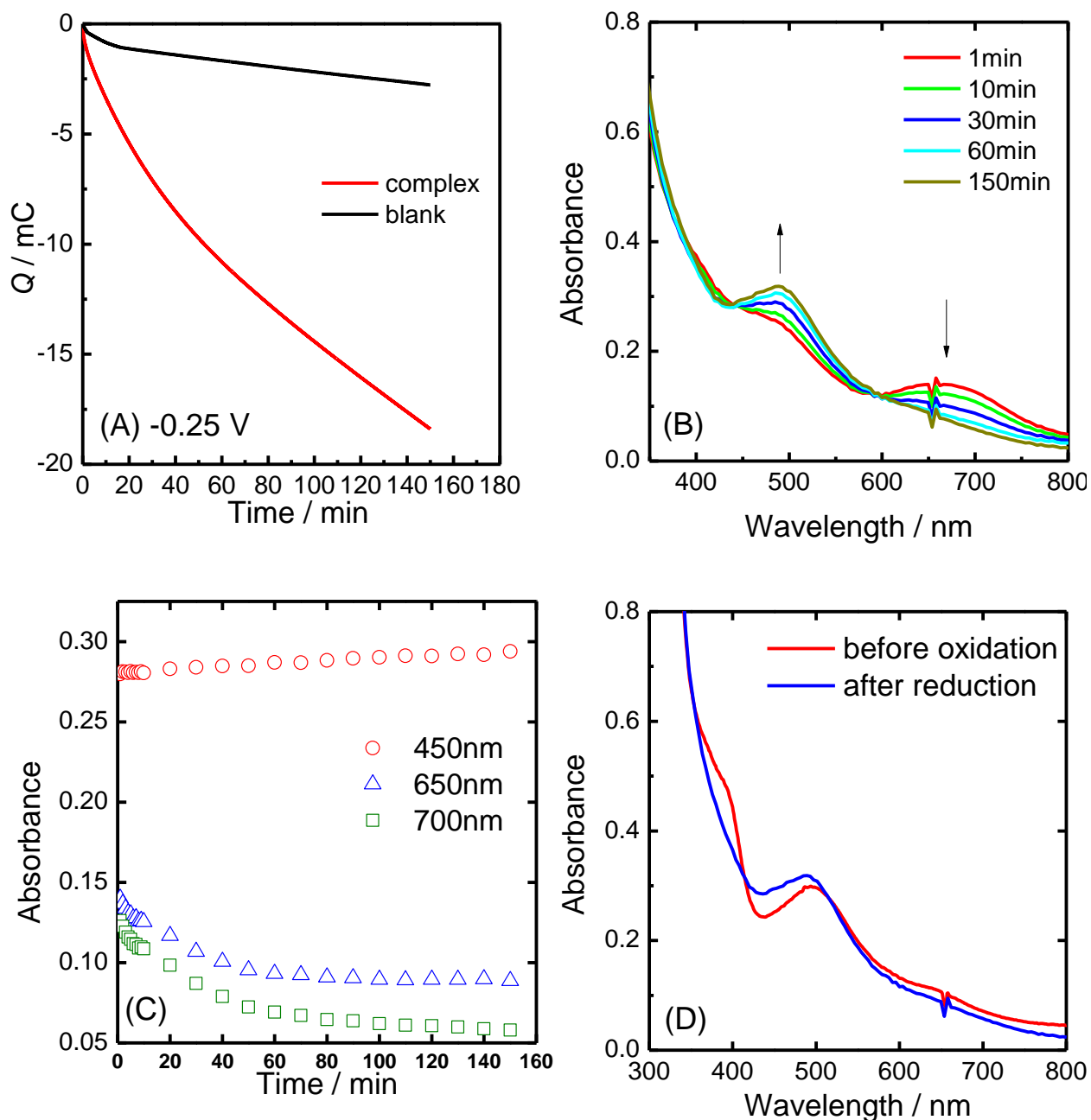


Fig. 4-13 Spectro-electrochemical measurement applied -0.25 V vs. SCE. after oxidation (see fig.4-12). (A) Bulk electrolysis applied potential at -0.25 V vs. SCE with bubbling Ar. (B) UV-vis absorption spectral change of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  applied potential at -0.25 V vs. SCE. (C) Time course of absorbance at 450 (red circle), 650 (blue triangle) and 700 (green square) nm. (D) Comparison of UV-vis absorption spectra of  $\text{Ru}_2$  complex before oxidation at 0.36 V and after reduction at -0.25 V.



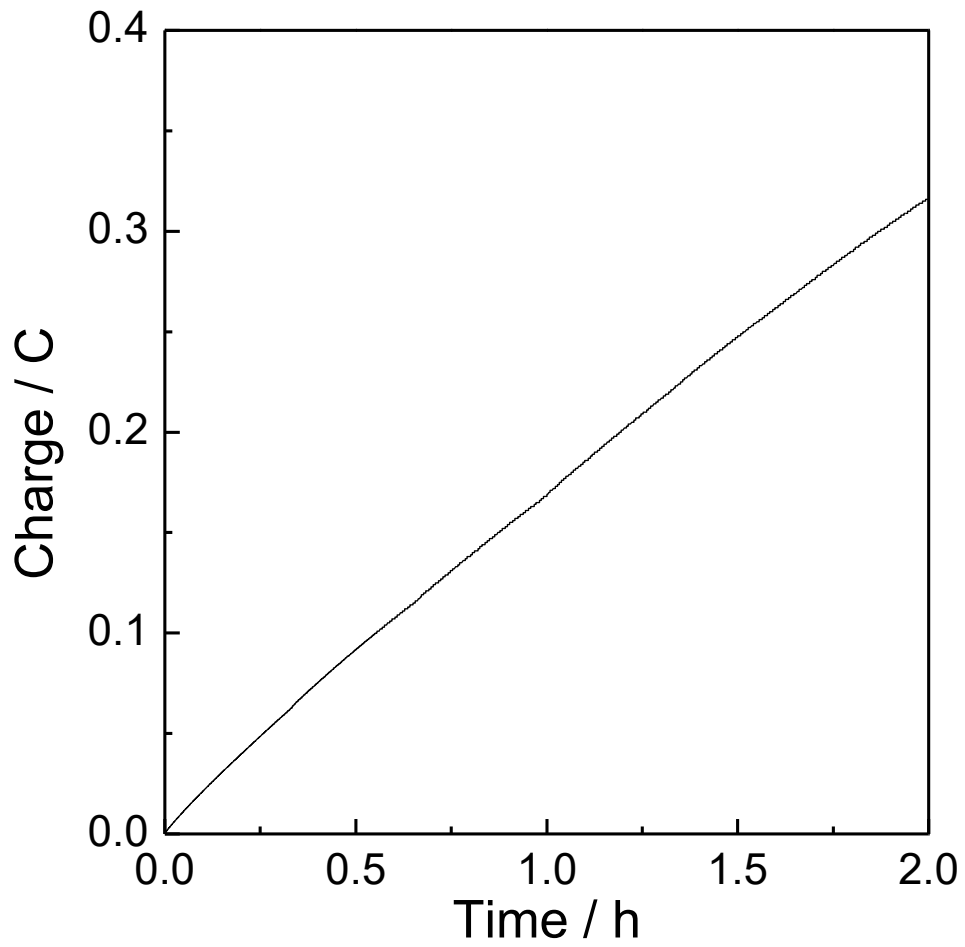


Fig. 4-14 Charge – time curve of bulk electrolysis of 0.2 mM  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 1 M phosphate buffer (pH11.5) with stirring. Applied potential: 0.67 V vs. Ag-AgCl

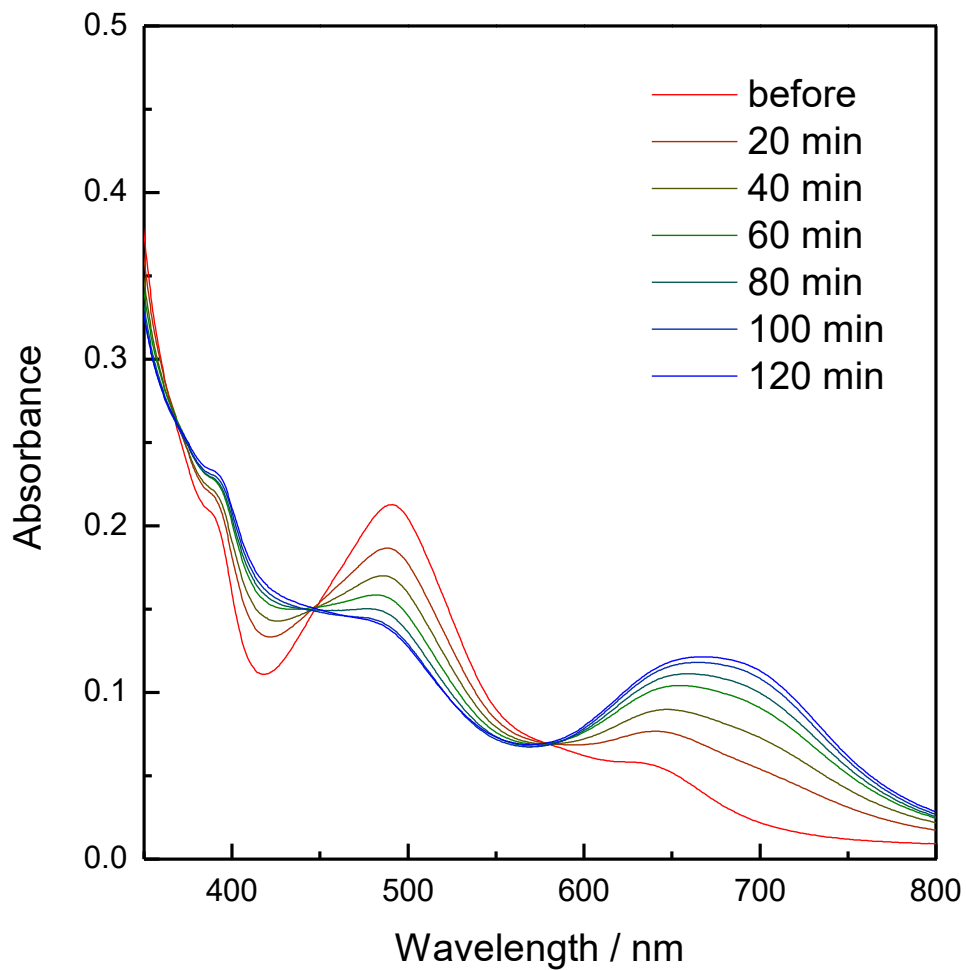


Fig. 4-15 UV-vis absorption spectral change of 0.2 mM  $p,p$ - $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 1 M phosphate buffer (pH 11.5) for 0.67 V vs. Ag-AgCl electrolysis. Optical path length 1mm.

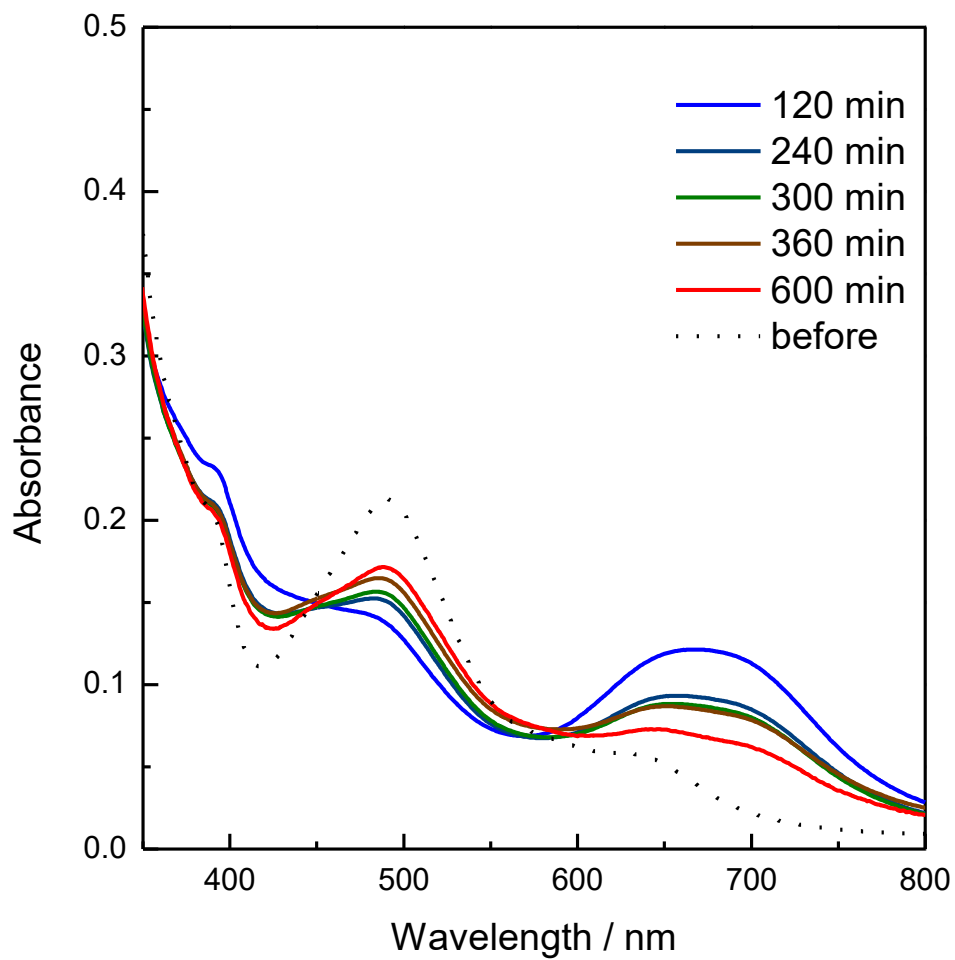
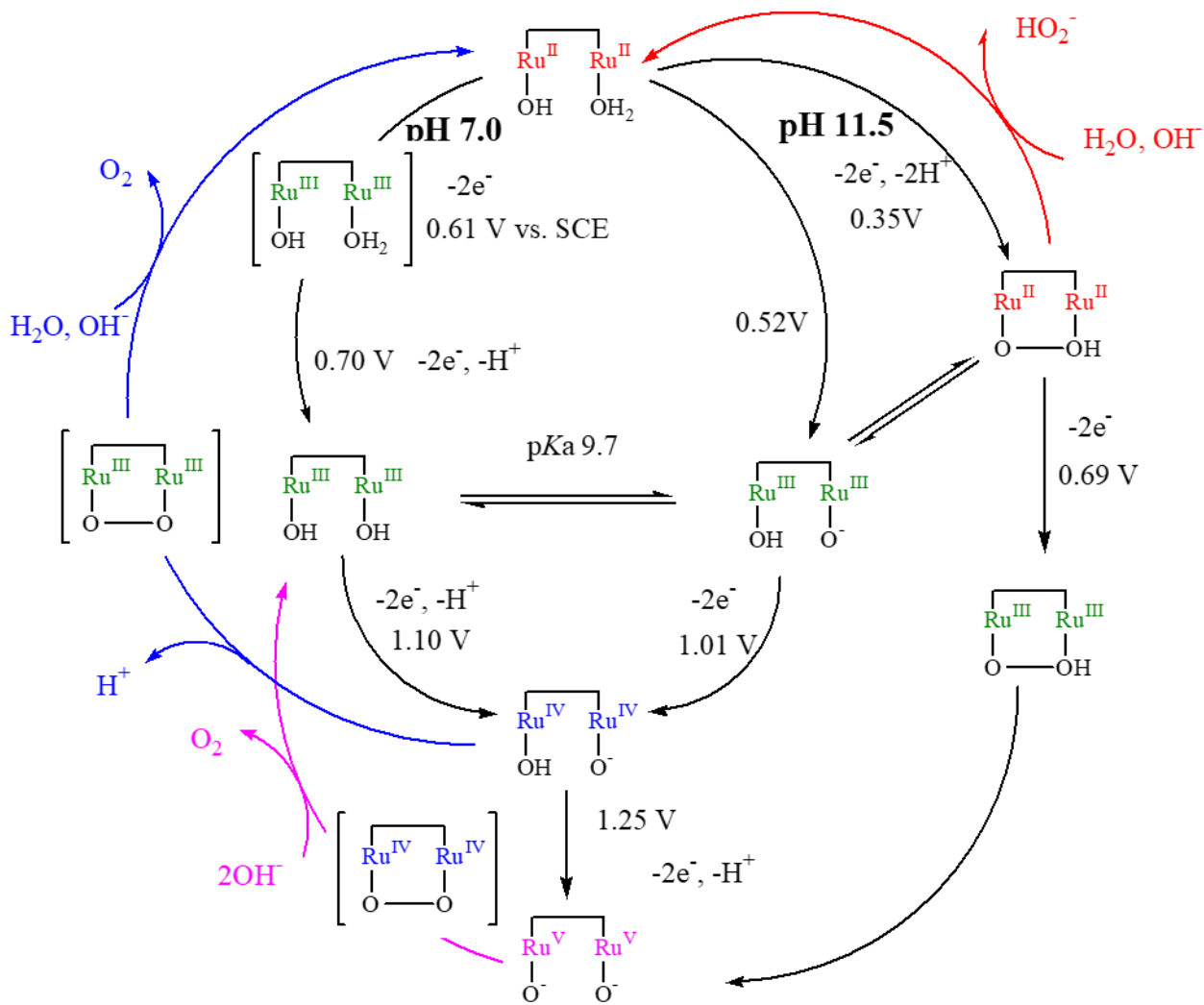


Fig. 4-16 UV-vis absorption spectral change of 0.2 mM  $p,p'$ - $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in 1 M phosphate buffer (pH 11.5) after electrolysis. Optical path length 1mm.



Scheme 4-1 O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producing reaction.



## 第五章

# 二核ルテニウム錯体の 過酸化水素発生機構

## 第5章 二核ルテニウム錯体の過酸化水素発生機構

### 5.1 緒言

3章、4章ではO-O結合形成機構や錯体の酸化還元電位などの錯体の反応について詳しく研究してきた。第5章では塩基性条件で生成する過酸化水素の生成効率が低い事、時間経過で収量が減少していくことなど  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の過酸化水素発生機構を速度論的に研究した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試薬・材料

*proximal, proximal*- $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{tpy})_2(\text{pyan})(\mu\text{-Cl})](\text{Cl})_3$  ( $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})](\text{Cl})_3$  は第三章の通り合成したものを、それ以外の試薬は購入したものをそのまま使用した。

#### 5.2.2 測定方法

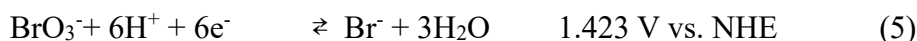
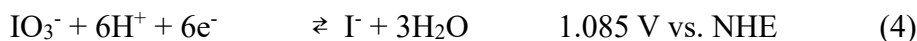
NMR スペクトル ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC, and HMBC) は Varian 400 or 700 MHz spectrometer で測定した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルのケミカルシフトの内部標準は有機溶媒では TMS(tetramethylsilane)、重水溶液では sodium 3-(trimethylsilyl)-1-propanesulfonic acid を用いた。pD ( $-\log[\text{D}^+]$ ) の値は次式:  $\text{pD} = \text{pH} + 0.4$  の関係から pH メーターで測定した値から算出した。紫外可視吸収スペクトルはフォトダイオードアレイ型分光器(Shimadzu Multispec-1500)またはダブルビーム式の分光器(JASCO V670)を用いて測定した。

### 5.3 結果・考察

#### 5.3.1 種々の酸化剤による $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ 生成

化学的酸化による  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  生成は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  でのみ行っていたが、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  の第一酸化電位は 2.1 V vs. NHE かつ生じた  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  の酸化還元電位が 2.5-3.1 V vs. NHE<sup>1)</sup> と非常に高い。このため不要なより高酸化種や錯体の分解、および直接的に過酸化水素を生成している可能性があった。そこでより低い電位の酸化剤として  $\text{KI}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  を採用し、同様の酸化反応が進行するか確認した。それぞれの酸化反応式を式(1)~(5)に示す。

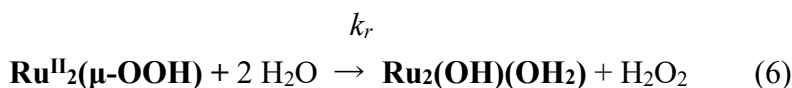




この時の吸収スペクトル変化を Fig.5-1 - 14 に示した。なお  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  は金子慶太郎氏の修士論文から引用した。 $\text{I}_2$ ,  $\text{KI}_3$  では  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の時と同様に  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成した。また 5 分ほどで生成反応が終了しているため  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の時よりも酸化反応速度が大きいことが分かる。ヨウ素酸、臭素酸カリウムとの反応ではほとんど反応しないことが見いだされた。これらの酸化剤の pH11.5 での酸化還元電位を Table 5-2 に示した。 $\text{I}_2$  or  $\text{I}_3^-$  は  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の Redox pot. 0.35 V vs. SCE に対して 0.29 V とわずかに足りていないが、反応が進行している。ヨウ素酸は 0.16 V と足りていないため反応が進行しない。臭素酸では酸化還元電位が 0.50 V で十分な電位があるにもかかわらず反応が進行しない。特に沈殿が生じていないことを確認したことから臭素酸でなぜ反応が進行しないかは現在のところ分かっていない。このことから適切な酸化剤を選択する必要がある。

### 5.3.2 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})]^{3+}$ の解離反応温度依存性

$\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  から  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が回復する反応で温度依存性を考察する。



この時の反応速度定数  $k_r$  はアイリングの式より式 7 のように表す。

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (7)$$

$$= \frac{kT}{h} e^{-\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (8)$$

$$\ln(k_r/T) = -\Delta H^\ddagger/(RT) + \ln(k/h) + \Delta S^\ddagger/R \quad (9)$$

$k$  はボルツマン定数 ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )、 $T$  は絶対温度 (K)、 $h$  はプランク定数 ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )、 $\Delta G^\ddagger$  は活性化ギブズエネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )、 $\Delta S^\ddagger$  は活性化エントロピー ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $\Delta H^\ddagger$  は活性化エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )、 $R$  は気体定数 ( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

15-45 °C でこの反応を  $^1\text{H NMR}$  を用いて追跡し各温度での速度定数を求めた。(金子慶太郎氏の修士論文から引用)

$^1\text{H-NMR}$  において、各温度における  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  のピークの積分比から、それぞれの錯体の濃度を算出した。この  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の濃度の対数と時間でのプロットを各温度で取った時(式 9)、このプロットは良い直線を与えた。このことから過酸化水素遊離反応は  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  の濃度に対して一次反応で進行することが示された。このプロットの直線の傾きが



$\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ の過酸化水素遊離反応の速度定数  $k_r$  となる。この  $k_r$  は温度が高くなるにつれて大きな値を示し、15°Cから 45°Cへの温度上昇に対して約二桁増大することを示した。それぞれ  $\Delta H^\ddagger = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = 32.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と算出した。また、 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  より  $\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C}) = 98.6 \text{ K J/mol}$  と算出した。この時  $\Delta H^\ddagger$  は、 $T\Delta S^\ddagger = 10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比べて約 10 倍大きな値となっているため、過酸化水素遊離反応はエンタルピー支配であることが示された。 $\Delta H^\ddagger > 0$  なのは  $\text{Ru-OOH}$  の解離に基づく、 $\Delta S^\ddagger < 0$  なのは  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  の会合あるいは溶媒和によると考えられる。過酸化水素の遊離を促進するためには  $\text{Ru-O}$  の解離の活性化エンタルピーを小さくすることが挙げられる。そのために置換基を片側の  $\text{Ru}$  の配位子に導入することで電子密度の非対称化を狙うことが考えられる。

### 5.3.3 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の反応の TON

0.5 mM  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in phosphate buffer at pH11.5 の溶液に対して、ペルオキシ二硫酸を 1 等量添加し  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成した後、 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  が回復する反応を 1 サイクルとして、この反応を複数回行うことでターンオーバー数 (TON) を計測した。Fig. 5-18 より 9 回目以降では錯体の反応が見られないため、今回使用した錯体のターンオーバー数は 8 回であると考えられる。ターンオーバーの収量の要因の一つとして、ペルオキシ二硫酸の分解によって発生する硫酸の沈殿が考えられる。そのためこの沈殿物を一旦取り除くなどすれば、この反応におけるターンオーバー数の増加が見込めると考えられる。

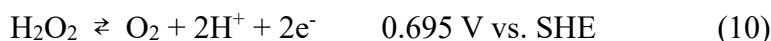
### 5.3.4 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})]^{3+}$ と $[\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{3+}$ の過酸化水素との反応

過酸化水素と  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の反応性を  $^1\text{H}$  NMR 測定で調査した。1 mM の  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に 1 等量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えた後 40 分間反応は見られなかった (Fig.5-19)。

過酸化水素と  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  の反応を Fig.5-20 に示した。 $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  からの  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  回復反応の見かけの反応速度定数  $k_1$  は  $2.57 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  だった。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  は過酸化水素を加えると見かけの速度定数  $k_2 = 1.95 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に回復した。 $k_1$  の約 10 倍の反応速度定数であったことから、過酸化水素は  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  を還元する反応があり、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  から  $\text{H}_2\text{O}_2$  遊離反応  $k_1$  より 10 倍速いため過酸化水素が生成されても速やかに消費される。このため生成した過酸化水素の一部のみが定量される。

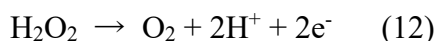
### 5.3.5 過酸化水素の分解反応

前項で過酸化水素と  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  の還元反応が存在することが示された。この時過酸化水素の酸化反応により酸素が発生する。また過酸化水素の不均化反応によっても酸素が発生する(式 10,11)



1 mM 12 mL (12 $\mu\text{mol}$ )の  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  または  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  と反応させて得た  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  に 1 等量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  (12  $\mu\text{mol}$ ) を加えた時の酸素発生量を Fig.5-21 に示した。Blank として  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を反応させたとき 17 時間後 2.4  $\mu\text{mol}$  (efficiency 40 %)その後不均化触媒の  $\text{MnO}_2$  を加えた。23 時間後には 6  $\mu\text{mol}$  (100%)の酸素発生をガスクロマトグラフィーで検出した。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を反応させたとき 2 時間後には 90 %の酸素発生を確認し 23 時間後には 100 %の酸素発生を確認した。したがって、 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  の不均化触媒であることを明らかにした(式 12)。その反応速度は初期 15 min で  $v_3=1.66 \text{ nmol s}^{-1}$  であった。

Cat.  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$



$v_3=k_3[\text{H}_2\text{O}_2]$  と記述できるため、反応速度定数  $k_3$  は  $3.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  であった。

$\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を反応させたとき 6 時間で 8.16  $\mu\text{mol}$  (不均化反応だとして 136 %)の酸素が発生した。それ以降は追加の酸素発生はなく  $\text{MnO}_2$  を添加しても発生しなかった。したがって、全  $\text{H}_2\text{O}_2$  の内 7.68  $\mu\text{mol}$  が不均化反応に使用され、4.32  $\mu\text{mol}$  が錯体の還元反応に使用された。36 %の過酸化水素のみが還元反応を起こしているということは 64 %の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  に相当する酸化物が別の反応に使用されていると考えられる。

### 5.3.6 $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})]^{3+}$ からの酸素発生

Fig. 5-22 に  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を反応させたときの酸素発生量の経時変化を示した。ゆっくりと酸素発生し 48 時間かけて 0.5  $\mu\text{mol}$  の酸素が検出された。使用した錯体量は 12  $\mu\text{mol}$  のため酸素は錯体量の 4 %であった。

### 5.3.7 過酸化水素定量法

Ti-TPyP 試薬による過酸化水素定量における酸の違いおよびサンプルの緩衝液の違いについて Fig.5-23,24 に示した。Ti-TPyP 試薬は酸性条件にするため、参考論文では  $\text{HClO}_4$  を使用している。しかし錯体を含むリン酸緩衝液をサンプルにした場合沈殿が生じるため  $\text{HNO}_3$  を代替として使用した。最終的な  $\Delta A_{433 \text{ nm}}$  の値は同じだがその傾き異なる。さらにサンプルの緩衝液をリン酸緩衝液を用いた時と水中では傾きは変わらなかった。一方炭酸緩衝液中では傾

きが増大した。炭酸緩衝液が過酸化水素の安定剤として働いていると思われる。異なる緩衝液での  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の反応による過酸化水素定量を Fig. 5-24A に示した。リン酸緩衝液中よりもわずかに炭酸緩衝液の方が収量が高かったが、ほとんど同様の触媒活性であった。もともと  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_3$  から  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  を *in situ* 生成し実験に使用していたため Cl の酸化など不要な反応物が過酸化水素生成を阻害している可能性があった。[ $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ ]( $\text{PF}_6$ )<sub>3</sub> として単離したときの過酸化水素遊離反応を Fig. 5-24B に示した。最大収量が 0.16  $\mu\text{mol}$  に 33 % 増大した。Cl<sup>-</sup> イオンを除去の効果は多少見られたが、依然として最大収率が 6.3 % と低かったため主な阻害反応は別に存在することが示された。

Ti-TPyP 試薬以外の過酸化水素定量法によって過酸化水素発生を確認するため FOX 試薬による検出法を検討した。

$\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  は酸性条件下で反応して  $\text{Fe}^{3+}$  になる。 $\text{Fe}^{3+}$  を Xylenol Orange でキレートすることにより比色定量することができる<sup>2,3)</sup>。

<実験手順>

① Xylenol Orange (1.90 mg, Mw760.58), D-ソルビトール(455 mg, Mw182.14), 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq 6.25 mL を 25 mL メスフラスコに加えた。

②  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.45 mg, Mw392.14) を加えて純水を用いて 25 mL にメスアップした。

これを以降 FOX 試薬と呼ぶ。

このときのそれぞれの濃度は Xylenol Orange:100  $\mu\text{M}$ , D-ソルビトール:100 mM,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq:25mM,  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :250  $\mu\text{M}$

注意：酸性条件でないと  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に自然酸化するため、必ず  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の後に  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を加えること。

③ 80  $\mu\text{L}$  のサンプルと 20  $\mu\text{L}$  の 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq に 1.90 mL の FOX 試薬を加え、30 分室温で攪拌した。(サンプルの濃度は目的の濃度の 25 倍になる。)

このときの XO- $\text{Fe}^{3+}$  錯体の吸収スペクトルを Fig. 5-25A に示し、極大吸収波長 584 nm での吸光度に対して検量線を作成した(Fig. 45-25B)。

0.5 mM の  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  を含む 1 M リン酸バッファー(pH=11.5)に 1 等量の  $\text{I}_3^-$  水溶液を加えたときの過酸化水素濃度の時間変化を Fig. 5-26 に示した。最大で約 15  $\mu\text{M}$  の過酸化水素が検出され、錯体濃度に対して約 3 % の収率であった。しかし、反応初期ではほぼ収率 100%で過酸化水素が定量できた。Ti-TPyP の過酸化水素定量結果によく似ておりいずれの試薬においても過酸化水素発生を確認できたため、 $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$ からの過酸化水素生成を強く示唆した。

### 5.3.8 2 電子酸化物の単結晶作製

$[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_4$  を単離し、メタノールとジエチルエーテルで再結晶中

に得られた X 線単結晶構造解析結果を Fig.5-27 に示した。Ru-O の結合長が 2.1 Å と Ru<sup>II</sup> であったことから anthridine のフェニル基に結合した炭素に OH 基が導入され、アンチリジン骨格の中の窒素 N<sub>c</sub> に水素が付いたヒドロキソ架橋構造を持つ錯体の単結晶中の構造が得られた([Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(pyan\_OH,H)(μ-OH)]<sup>3+</sup>)。同様にフェニル基に結合炭素部分にヒドロキソが導入された構造の単結晶が複数回得られていることからフェニル基の付け根部分がぜい弱で酸化しやすいため配位子酸化種が過酸化水素生成の阻害をしていると考えられる。また、DFT 計算により 2 電子酸化物の 3 重項状態ではアンチリジンに 0.2 - 0.5 のスピン密度が存在することが多いためこのことからフェニル基の付け根の反応性が高いことが補強される。

## 5.4 結言

過酸化水素および Ru 錯体の反応スキームを Scheme5-2 に示した。Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH) から遊離した過酸化水素は還元反応か不均化反応に使用されているため、収率が低いと考えられる。また、その酸化物として酸素が発生する可能性があるが、この収率も 4%程度と低い。これはアンチリジン配位子を酸化するのに過酸化水素または酸素が消費されているか、または Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-OOH) から直接[Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>(pyan\_OH,H)(μ-OH)]<sup>3+</sup> が生成するため過酸化水素がわずかしか出ていないためである。過酸化水素の収率を向上させるためには生成した過酸化水素と錯体を分離することと、アンチリジン配位子のフェニル基の付け根を保護した新規錯体を合成することが方策として立てられる。過酸化水素と錯体の分離には錯体の電極担持によって実現可能であるが、2 章で用いた Ru<sub>2</sub>(cpt)(OH)(OH<sub>2</sub>) では pH11.5 では酸化チタン電極から溶出してしまうので適していない。アンチリジン配位子の保護としてはフェニル基に体積の大きい置換基を導入し OH の置換を立体阻害することやあらかじめ酸化した配位子を用いることで解決できると思われる。アンチリジン配位子の酸化した錯体の合成方法の確立が期待される。

## 5.5 参考文献

- (1). Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications  
PeidongHu, MingceLong., *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 103–117.
- (2). S. P. Wolff. *Methods Enzymol.*, **1994**, 233, 182-189.
- (3). C. Gay, J. Collins, J. M. Gebichi. *Anal. Biochem.*, **2000**, 284, 217-220.

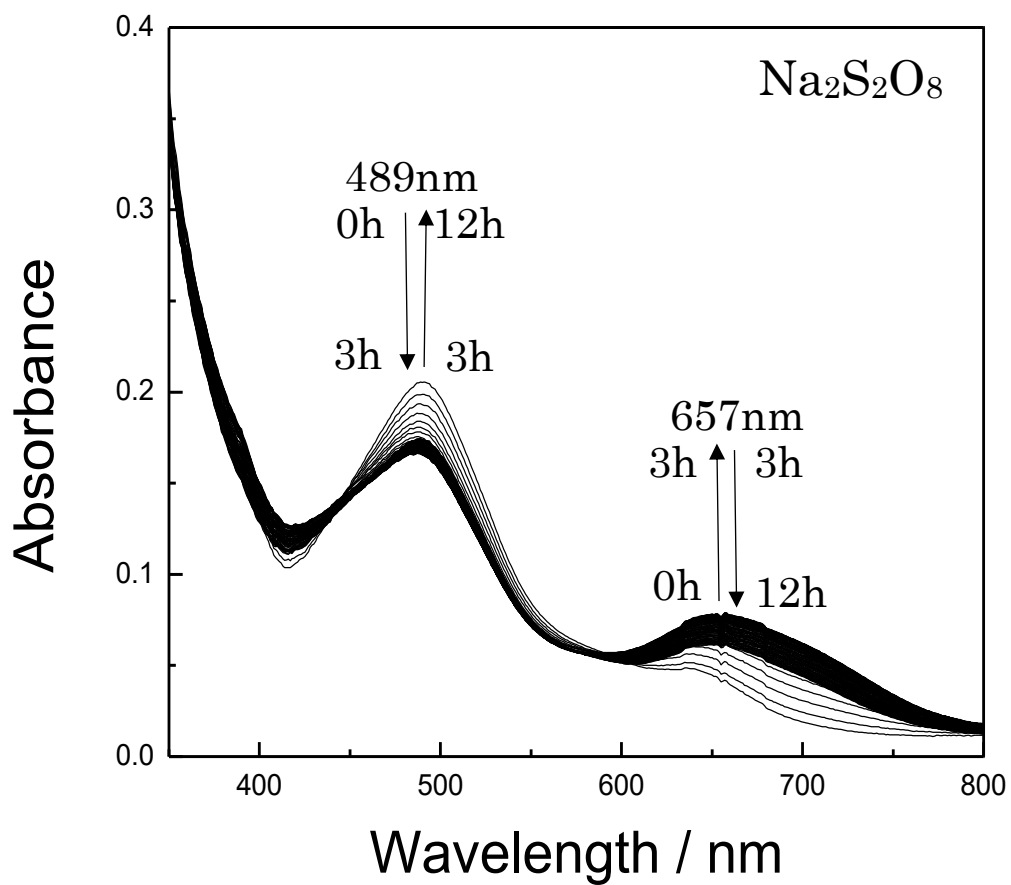


Fig. 5-1. UV-visible absorption spectral change in a reaction between  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Added  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  was 1 equivalence of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in the reaction solution. (pH 11.5, *p,p*- $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  : 20 $\mu\text{M}$ , time span 10 min)

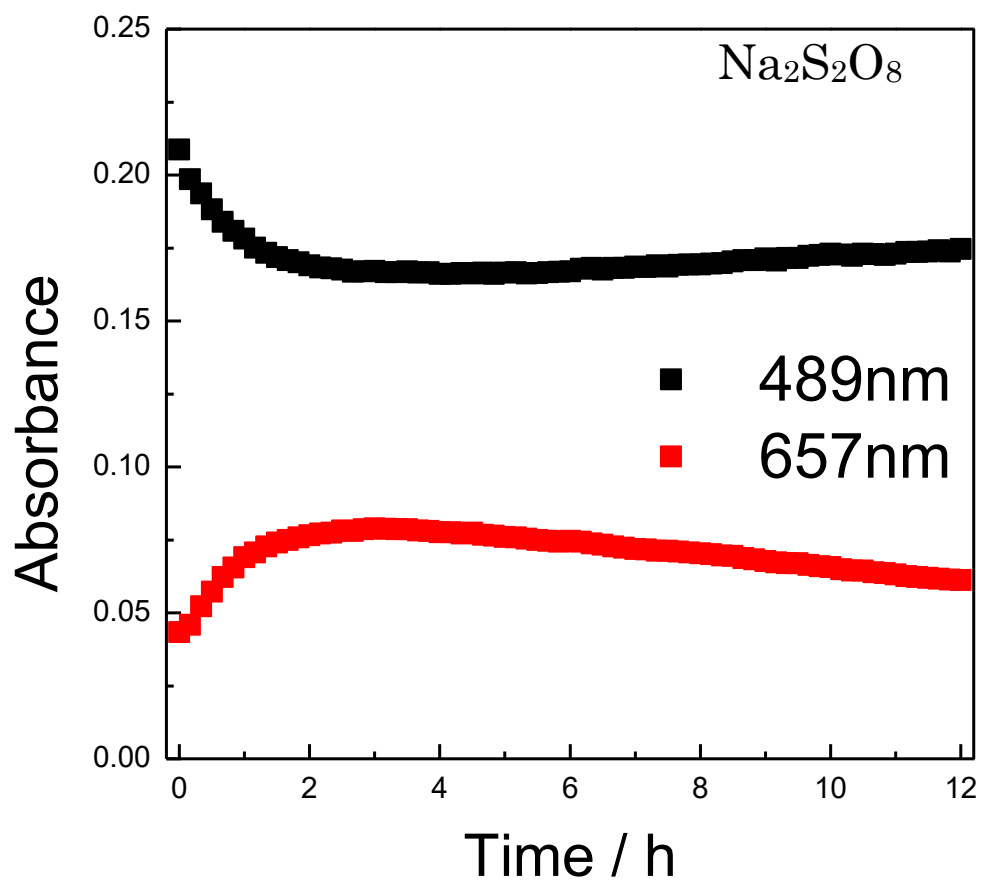


Fig. 5-2. Time course of UV-visible absorption spectrum at 657nm in a reaction between *p,p*-Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. The initial concentration of *p,p*-Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) is 20 μM.

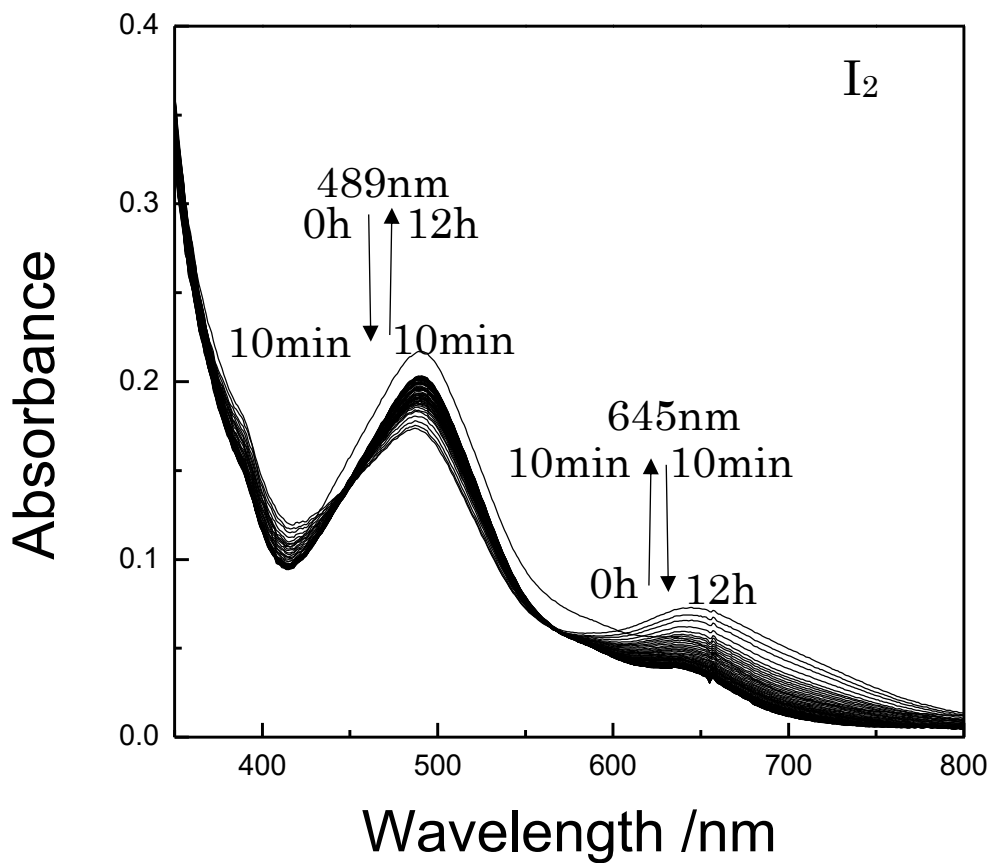


Fig. 5-3. UV-visible absorption spectral change in a reaction between  $p,p$ - $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $\text{I}_2$ . Added  $\text{I}_2$  was 1 equivalence of  $p,p$ - $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in the reaction solution. ( pH 11.5,  $p,p$ - $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  :  $20\mu\text{M}$ , time span 10 min)

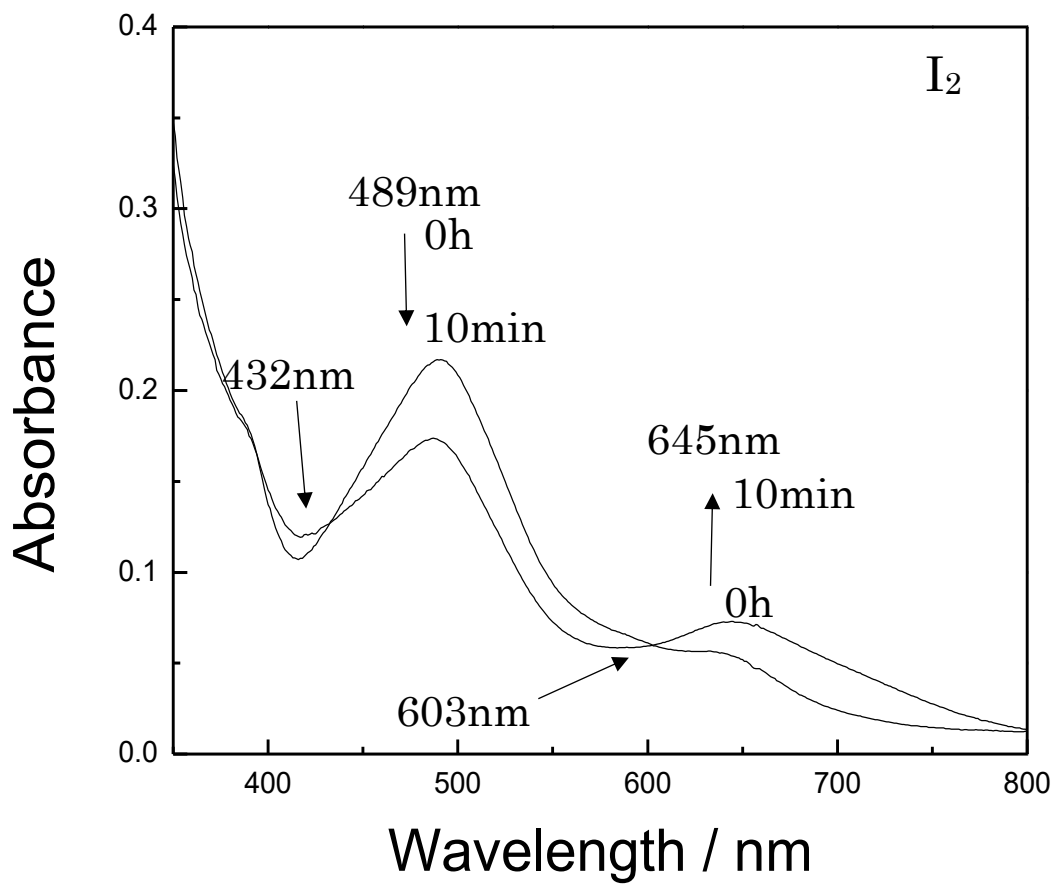


Fig.5-4 UV-visible absorption spectrum change in a reaction between  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $I_2$  until 0 ~ 10min.

( pH 11.5,  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  : 20 $\mu\text{M}$ , time span 10 min)



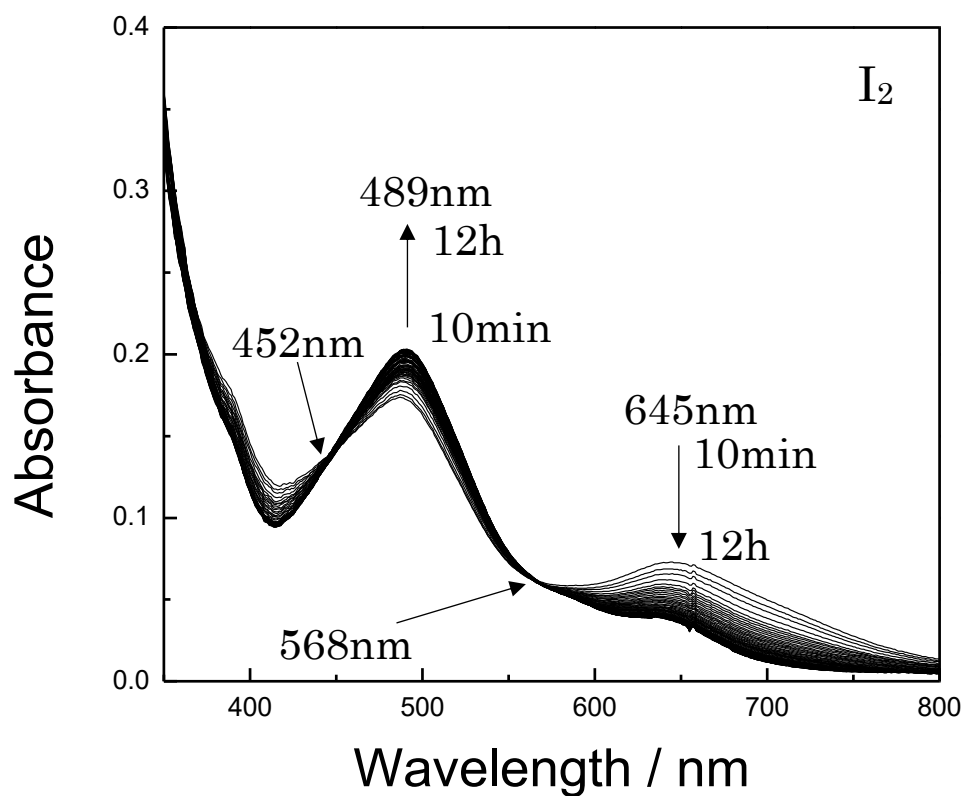


Fig.5-5. UV-visible absorption spectrum change in a reaction between  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $I_2$  until 10min ~ 12h.

(pH 11.5,  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  : 20 $\mu\text{M}$ , time span 10 min)

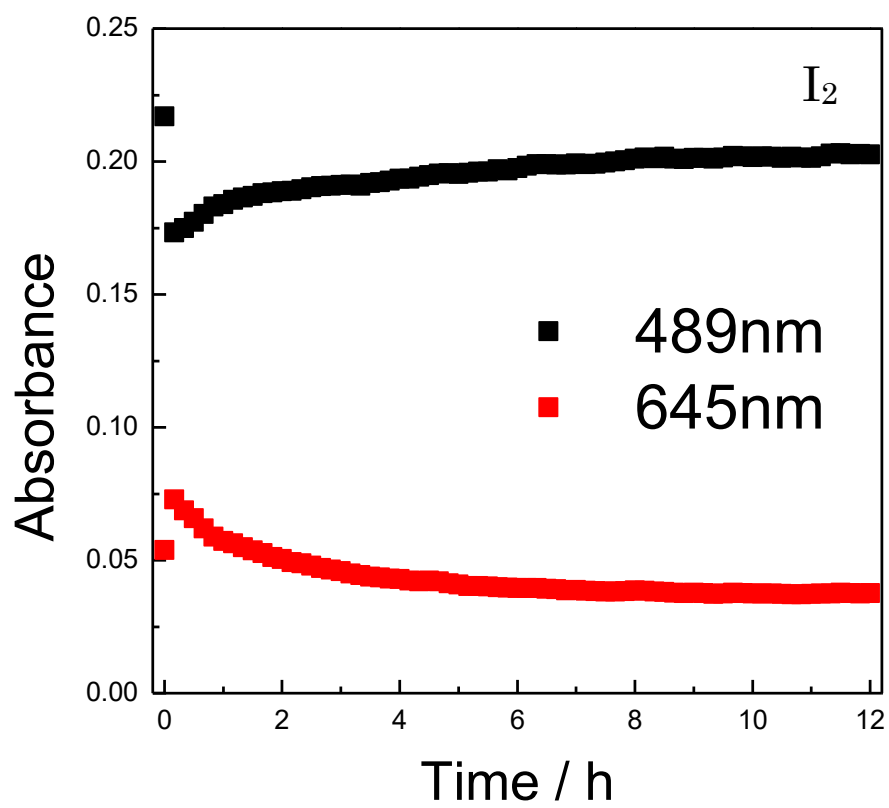


Fig.5-6 Time course of UV-visible absorption spectrum at 645 nm in a reaction between *p,p'*-**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** and I<sub>2</sub>. The initial concentration of *p,p'*-**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** is 20 μM.

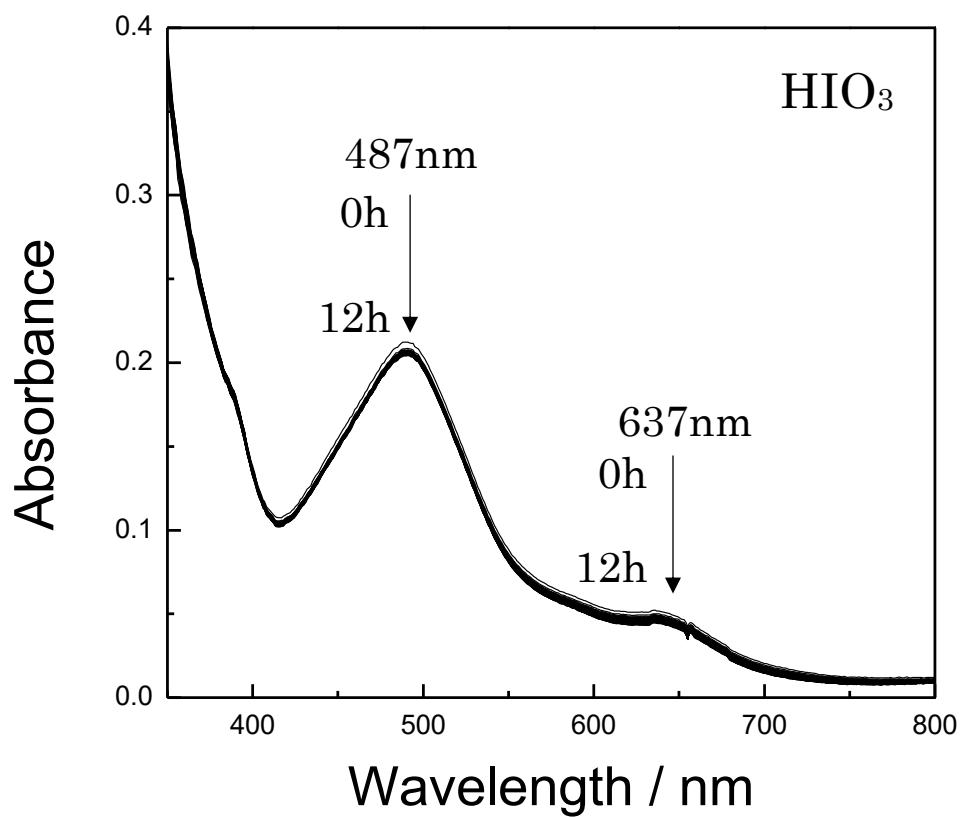


Fig.5-7. UV-visible absorption spectral change in a reaction between  $p,p$ -Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) and HIO<sub>3</sub>. Added HIO<sub>3</sub> was 0.3 equivalence of  $p,p$ -Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) in the reaction solution. (pH 11.5,  $p,p$ -Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) : 20 $\mu$ M, time span 10 min)

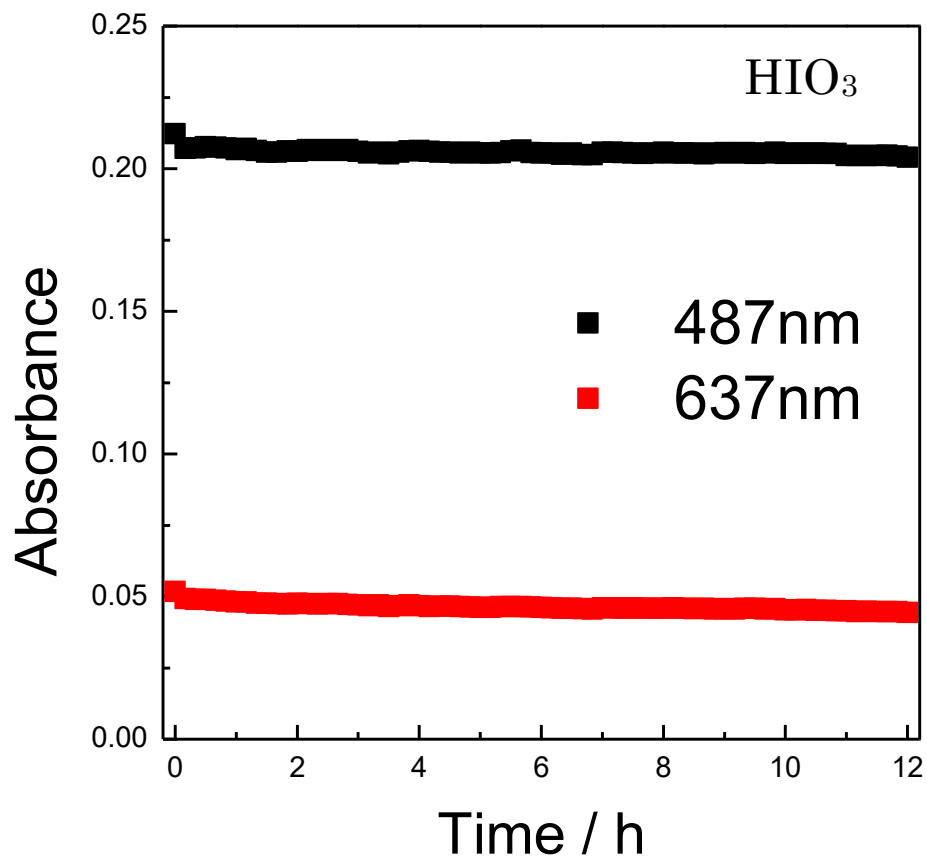


Fig.5-8. Time course of UV-visible absorption spectrum at 637 nm in a reaction between *p,p*-Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) and HIO<sub>3</sub>. The initial concentration of *p,p*-Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) is 20 μM.

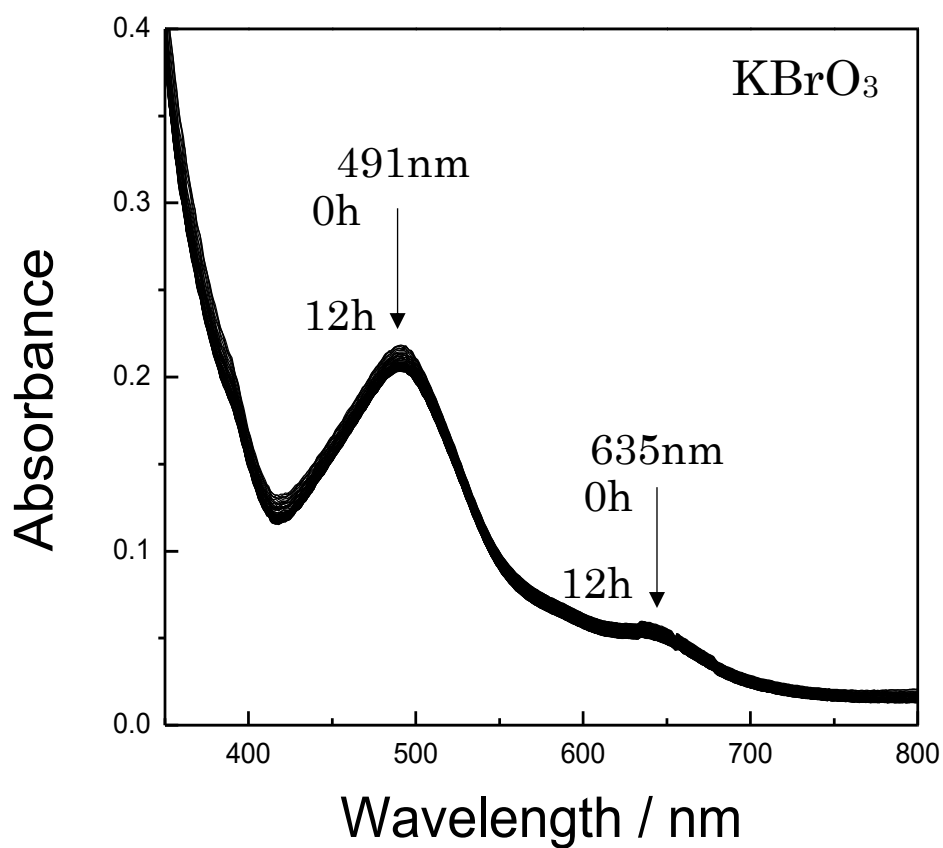


Fig.5-9 UV-visible absorption spectral change in a reaction between  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $\text{KBrO}_3$ . Added  $\text{KBrO}_3$  was 0.3 equivalence of  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  in the reaction solution. ( pH 11.5,  $p,p\text{-Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  :  $20\mu\text{M}$ , time span 10 min)

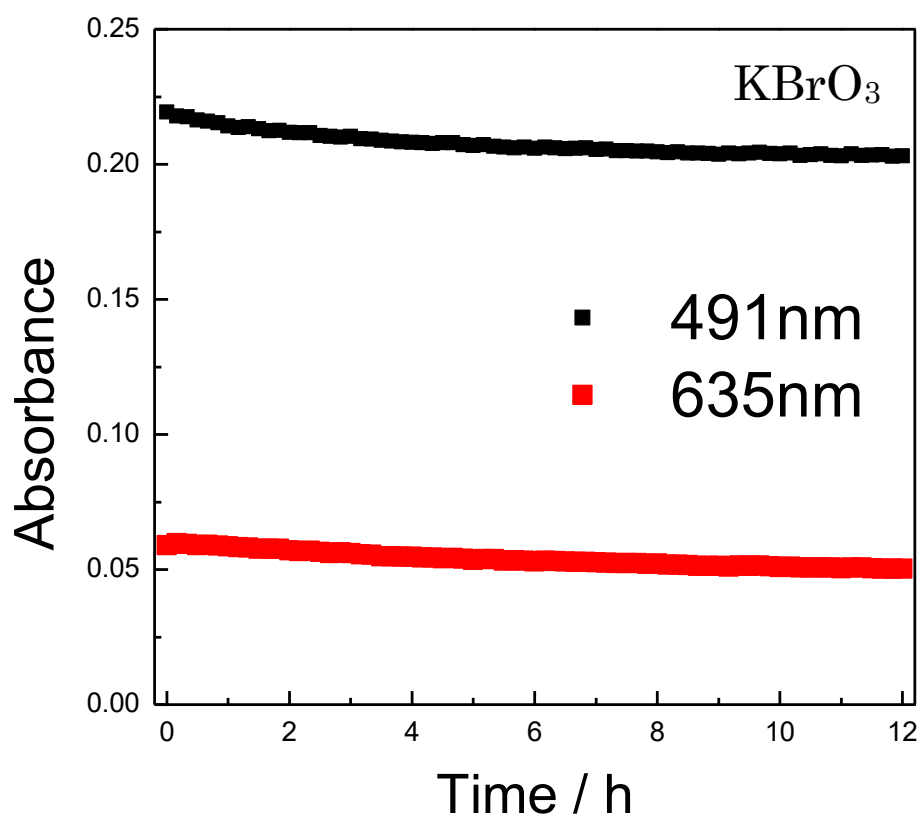


Fig. 5-10. Time course of UV-visible absorption spectrum at 635 nm in a reaction between *p,p*-**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** and KBrO<sub>3</sub>. The initial concentration of *p,p*-**Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** is 20 μM.

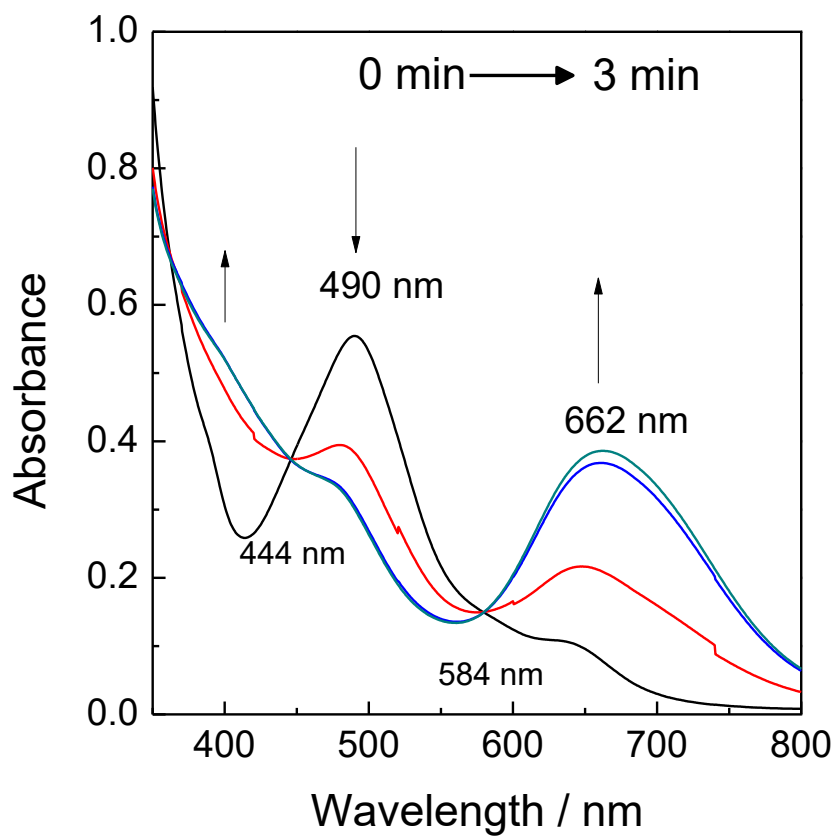


Fig. 5-11 UV-visible absorption spectral change in a reaction between 50  $\mu\text{M}$   $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and 50  $\mu\text{M}$   $\text{KI}_3$  until 0 ~ 3 min, Room temperature, pH 11.5.

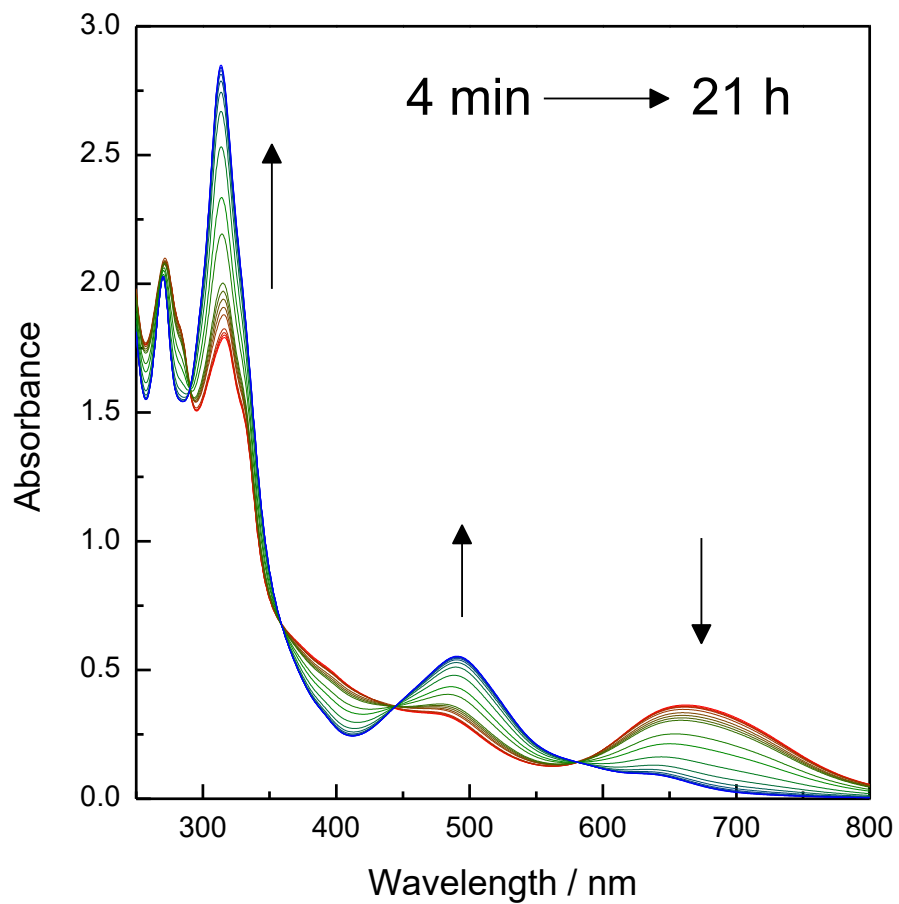


Fig. 5-12 UV-visible absorption spectrum change until 4 min ~ 21 h.



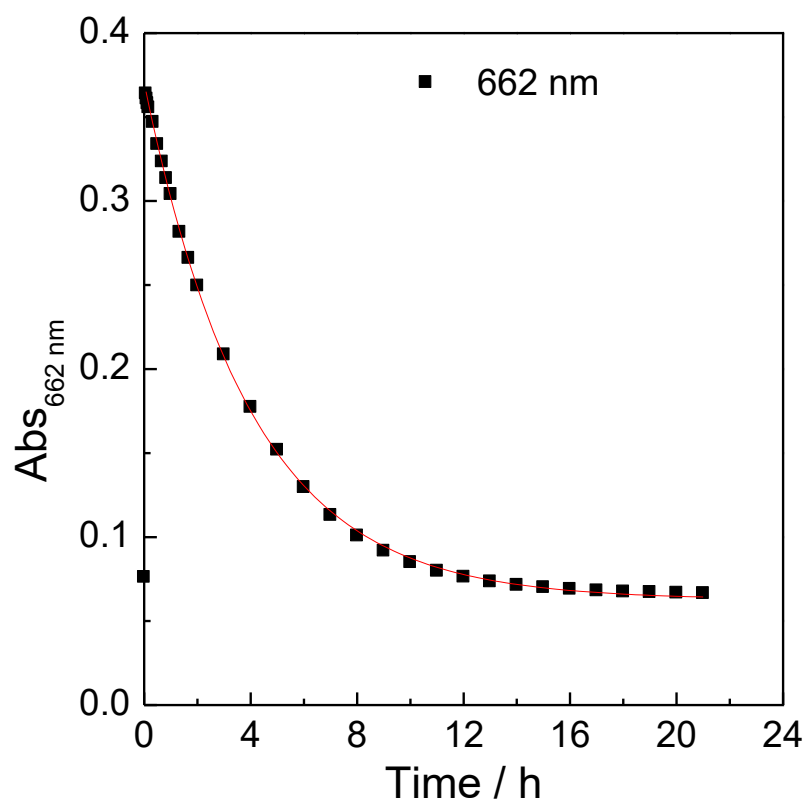


Fig. 5-13 Time course of UV-visible absorption spectrum at 662 nm in a reaction between  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and 1eq  $\text{KI}_3$ . The initial concentration of  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  is 50  $\mu\text{M}$ .

Table 5-1 The components of absorbance decay fitting at 655 nm.

component	$k / \text{s}^{-1}$	$A_1$
1	$(7.00 \pm 0.07) \times 10^{-5}$	0.307

$$\text{Abs}_{662}(t) = A_0 + A_1 \exp(-kt)$$

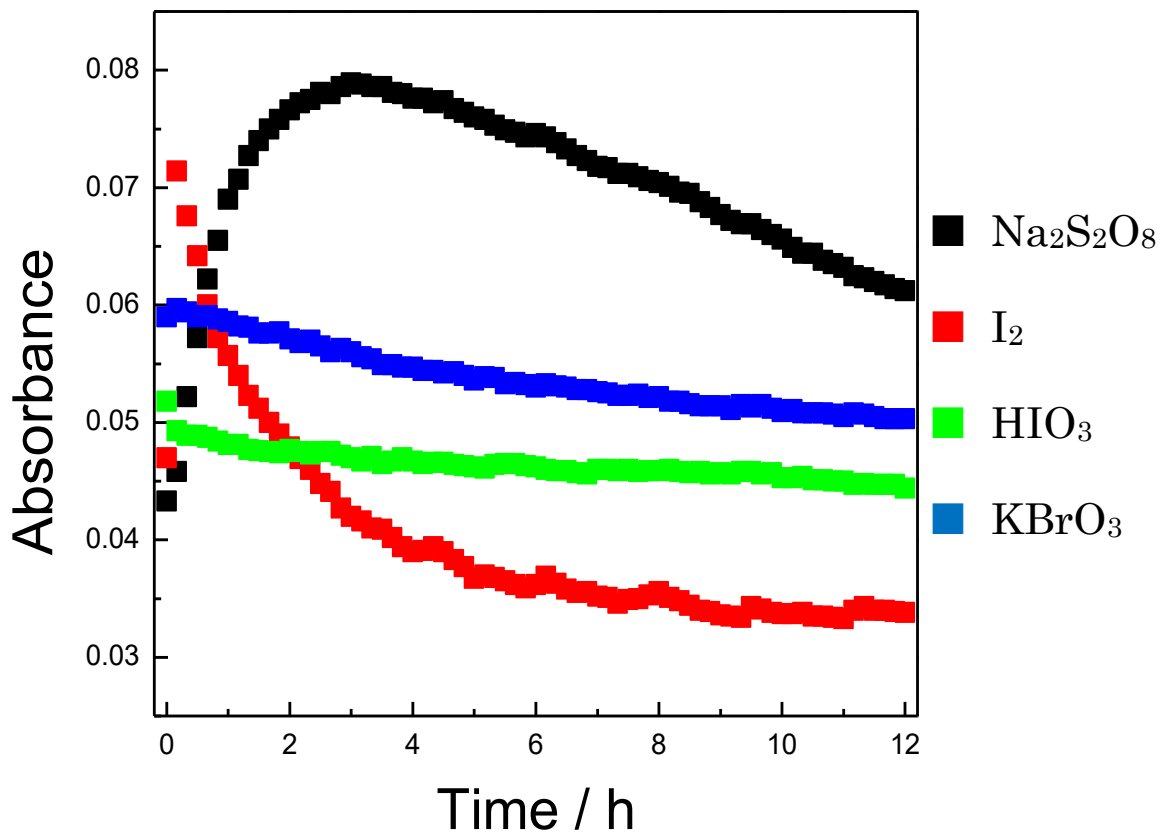


Fig.5-14. Comparison of UV-visible absorption spectrum changes in the reaction of *p,p'*-Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) between various oxidants at about 650nm.

Table 5-2. Redox potential at pH of a 11.5

oxidant	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	I <sub>2</sub> and I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HIO <sub>3</sub>	KBrO <sub>3</sub>	Ru <sub>2</sub> (μ-OOH)
Redox potential [V vs. SCE]	1.86	0.29	0.16	0.50	0.35

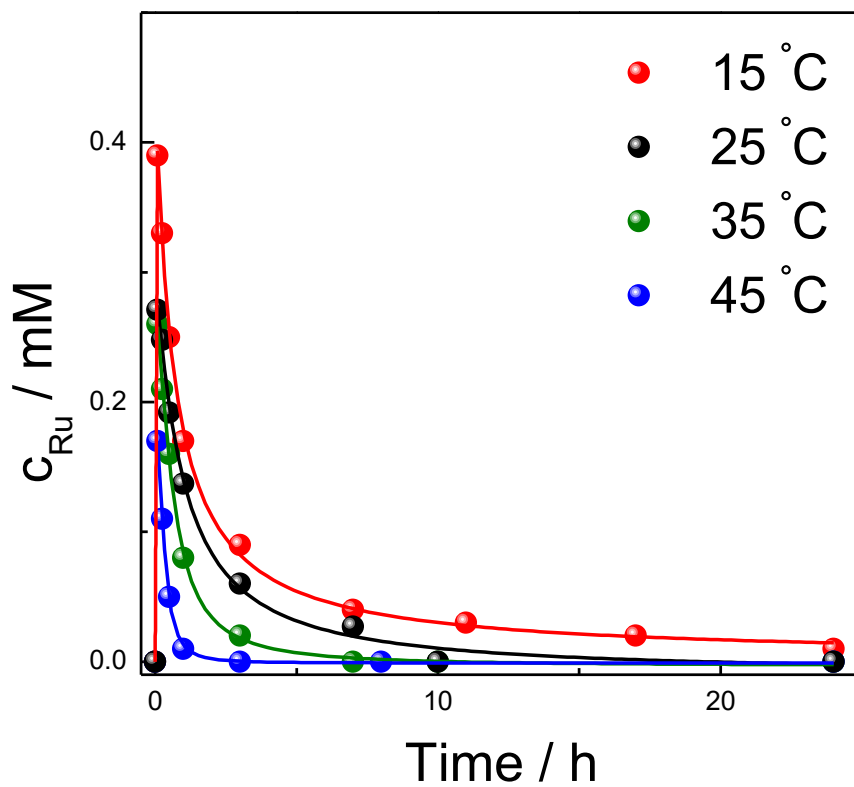


Fig.5-15 The time courses of concentrations of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$   
 $c_{\text{Ru}}$  : Concentration of  $p,p\text{-Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$

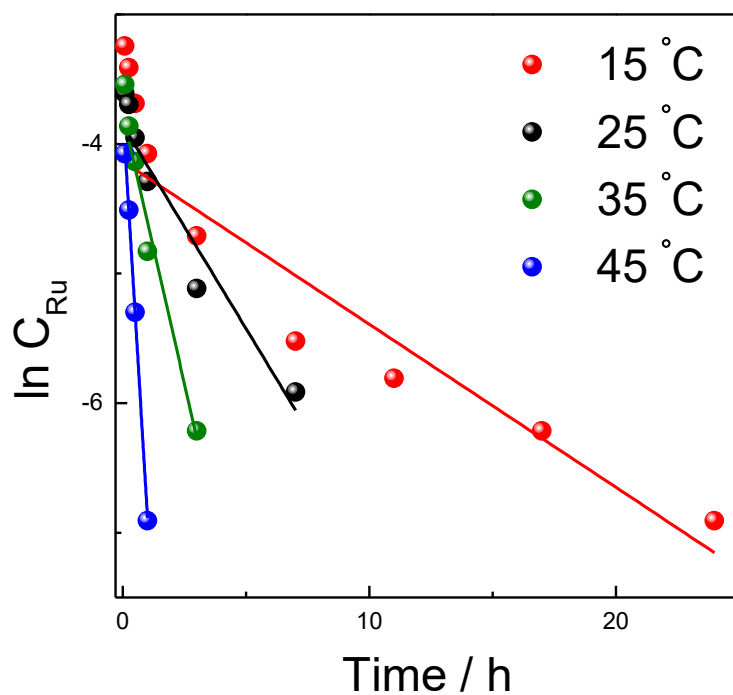


Fig.5-16 Plot of the inverse concentration of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  versus time.  
 $c_{\text{Ru}}$  : Concentration of  $p,p\text{-Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$

Table 5-3. Data of rate constants

Temperature[°C]	15 (288K)	25 (298K)	35 (308K)	45 (318K)
$k[\text{s}^{-1}]$	$3.50 \times 10^{-5}$	$8.72 \times 10^{-5}$	$2.31 \times 10^{-4}$	$8.67 \times 10^{-4}$

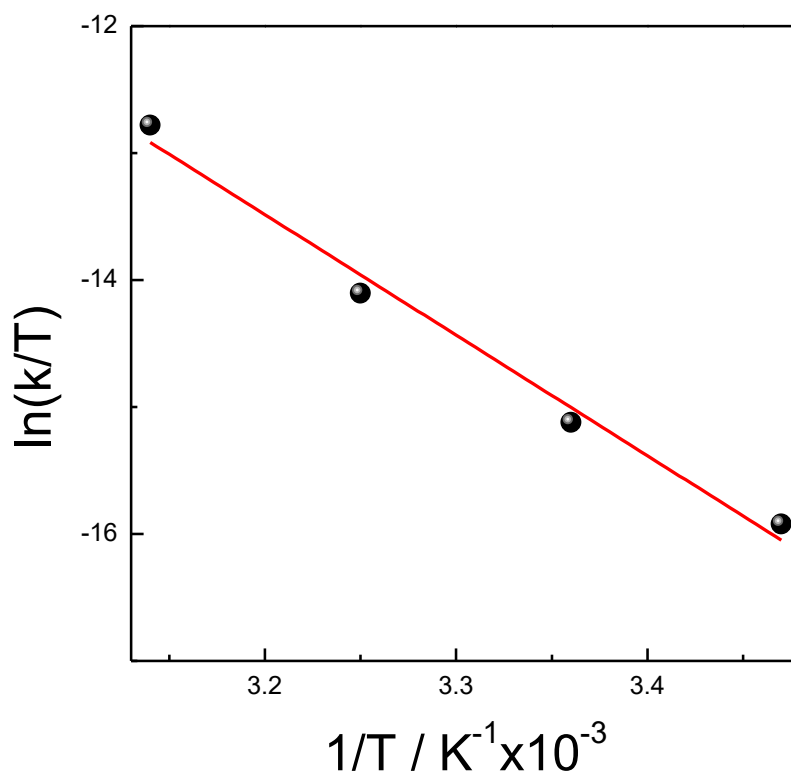
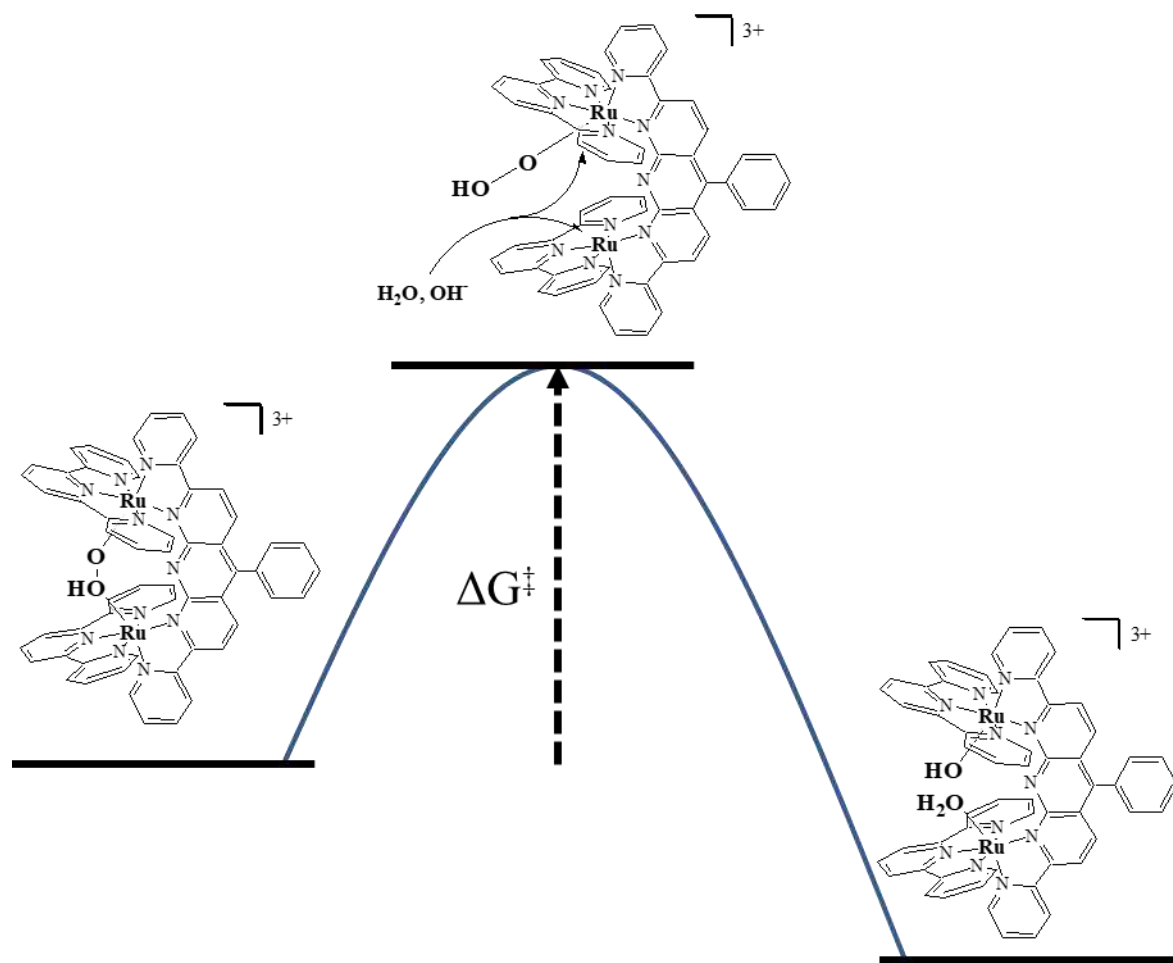


Fig.5-17 Eyring plot of the reaction  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  recovered to  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ .

Table 5-4 Activation parameters (25°C)

$G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$S$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
95.9(±8.74)	78.9(±6.22)	-57.0(±20.6)	17.0(±6.14)



Scheme 5-1 activation Gibbs free energy of peroxide dissociation at Ru<sub>2</sub> core.

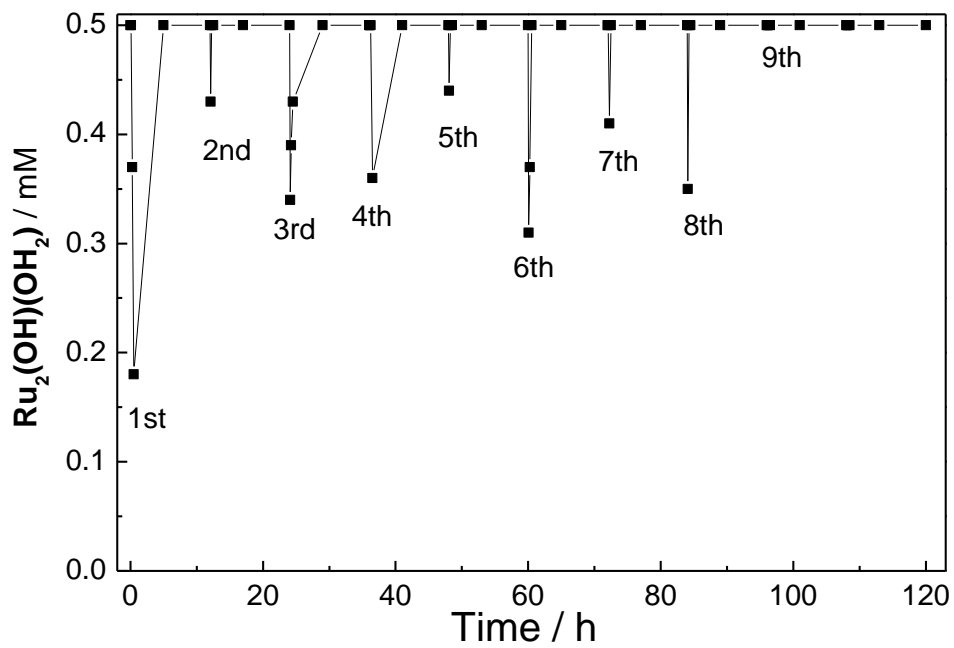


Fig. 5-18 the repeatability of the reaction cycles between 0.5 mM  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and 1eq.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

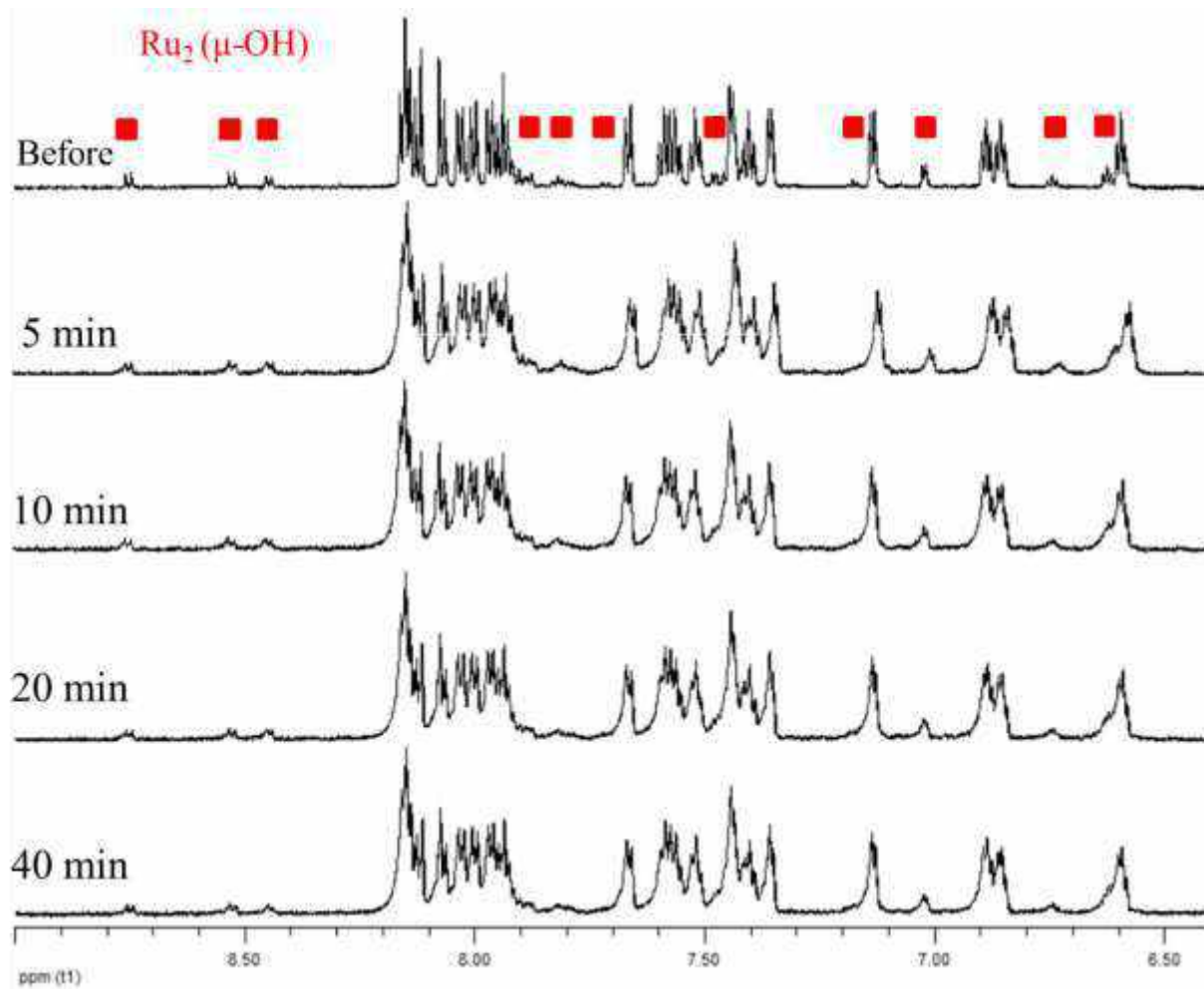


Fig. 5-19  $^1\text{H}$  NMR spectral change of reaction of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  solution of phosphate buffer at pH 11.5.



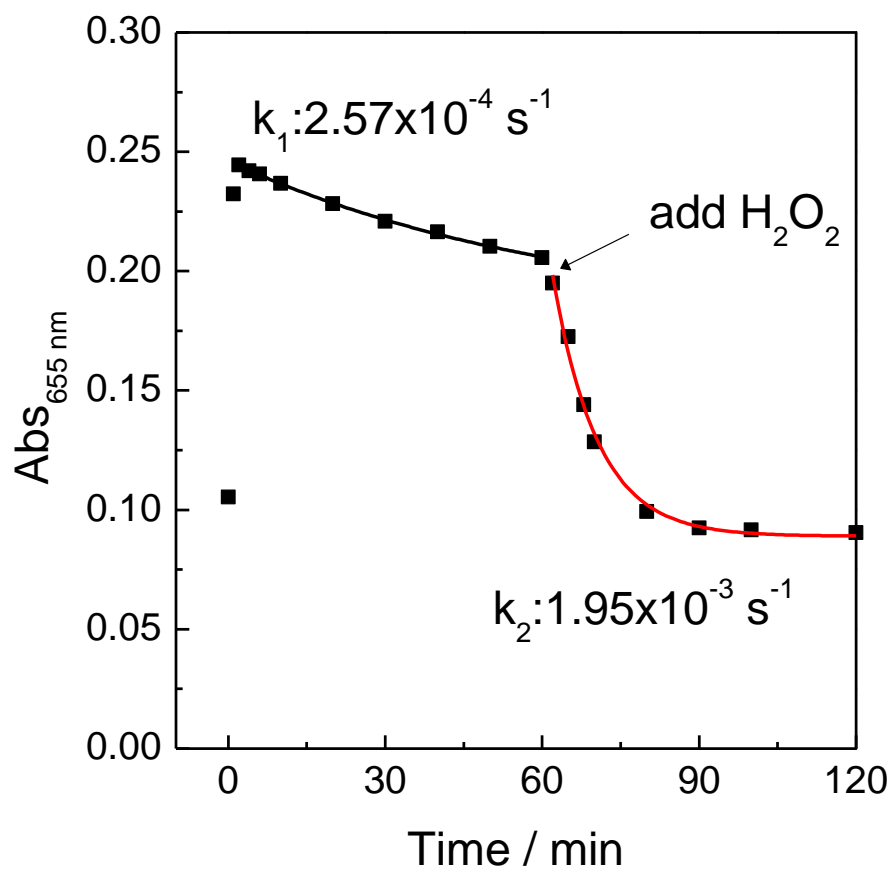
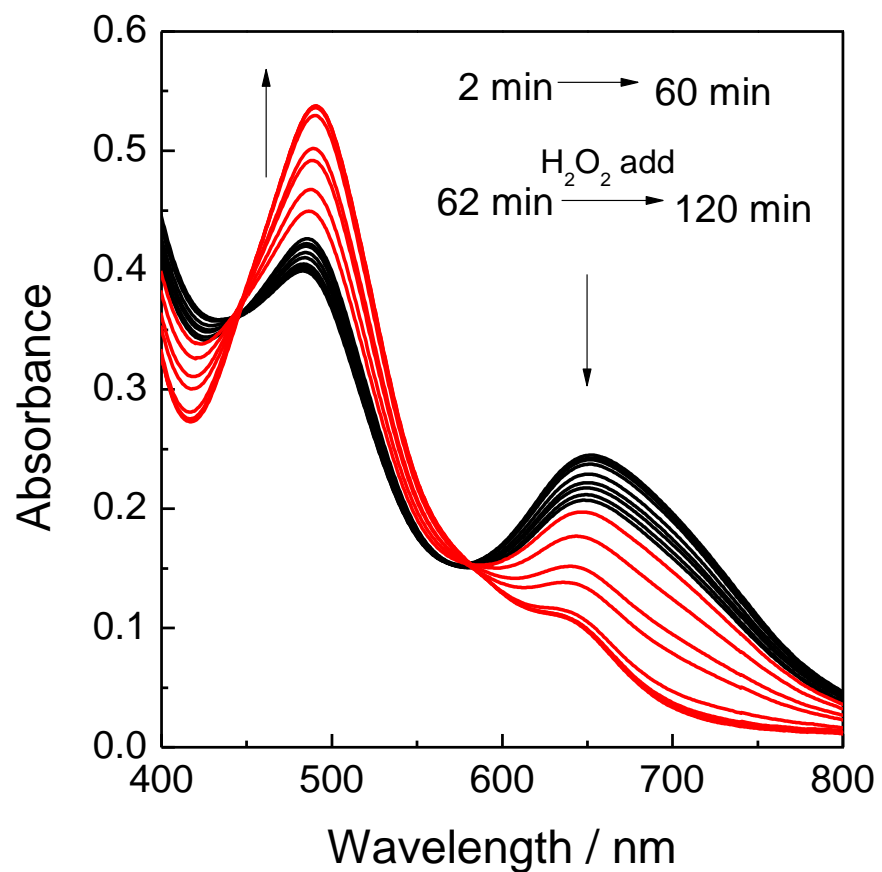


Fig. 5-20 (A) UV-vis absorption spectral change of Ru(II)(μ-OOH) adding 1eq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after 60 min. (B) Time course of Ru(II)(μ-OOH) adding 1eq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monitoring Absorbance at 655 nm.

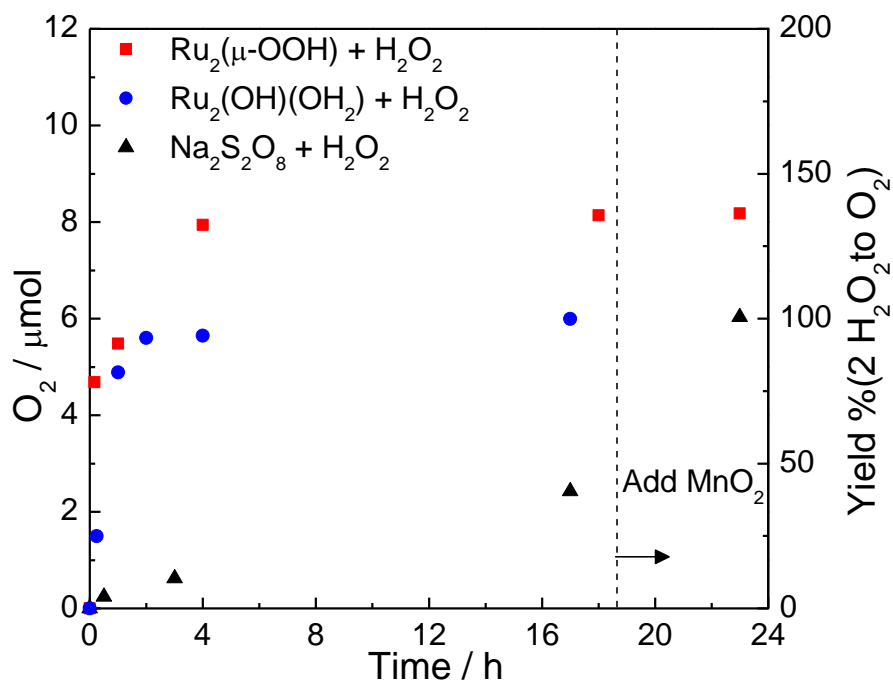


Fig. 5-21 O<sub>2</sub> evolution from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Ru<sub>2</sub>(μ-OOH) (red), Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) (blue) and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (black).

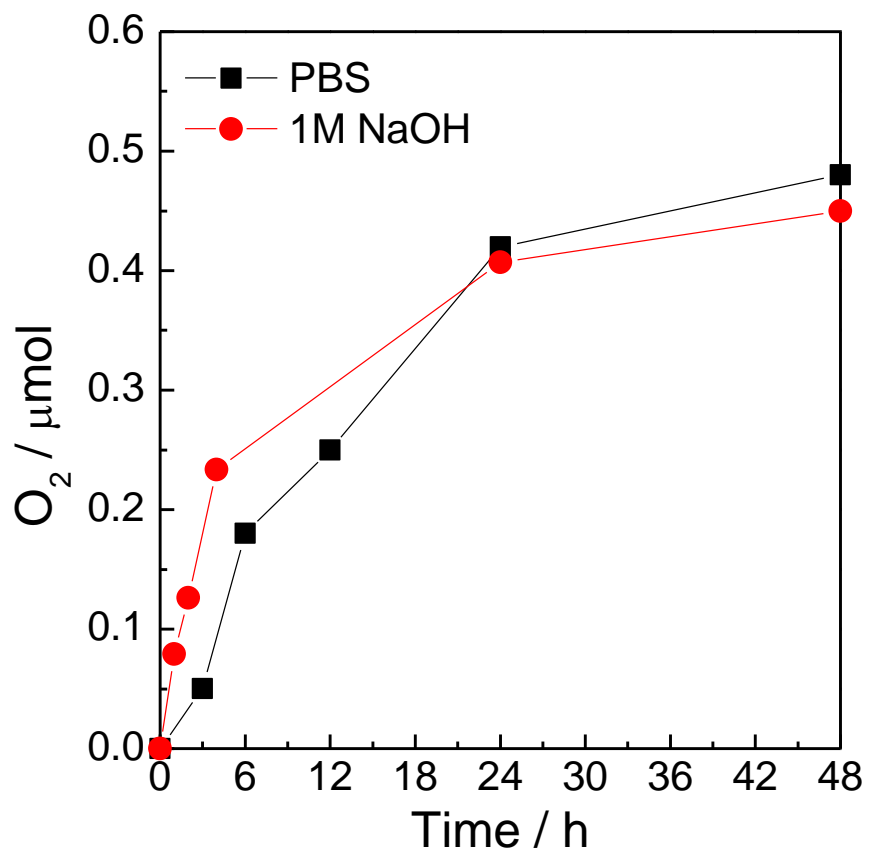


Fig.5-22  $O_2$  evolution from the reaction  $Ru_2(\mu-OOH)$  (12  $\mu\text{mol}$ , 0.2 mM, 6 mL) in 0.1 M phosphate buffer pH 11.5 (red) and 1 M NaOH (pH 13.9).

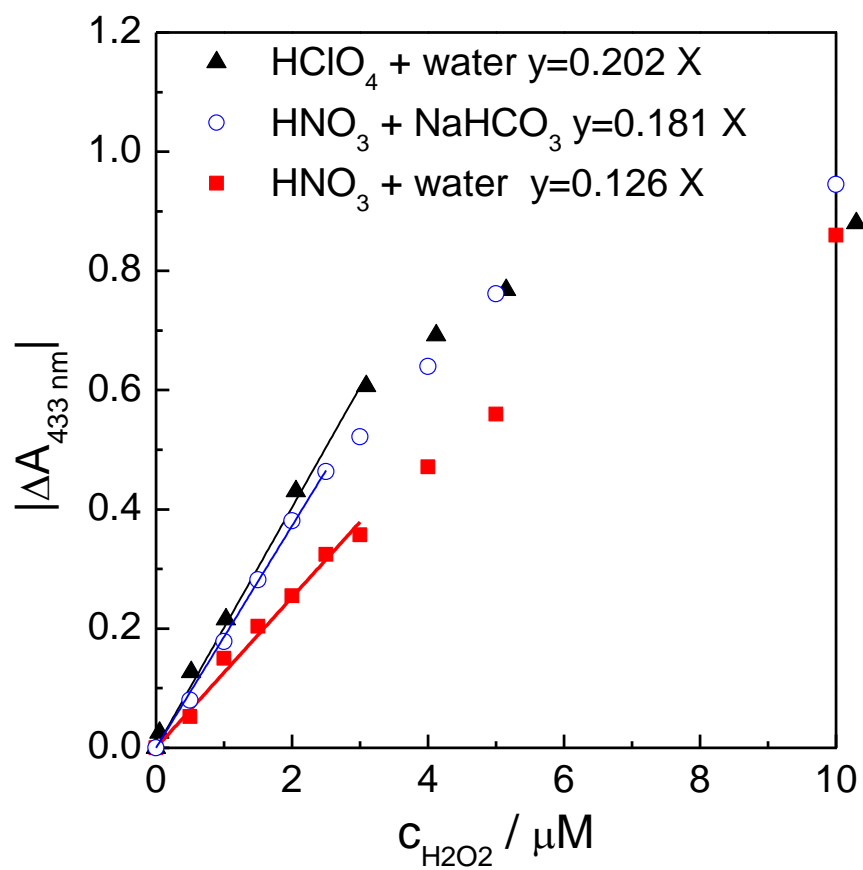


Fig. 5-23 Relationship between the absorbance decrease ( $\Delta A_{433}$ ) at 433 nm and  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  in various .

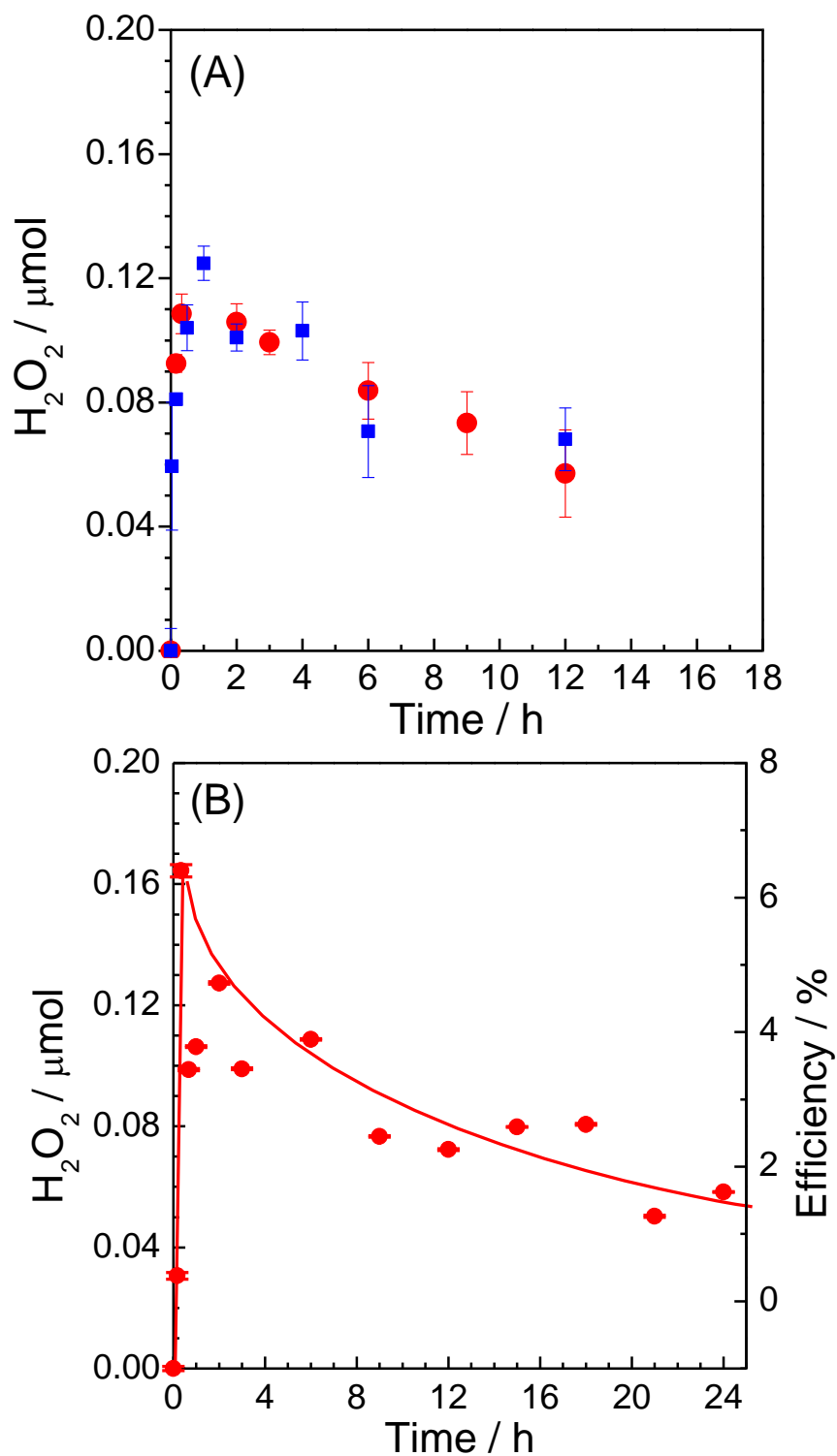


Fig. 5-24 (A) Time course of the amount of hydrogen peroxide produced in the reaction of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 0.1 M phosphate buffer at pH 11.5 (red) and 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  at pH 11.5 (blue). (B) Time course of the amount of hydrogen peroxide produced in the reaction of  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})](\text{PF}_6)_3$  in mixture solution of 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  pH 11.5 : acetonitrile (9:1 v/v).

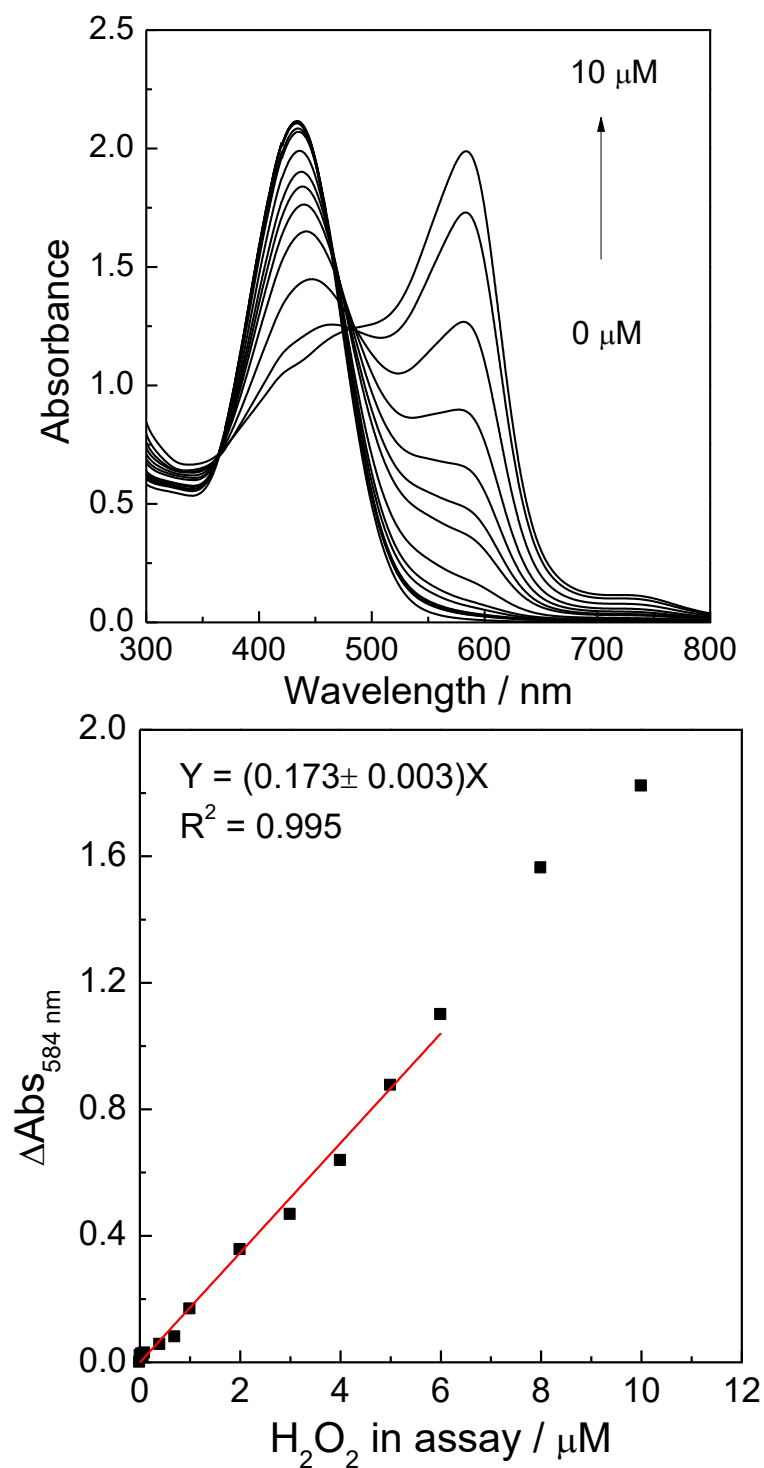


Fig 5-25 (A) UV-visible absorption spectra of the aqueous solution (2.0 mL) containing 237.5  $\mu\text{M}$   $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)$ , 24.75 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95 mM D-sorbitol and 95  $\mu\text{M}$  Xylenol orange after adding the sample solutions. The absorption spectrum of the Ru complex was subtracted from the observed spectra of the solutions. The detailed preparation of the sample solution (pH 11.5, 5 ml) containing 0.5 mM  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  and 1.0 equivalent of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  is shown in supporting information. (B) Relationship between the absorbance decrease ( $\Delta A_{584}$ ) at 584 nm.

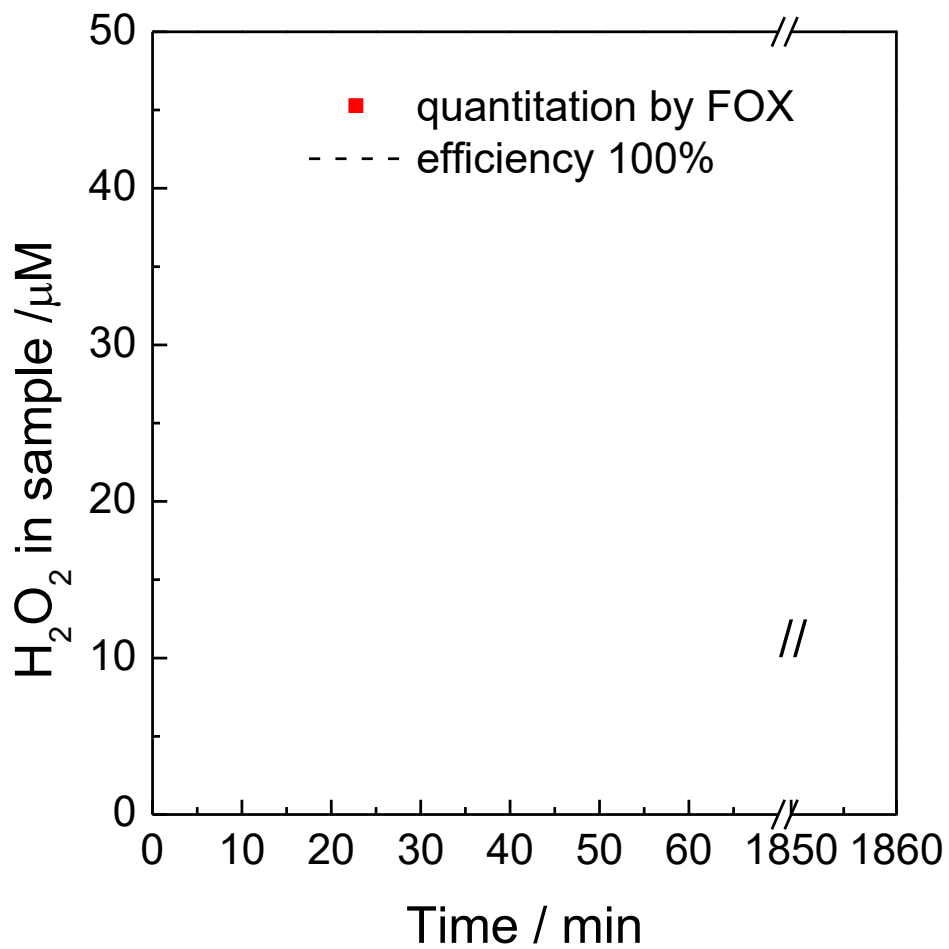


Fig.5-26 Time course of the amount of hydrogen peroxide produced in the reaction of  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 0.1 M phosphate buffer at pH 11.5. It use FOX reagent method.

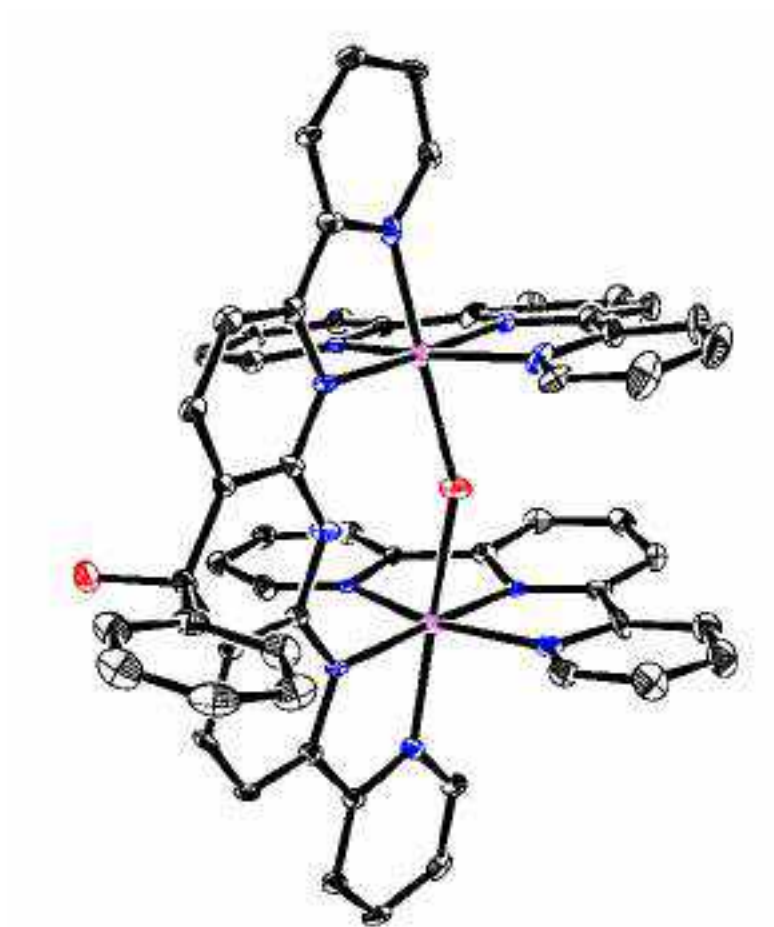
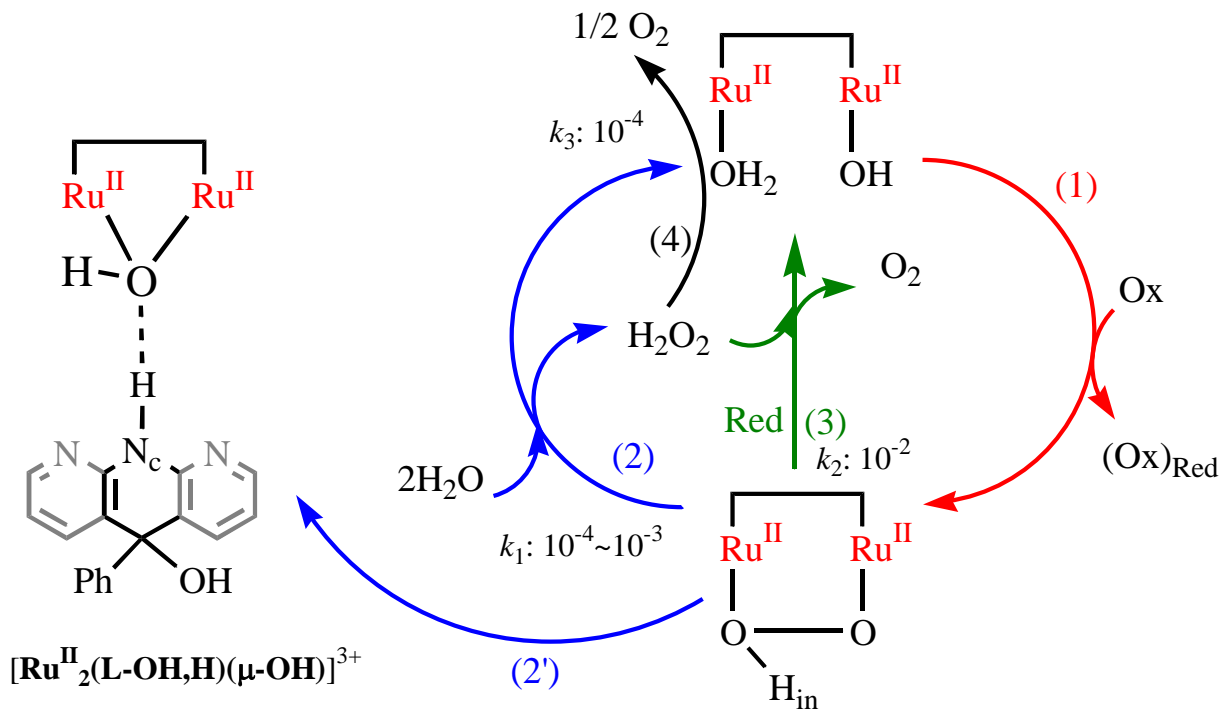


Fig. 5-27 ORTEP view of  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2\text{L}'(\text{tpy})_2\text{OH}](\text{NO}_3)_3$  (30% probably) Solvents and counter anions are omitted for clarity



Table 5-2 Selected crystallographic parameters.

Compound	$[\text{Ru}^{\text{II}}_2\text{L}'(\text{tpy})_2(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_3$
Chemical formula	$\text{C}_{60} \text{H}_{52} \text{N}_{14} \text{O}_{14} \text{Ru}_2$
Formula Mass	1395.30
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	12.5199(3)
$b/\text{\AA}$	12.0130(3)
$c/\text{\AA}$	38.2365(8)
$\alpha/^\circ$	90.0000
$\beta/^\circ$	93.244(2)
$\gamma/^\circ$	90.0000
Unit cell volume/ $\text{\AA}^3$	5741.6(2)
Space group	$P 1 2_1/n 1$
$Z$	4
$R_1$	0.0869
$wR_2$	0.2368
GOF	1.303



Scheme 5-2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ru complex reaction cycle.

## 第六章

ナノワイヤーおよび六角形プレート  
形状の酸化タングステンの合成と光  
電気化学的水の酸化触媒活性評価

## 第6章 ナノワイヤーおよび六角形プレート形状の酸化タングステンの合成と光電気化学的水の酸化触媒活性評価

### 6.1 緒言

酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )はバンドギャップエネルギー $E_g = 2.6\text{-}2.8\text{ eV}$ のN型半導体であり、可視光応答性の光アノードとして重要である。また、価電子帯端が $\sim 3\text{ V vs NHE}$ であり、熱力学的に水の酸化反応を行うことのできる位置にある。 $\text{WO}_3$ は酸性条件でよい光、化学的安定性を示す<sup>1-5)</sup>。光触媒活性を向上するためにナノ構造を制御する試みが行われ、性能向上に寄与した例がこれまでに多く報告されている<sup>1,3,4,6)</sup>。また、 $\text{WO}_3$ 電極は中性条件でも比較的に化学的安定であり、2章で合成した $\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)$ のような中性以上のpHでしか触媒として機能しない水の酸化触媒を担持する上でも期待できる。当研究室ではヒドラジンを用いることでナノロッド型の $\text{WO}_3$ を作成でき、高い触媒活性を有することを報告している<sup>7,8)</sup>。このナノロッド型構造は再現性が低く、六角形プレート状の $\text{WO}_3$ も合成されることを確認していた。この章ではナノワイヤー型と六角形プレート型の $\text{WO}_3$ の作り分けに成功しそれぞれの光電流変換効率の評価を行った。

### 6.2 実験

#### 6.2.1 試薬・材料

・  $\text{H}_2\text{WO}_4$  FW = 249.85 Purity min 99.8 %

関東化学株式会社から購入した。

・  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Purity min 98.0 % 比重 1.03

和光純薬株式会社から購入した。

・ ポリエチレングリコール MW = 20000

関東化学株式会社から購入した。

・ マーポローズ

松本油脂製薬株式会社から購入した。

・ メタノール

関東化学株式会社から購入した。

・ 白金線

株式会社ニラコから購入した。

・ 導電性ガラス(ITO ガラス)

AGC ファブリテックから購入した。2 cm x 0.8 cm にカットし、超純水及びアセトン中で超音波洗浄後 UV- $\text{O}_3$  処理を施すことで表面を洗浄した。基盤をテフロンシールテープでマスキングし、露出面積 1  $\text{cm}^2$  に調整後実験に用いている。

## 6.2.2 実験方法

### $\text{N}_2\text{H}_4\text{-WO}_3$ 前駆体の合成

$\text{H}_2\text{WO}_4$  粉末 0.3 g (1.2 mmol) に 25°C または 45°C 超純水 1.5 ml を加え攪拌する。1000 rpm で攪拌しながら  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (146  $\mu\text{l}$ , 3.0 mmol) を滴下した。30 分間激しく攪拌し、黄色の懸濁液が青白くなった後白色に変化した。白色沈殿物を濾別し 50°C で真空乾燥し白色の粉末を回収した。この粉末を  $\text{N}_2\text{H}_4\text{-WO}_3$  前駆体とする。

注記 NW- $\text{WO}_3$  は夏季になると作りにくいため、冬～春に作製するか、夏季に合成する場合は室内を除湿、気温 20 度以下にした上で 10 度程度に冷却しながら作成すると合成可能である。

### NW,Hex- $\text{WO}_3$ 粉末及び電極の作製

上記の  $\text{N}_2\text{H}_4\text{-WO}_3$  前駆体をマッフル炉で酸素雰囲気下で加熱し、200 °C 1 時間、550 °C で 2 時間焼成した。各温度間での昇温時間は 30 分である。空気下で自然冷却を行い、目的物の NW,Hex- $\text{WO}_3$  粉末が得られた。

ポリエチレングリコール 100 mg、マーポローズ 20 mg にメタノール 400  $\mu\text{l}$  を加え 40°C で加熱攪拌しポリマーを溶解させた。 $\text{N}_2\text{H}_4\text{-WO}_3$  前駆体 0.2 g を加えて 1 時間攪拌しペーストを作製した。ITO 電極上に厚さ 100  $\mu\text{m}$  でペーストをスキージした。その後 60 °C で 15 分乾燥し、上記の粉末と同じ条件で焼成し、目的物 NW,Hex- $\text{WO}_3$  電極を得た。

### 測定方法

電解放射型走査型電子顕微鏡(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)観察

作製した WO<sub>3</sub> 粉末および電極の観察は日本電子株式会社の走査型電子顕微鏡(JSM-6500F)を用いて行った。サンプルホルダー上に送電性カーボン両面テープを用いて試料を固定し、SEM 観察用の試料とした。

#### 粉末 X 線回折(X-ray diffraction, XRD)測定

作製した WO<sub>3</sub> 粉末を用いて XRD 測定を行った。WO<sub>3</sub> 粉末の XRD パターンは株式会社リガクの X 線回折装置(MiniFlex600)を用いて測定した。得られた回折パターンと Scherrer の式(式 6-1-1)を用いて結晶子の大きさを求めた。

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$\tau$ ・・・ crystallite size / nm

$K$ ・・・ shape factor (=0.94)

$\lambda$ ・・・ Wave length of X – ray (CuK $\alpha$ 1 / 0.1542 nm)

$\theta$ ・・・ Bragg angle / rad

$\beta$ ・・・ FWHM / rad

FWHM はガウスの式を用いて各ピークをフィッティングすることで得た。

#### 透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope, TEM)観察

作製した WO<sub>3</sub> 粉末をエタノール 2 mL 中に超音波処理によってよく分散させた。分散液を TEM グリッドに数滴垂らし、測定試料とした。TEM 測定には日本電子株式会社の透過型電子顕微鏡(JEOL 2010, 200 kV)を用いた。

#### 拡散反射スペクトル (Diffuse reflectance spectroscopy, DRS) の測定

WO<sub>3</sub> 粉末の DRS 測定は日本分光株式会社の紫外可視近赤外分光光度計 (V-670) を用いて行った。

#### 電気化学インピーダンス分光法(electro- chemical impedance spectroscopy, EIS)

W.E.に WO<sub>3</sub> 電極、C.E.に Pt wire、R.E.に Ag/AgCl 電極を用い、pH 6.0 0.1

M 酢酸緩衝液を電解質として一室三極式セルを作製した。W.E.-C.E.間の距離を一律に保ち測定した。周波数 2 kHz–0.01 Hz、amplitude 10 mV で測定を行い得られた|Z|を以下の式 2-4 を用いて|C|を算出した

$$C_{re} = -\frac{Z_{im}}{2\pi f(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)} \quad (2)$$

$$C_{im} = -\frac{Z_{re}}{2\pi f(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)} \quad (3)$$

$$|C| = \sqrt{C_{re}^2 + C_{im}^2} \quad (4)$$

得られた|C|が周波数 fによらず一定になる周波数 0.1 Hz の条件でインピーダンス測定を行った。

#### リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定

各 WO<sub>3</sub> 電極を作用電極 (working electrode, WE)、白金線を対電極 (counter electrode, CE)、銀/塩化銀電極 (Ag/AgCl) を参照電極 (reference electrode, RE) にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH = 6.0) を用いて二室型三極式セルを組んだ。このセルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-3000, Hz-7000, HS100) と接続し、LSV 測定を行った。基本的な測定として、電位の掃引範囲は -0.20 ~ 1.00 V vs. Ag/AgCl で、掃引速度は 10 mV s<sup>-1</sup>で行った。光源にウシオ電機株式会社の 500 W キセノンランプ (ランプ, UXL-500SX; ランプハウス, SX-U1500XG) を用い、L-39 カットフィルターおよび熱線吸収フィルター (0.2 M CuSO<sub>4</sub> aq.)を通した 100 mW cm<sup>-2</sup>の可視光 (390 nm < λ) を用いて行った。照射する可視光の光強度の測定はパワーメーター (Ushio inc., USR-40) を用いて行った。

#### 定電位電気分解

CV 測定と同様に各 WO<sub>3</sub> 電極を WE、白金線を CE、Ag/AgCl を RE にそれぞれ用い、電解質水溶液に 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH = 6.0) を用いて二室型三極式セルを組んだ。このセル内を Ar バブリングにより 30 分間脱気した後、セルを電気化学計測装置 (北斗電工株式会社、HZ-7000) と接続した。1.23 V vs. RHE の定電位を印加した後、可視光を各 WO<sub>3</sub> 電極に照射し、3 時間定電位電気分解を行った。光源にウシオ電機株式会社の 500 W キセノンランプ (ランプ, UXL-500SX; ランプハウス, SX-U1500XG) を用い、L-39 カットフィル

ターおよび熱線吸収フィルター (0.2 M CuSO<sub>4</sub> aq.)を通した 100 mW cm<sup>-2</sup> の可視光 (390 nm < λ) を用いて行った。照射する可視光の光強度の測定はパワーメーター (Ushio inc., USR-40) を用いて行った。

### ガスクロマトグラフ (GC) 測定

前述の定電位電気分解により発生した酸素および水素を定量するためにガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-8A) を用いた (キャリアガス: Ar, 5Å モレキュラーシーブスカラム)。ガスタイトシリンジ (HAMILTON) を用いてセル内の上部の気相 (ヘッドスペース) を 90 μL 採取し、これをガスクロマトグラフで分析し、気相中に含まれる酸素の体積を求めた。得られた結果より、酸素ファラデー効率 (F.E.<sub>O<sub>2</sub></sub>) を算出した。

## 6.3 結果・考察

### 6.3.1 (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> 合成の形態温度依存性

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 粉末 0.3 g (1.2 mmol) に 25°C - 45°C 超純水 1.5 ml を加え攪拌する。1000 rpm で攪拌しながら N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O (146 μl, 3.0 mmol) を滴下した。30 分間激しく攪拌し、黄色の懸濁液が青白くなった後白色に変化した。水温が低い方が粘性のある液体のように見えた。白色沈殿物を濾別し 50 °C で真空乾燥し白色の粉末を回収した。低温で作製した粉体は凝集した板状に剥離したのに対し、高温で合成した粉体はパウダー状であった。N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> 前駆体の SEM 画像を Fig. 6-1 に示した。20°C では幅~20 nm, 長さ 3~10 μm 程度のナノワイヤーが観察された。25~40°C では長さ 1~5 μm のナノワイヤー (NW)、ナノロッド (NR) と六角形プレート (Hex) であった。45°C では幅 1-2 μm の六角形プレートが観察された。温度により得られる前駆体形状が変化した。



### 6.3.2 (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> の粉末 X 線回折によるキャラクタリゼーション

20 °C で合成した NW-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> 前駆体および 45 °C で合成した Hex-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> 前駆体の XRD パターンを Fig.6-2 に示した。いずれの形状でも trigonal (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> の XRD パターンと良い一致を示したことから合成した化合物は(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub><sup>9)</sup>であることを明らかにした。これはタングステン酸(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)が WO<sub>3</sub> に水が入った構造(H<sub>2</sub>O)WO<sub>3</sub> でありこの水分子が N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子に置換した構造であるといえる(Fig. 6-。得られた Hex-(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(WO<sub>3</sub>)は低角度側に不純物ピークが観測された。これは(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>WO<sub>z</sub> 構造ではないことを確認している Fig.6-3)。おそらく(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>l-x</sub>WO<sub>3</sub> のような一部が置換しきっていないもののパターンと思われるがそのような物質の文献は見つかっていない。NW-(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(WO<sub>3</sub>)をリートベルト解析した精密化格子パラメータを Table 6-1 に示す。文献値と比較して a, b, c 全ての方向に格子が広がっていることが分かる。文献では液体窒素温度で測定しているため格子が小さいと考えられる。

### 6.3.3 NW, Hex-WO<sub>3</sub> の SEM 観察

NW-および Hex-(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(WO<sub>3</sub>)を 450, 550 °C で焼成した時の SEM 像を Fig.6-4 に示した。焼成後も焼成前の形状を概ね維持していた。Hex-WO<sub>3</sub> の場合 450 °C では平滑な面を有しているのに対して 550 °C では数 nm の空孔が多量に空いているのが観察された。これは結晶構造内に挿入されていた N<sub>2</sub> 分子が抜けて結晶格子が収縮する際に空孔ができたと思われる。

### 6.3.4 NW, Hex-WO<sub>3</sub> の粉末 X 線回折

550 °C で焼成した NW-および Hex-WO<sub>3</sub> 電極の XRD パターンを Fig. 6-5 に示した。どちらの形状でも monoclinic 結晶のパターンのみが観測された。た

だし、NW-WO<sub>3</sub> では(002)と(200)面の回折強度が高く異方性が見られた。したがってナノワイヤーは(002)と(200)面の法線方向へ伸びていると考えられる。

### 6.3.5 NW-WO<sub>3</sub> の高解像度 TEM(HR TEM)

ナノロッドは、いくつかの線欠陥を除いて、途切れのない単結晶構造で成長しました(Fig. 6-7a,b)。結晶格子のフリンジは、単斜晶系 WO<sub>3</sub> 構造の(002)および(200)結晶面に起因する 3.82 および 3.61Å の平面間距離が顕著だった。制限視野電子回折 (SAED) パターン(Fig. 6-7c)から、(002), (00 $\bar{2}$ ), (020), (0 $\bar{2}$ 0), (022), (0 $\bar{2}\bar{2}$ ), (0 $\bar{2}\bar{2}$ )および(02 $\bar{2}$ )の対応する結晶面 単斜晶系 WO<sub>3</sub> ナノロッドの単結晶構造が観察された。単結晶構造のナノロッドは粒界や表面の欠陥が少ないため電子正孔再結合を抑制するのに役立ち、ナノ構造を介した効率的な電荷輸送が容易になると考えられる。

### 6.3.6 拡散反射スペクトル

NW および Hex-WO<sub>3</sub> の ITO 電極の紫外可視拡散反射スペクトルを Fig.6-8 に示した。またこれをもとに Tauc plot を Fig.6-9 に作図した。吸収端は 480 nm (2.6 eV) 付近で形状の違いはわずかしかなかった。またナノロッド型 WO<sub>3</sub> の文献では 420 °C で焼成したものは窒素分子挿入による 450~550 nm にショルダー吸収帯が存在していたが、550 °C 焼成ではどちらの形状でも窒素分子はほとんど残留していないと思われる。吸収波長は 2.6 eV と報告されている WO<sub>3</sub> と同等のバンドギャップであった。

### 6.3.7 リニアスイープボルタモグラム (LSV) 測定

NW および Hex-WO<sub>3</sub> の ITO 電極の光電気化学的水の酸化触媒活性を評価するため、50 mV 間隔で光を ON-OFF した chop light 下で LSV を測定した。1.0 V vs. Ag/AgCl で NW-WO<sub>3</sub>, Hex-WO<sub>3</sub> はそれぞれ 0.7, 2.0 mA cm<sup>-2</sup> だった。六角形プレート型のほうが約 3 倍電流密度が高かった。

### 6.3.8 光電気触媒安定性評価

Fig. 6-11, 12A に光照射下、1.23V vs. RHE で電解した時の電解時安定性について示した。60 分間の電解では開始後 10 分まで光電流値が増大し、 $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$  で安定した。17 h の長時間電解では電解後 1 時間以降急激に電流値が減少し 17 時間後には  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  になっていた。電解前後の LSV は  $1.8 \text{ mA cm}^{-2}$  から  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  at 1.0 V に 1/9 になっていた。電解前後の電極の SEM 図を Fig. 6-13 に示した。六角形プレート形状は変化していないが担持されている量が減少し ITO 基盤が見えていることが分かる。Fig.6-14 の XRD パターンでは電解後に電極上に残った Hex- $\text{WO}_3$  は電解前と同じ monoclinic- $\text{WO}_3$  であった。したがって、電流値の低下は主に  $\text{WO}_3$  の剥離が原因であると示唆された。

Fig. 6-15 に LSV 測定前後の SEM 画像を示した。Hex- $\text{WO}_3$  電極は LSV 前後で形状に変化は見られなかったのに対し NW- $\text{WO}_3$  は LSV 測定後表面に粒子状の物質が付着していた。酢酸緩衝液中での光電気触媒的耐久性が低い事が明らかになった。

### 6.3.9 電気化学インピーダンス分光法

NW- $\text{WO}_3$  および Hex- $\text{WO}_3$  電極の Nyquist plot を Fig.6-16 に等価回路でフィッティングしたパラメータを Table6-2 に示した。膜内および膜界面での抵抗  $R_1, R_2$  がともに NW- $\text{WO}_3$  の方が高くこのことが低活性の要因になっていると思われる。

### 6.3.10 光電流変換量子効率 IPCE

各波長の IPCE を Fig.6-17 に示した。DRS 吸収端相当する 520 nm 以下の波長で光電流値が発生した。NW- $\text{WO}_3$  で最大 10% だったのに対して Hex- $\text{WO}_3$  では 36% が電流値に変換された。

### 6.3.11 発生酸素定量

Fig. 6-18,19 に酢酸緩衝液、リン酸緩衝液中での光電気触媒電流値の時間変

化を示した。酢酸緩衝液中では1時間安定な電流値が流れた後3時間では電流値が55%程度に低下した。この時の酸素発生量はF.E.0%であった。これは酢酸の酸化に正孔が利用され水の酸化が行われていないことを明らかにした。一方でリン酸緩衝液中では酢酸緩衝液中よりも電流値が2倍低く時間とともに電流値が減少した。3時間後の酸素発生量は3.6  $\mu\text{mol}$  でF.E.49%であった。残りの電荷は過酸化水素生成または  $\text{WO}_3$  の余計な酸化に使われていると考えられる。

### 6.3.12 $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$ の形状安定性

NW- $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  は夏季になると作製しづらいという経験則から湿度又は水中で構造変化してしまうと考えた。そこで  $\text{WO}_3$  電極作成時の溶媒をメタノールから水に変更した時の焼成前のSEMを観察した (Fig.6-20)。水を用いたBのSEM画像ではナノワイヤー構造が崩壊し粒子状に変形していることが観察された。このことからNW- $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  が水中での安定性が低いことを補強している。

### 6.3.13 イミダゾール誘導体法を用いた電極の触媒活性評価

当研究室ではイミダゾール誘導体を導入することで簡便な方法で電極上への担持強度および触媒活性が上昇することを報告している。

そこで本電極触媒にもイミダゾール誘導体を導入することで電極の力学的安定性向上および触媒活性向上を検討した。

以下に作成方法を示す。

①ポリエチレングリコール 50 mg、マーポローズ 5mg にメタノール 250  $\mu\text{l}$  を加え 40°C で加熱攪拌しポリマーを溶解させた。

②または②' の操作を行った。

②Imidazole (Im), Undecyl imidazole (Un-Im), Acetyl imidazole (Ac-Im), Phenyl benzimidazole (PhBn-Im)はそれぞれ 66 mg とメタノール 66  $\mu\text{L}$  を加えた。

②' Methyl imidazole (Me-Im), Ethyl imidazole (Et-Im), imidazole (Im)は液体の

ため、それぞれのイミダゾール誘導体のみを 66 $\mu$ L 加えた。

③N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -WO<sub>3</sub> 前駆体 0.05 g を加えて 1 時間攪拌しペーストを作製した。ITO 電極上に厚さ 100  $\mu$ m でペーストをスキージした。その後 60 °C で 15 分乾燥し、上記の粉末と同じ条件で焼成し、目的物 NW,Hex-WO<sub>3</sub> 電極を得た。

また、ポリマー濃霧での活性の違いも確認した。

液体のイミダゾール誘導体 Me-Im, Et-Im, Im と Ac-Im が写真から均一な膜になっていることを確認した。固体のイミダゾールはダメになってしまいうまく乗らなかった。それぞれの LSV を Fig.6-22 に示した。こちらでも均一な膜が高い活性を示した。Imidazole なしと比べると最終到達電流値はほとんど変化がなかったが、0~0.8 V vs. Ag/AgCl の範囲で活性が高かった (Fig.6-21)。

ポリマー無しの条件ではあった場合に比べて半分程度の電流値を示した。これは電極上への担持にはポリマーが大きく関わっていることが示唆された。

## 6.4 結言

ナノワイヤー型と六角形プレート型の単斜晶 WO<sub>3</sub> の作り分けが前駆体の合成温度を調節することで可能となった。前駆体が trigonal (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> であることを同定した。ナノワイヤー型は合成後溶媒に水を用いてスキージすることで形状が崩壊し粒子状に変形することから水への化学的安定性が低い事を示した。それぞれの前駆体を 550 °C で焼成した電極は 0.5 V vs. RHE から光電流が生じた。Hex-WO<sub>3</sub> は 1.23 V vs. RHE で 1.4 mA cm<sup>-2</sup> の光電流が生じ IPCE が最大 36 % で高い活性を示した。酢酸緩衝液中で 60 分間の光照射下電解では安定しており以降電極の剥離のため電流値が減少した。

酸素発生を測定したが酢酸の酸化のため確認されなかった。リン酸緩衝液中

では F.E. 49% で酸素が発生した。結晶構造の違いが膜界面、膜内の電気抵抗に影響を与え、六角形プレート型の方が触媒活性が高いことを明らかにした。

## 6.5 参考文献

- (1). Chandra, D.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Crystallization of Tungsten Trioxide Having Small Mesopores: Highly Efficient Photoanode for Visible-Light-Driven Water Oxidation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12606–12609, DOI: 10.1002/anie.201306004
- (2). Zhu, T.; Chong, M. N.; Chan, E. S. Nanostructured Tungsten Trioxide Thin Films Synthesized for Photoelectrocatalytic Water Oxidation: A review. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2974–2997, DOI: 10.1002/cssc.201402089
- (3). Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 936–940, DOI: 10.1021/jp002232q
- (4). Kim, J. K.; Shin, K.; Cho, S. M.; Lee, T.-W.; Park, J. H. Synthesis of transparent mesoporous tungsten trioxide films with enhanced photoelectrochemical response: application to unassisted solar water splitting. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1465–1470, DOI: 10.1039/c0ee00469c
- (5). Seabold, J. A.; Choi, K.-S. Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO<sub>3</sub> Photoanode. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1105–1112, DOI: 10.1021/cm1019469
- (6). C. Aprile, A. Corma, H. Garcia, *Phys Chem Chem Phys* **2008**, *10*, 769.
- (7). Dong Li, Ryouchi Takeuchi, Debraj Chandra, Kenji Saito, Tatsuto Yui, and Masayuki Yagi. Visible Light-Driven Water Oxidation on an In Situ N<sub>2</sub>-Intercalated WO<sub>3</sub> Nanorod Photoanode Synthesized by a Dual-Functional Structure-Directing Agent *ChemSusChem* 2018, *11*, 1151 – 1156.
- (8). Debraj Chandra, Dong Li, Tetsuya Sato, Yuki Tanahashi, Takanari Togashi, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara, Eman A. Mohamed, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Kenji Saito, Tatsuto Yui, and Masayuki Yagi. Characterization and Mechanism of Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation on an in Situ N<sub>2</sub>-Intercalated WO<sub>3</sub> Nanorod Photoanode *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 21, 17896–17906.
- (9). ) Giovannelli, F.; Mathieu, C.; Fritsch, K.; Adil, K.; Goutenoire, F.; Habicht, K.; Delorme, F.; et al. Room-temperature synthesis of a new stable (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> compound: a route for hydrazine trapping. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75*, 127–133.

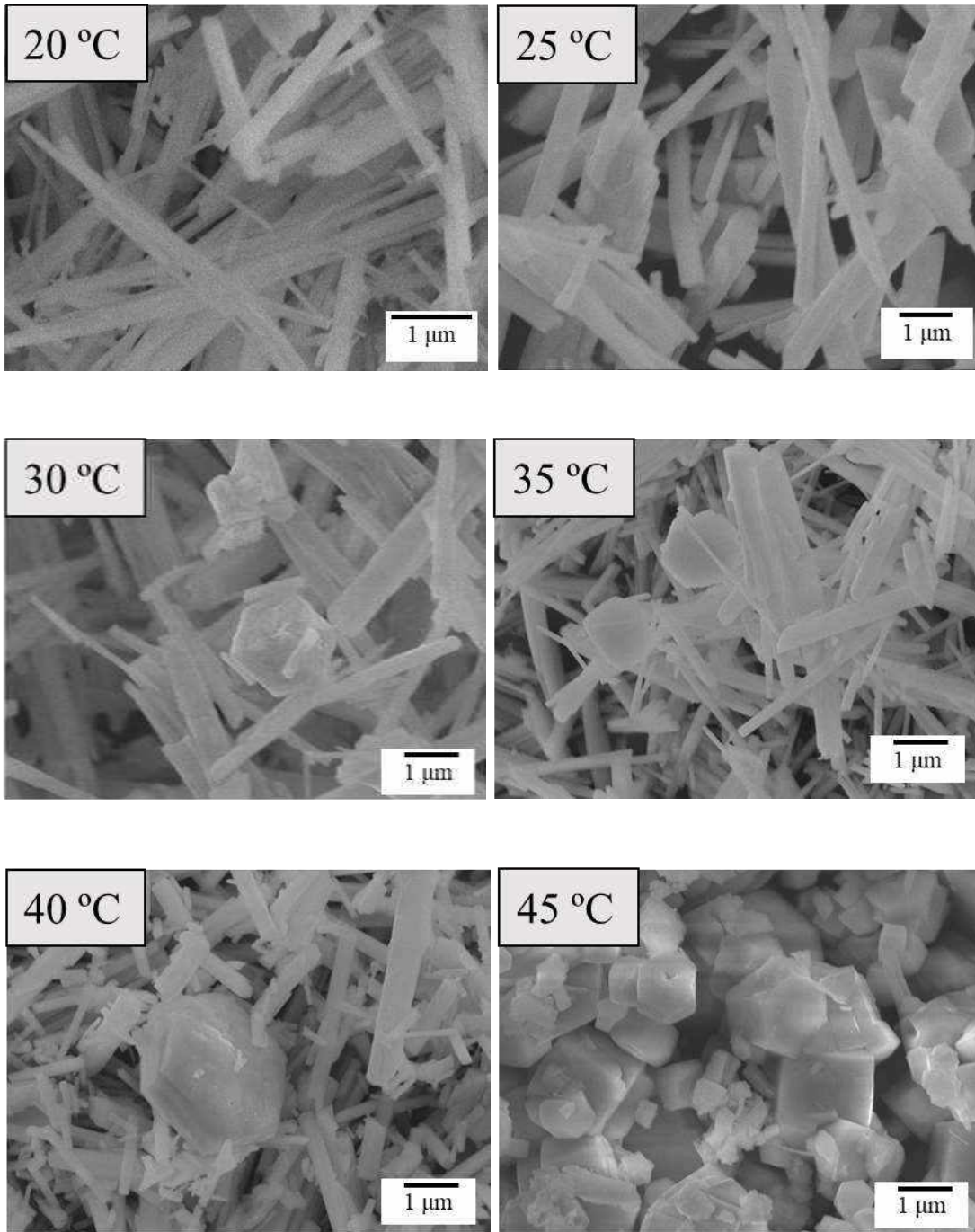


Fig. 6-1 SEM images of  $N_2H_4-WO_3$  precursor morphology change at various solution temperature.

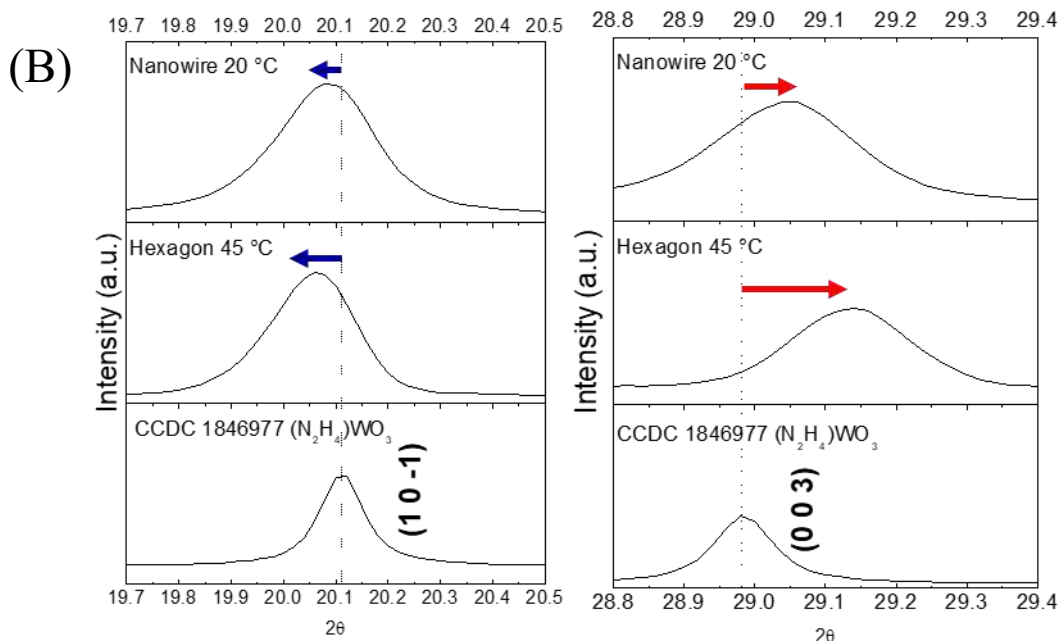
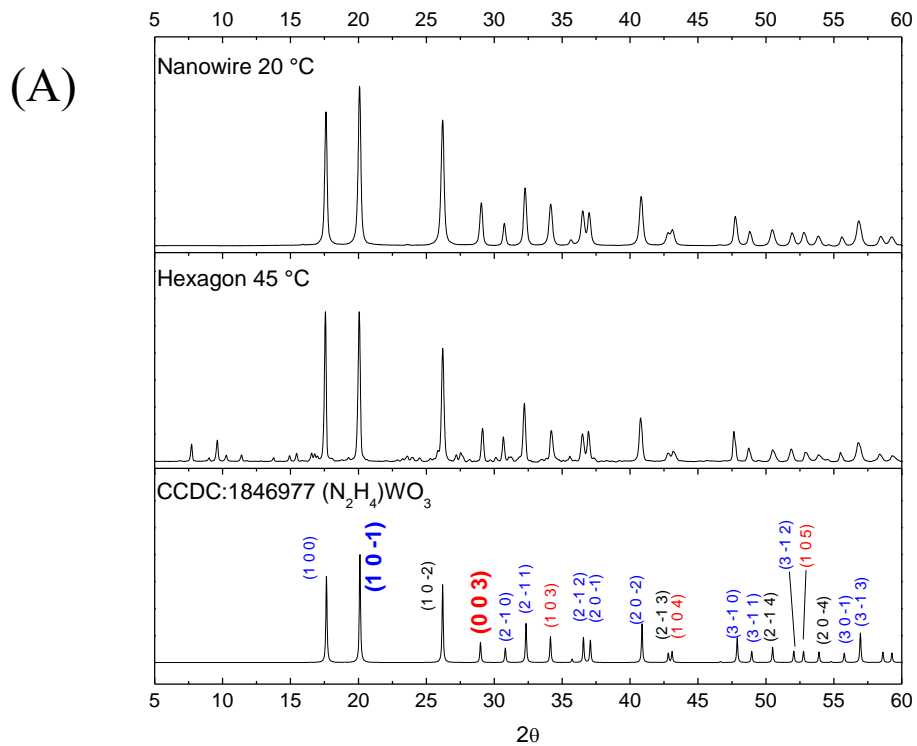


Fig. 6-2 (A) XRD patterns of Nanowire-(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> (top), Hexagon plate-(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> (middle) and reference trigonal (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> CCDC 1846877. (B) magnitude around (1 0 -1) and (0 0 3). Plane of Miller index color indicated 2θ shift. Blue: low degree shift, red: high degree shift and black: not shift.



Table 6-1 Lattice parameter of (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> refined by Reitveld analysis.

	<b>a / Å</b>	<b>b / Å</b>	<b>c / Å</b>	<b>α / deg</b>	<b>β / deg</b>	<b>γ / deg</b>	<b>V / Å<sup>3</sup></b>
Literature	5.7984(1)	5.7984(1)	9.2341(3)	90	90	120	268.87(2)
Nanowire <sup>a)</sup>	5.845(13)	5.845(13)	9.27(2)	90	90	120	274.3(1)

a) model function: B-spline, Trigonometric function, Split pseudo voigt function, March-Dollase function.  
 S:2.9504,  $R_{wp}(\%)$ : 4.50,  $\chi^2$ :8.7047.

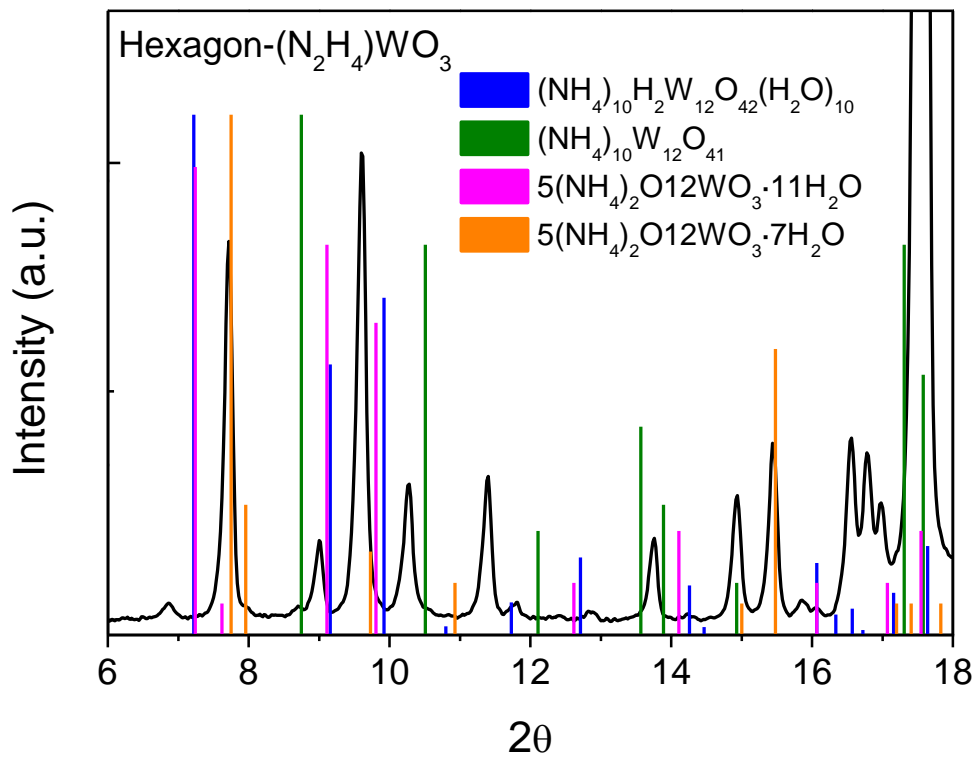
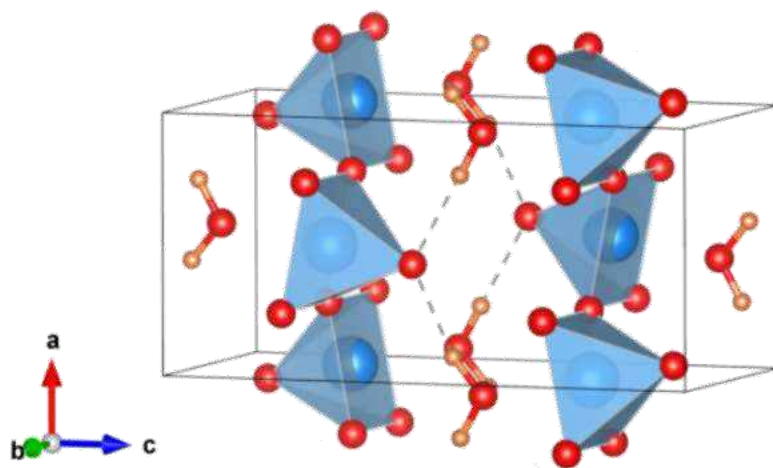
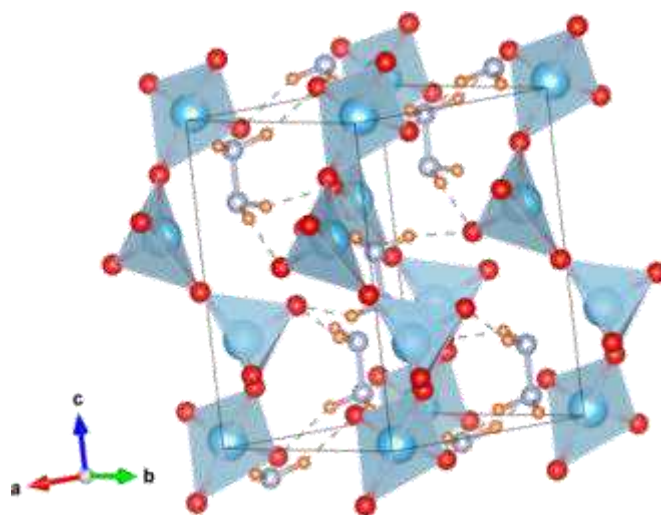


Fig. 6-3 XRD pattern of Hex-(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)WO<sub>3</sub> in 6-18 degree of 2θ . It is not match with reference bar data.



Orthorhombic  $\text{H}_2\text{WO}_4$



trigonal  $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$

Fig. 6-4 Structure of  $\text{H}_2\text{WO}_4$  and  $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$

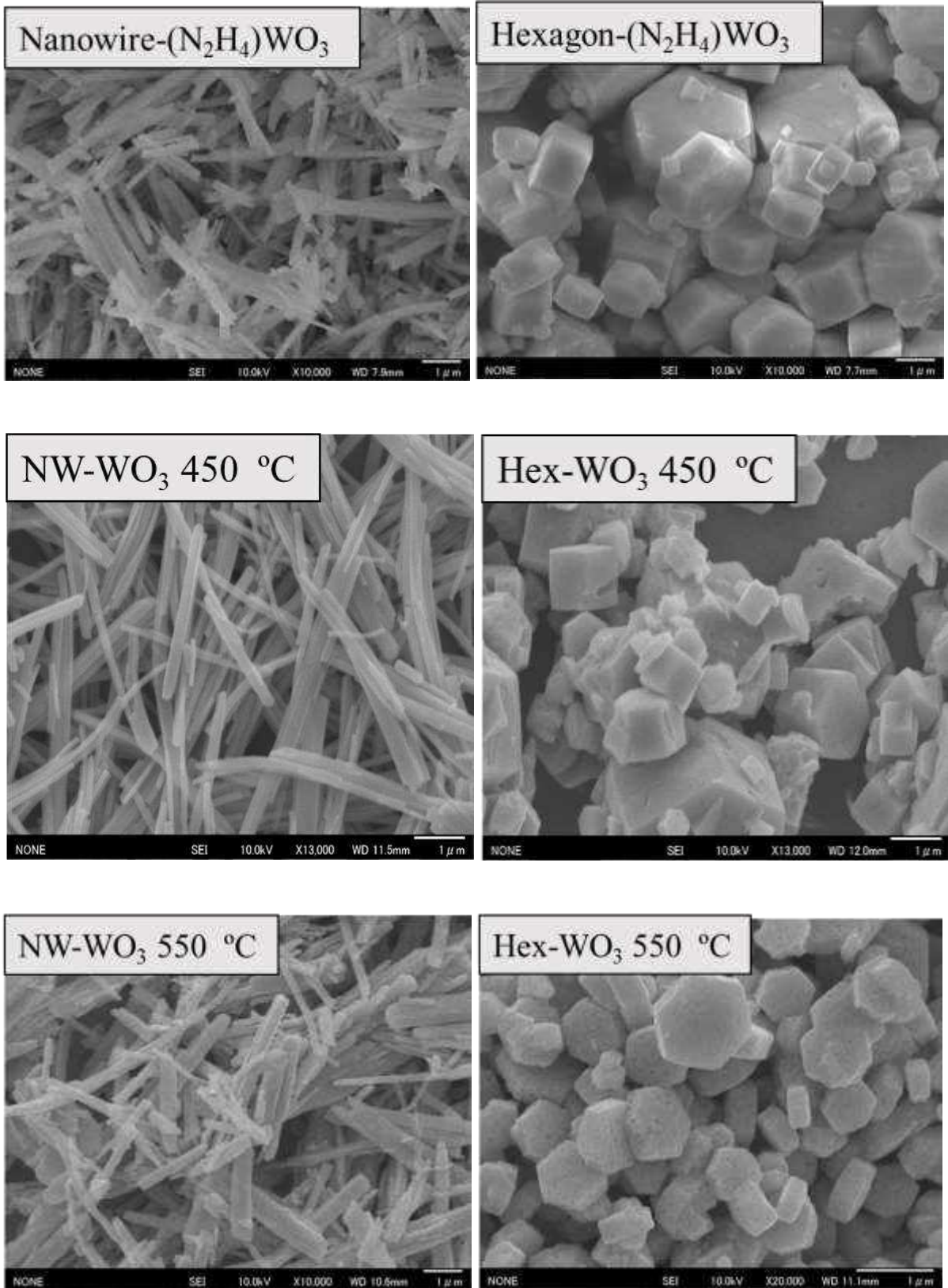


Fig. 6-5 SEM images of NW-WO<sub>3</sub> and Hex-WO<sub>3</sub> calcinated 450 and 550 °C.

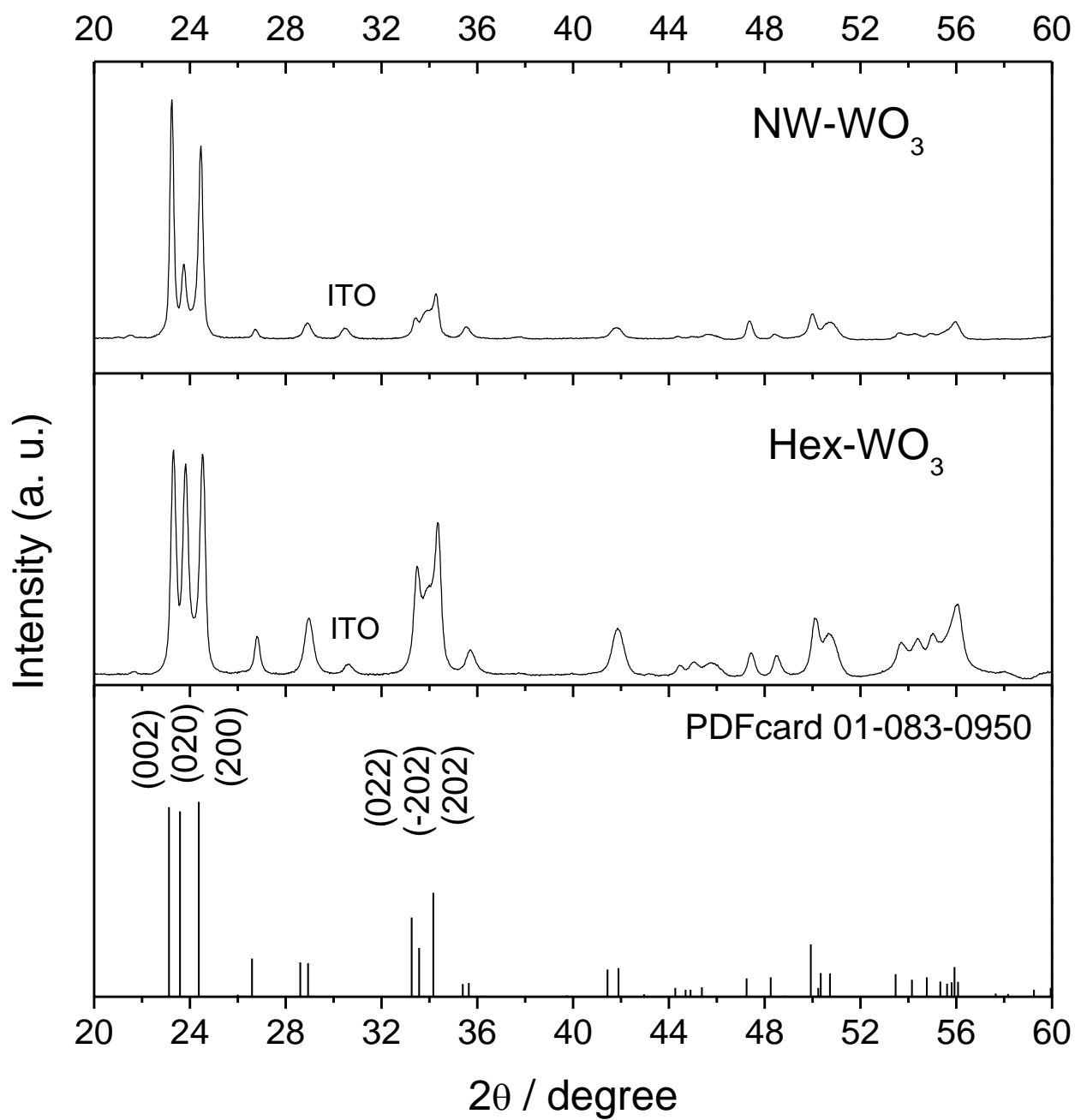


Fig. 6-6 XRD patterns of NW- $\text{WO}_3$  (top), Hex- $\text{WO}_3$  (middle) and reference monoclinic  $\text{WO}_3$  PDF card data (bottom).

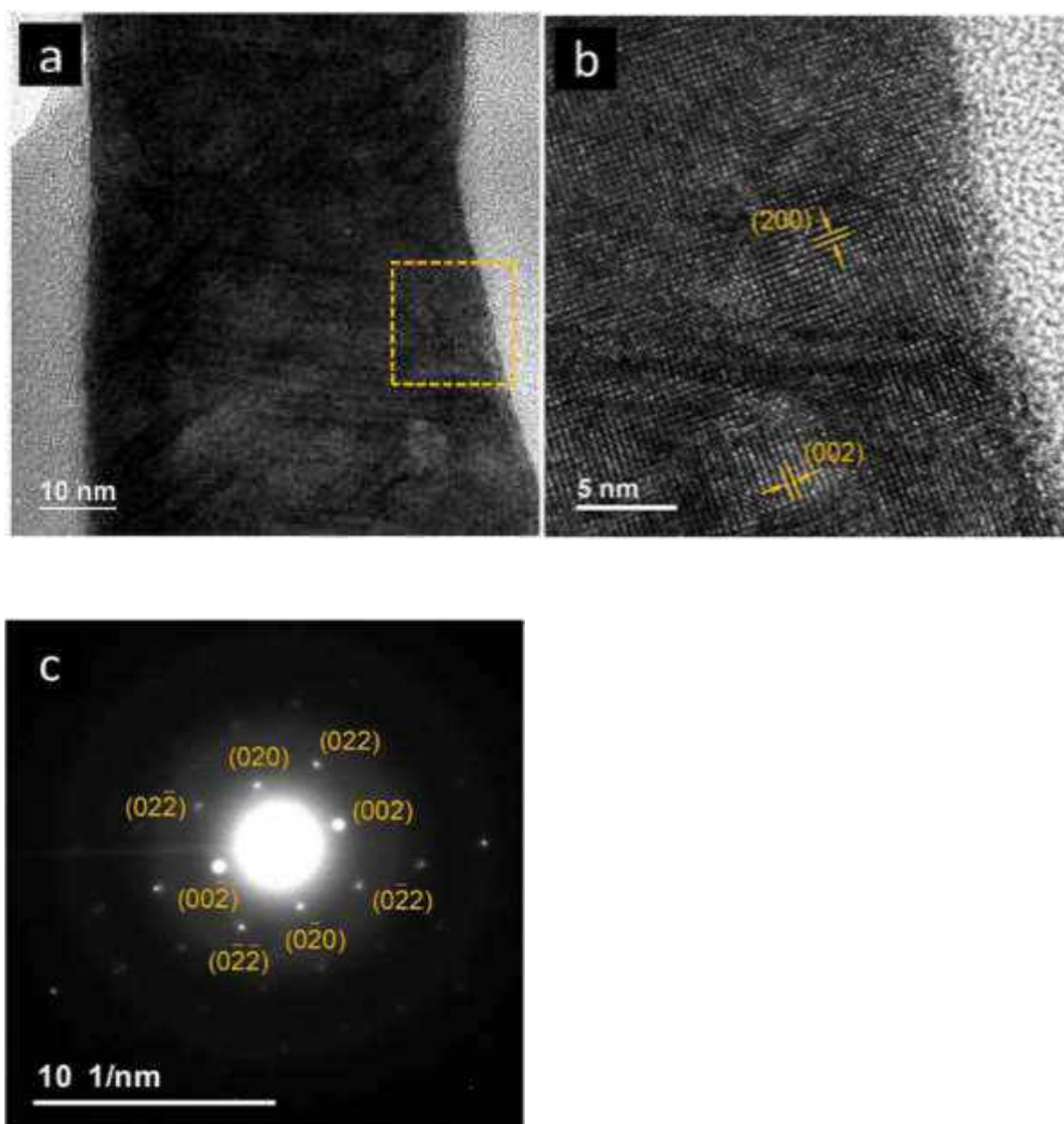


Fig. 6-7 (a, b) HRTEM images and (c) SAED pattern of the  $\text{WO}_3\text{-N}_2\text{H}_4$  calcined at 550 °C. reprint from *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 21, 17896–17906.

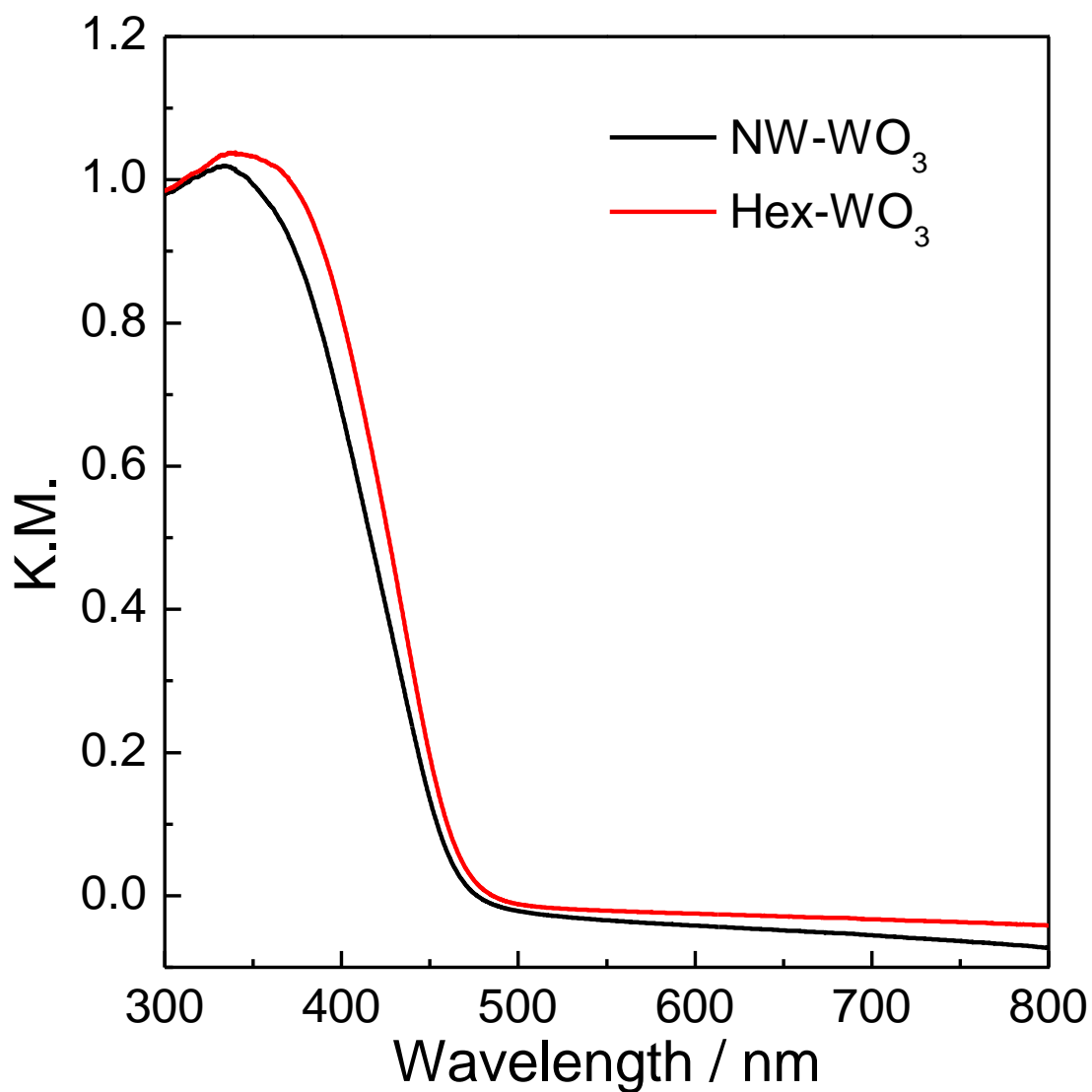


Fig. 6-8 UV-visible diffuse reflectance spectral changes as a Kubelka-Munk (KM) function of NW and Hex-WO<sub>3</sub> on ITO electrode calcinated at 550 °C.

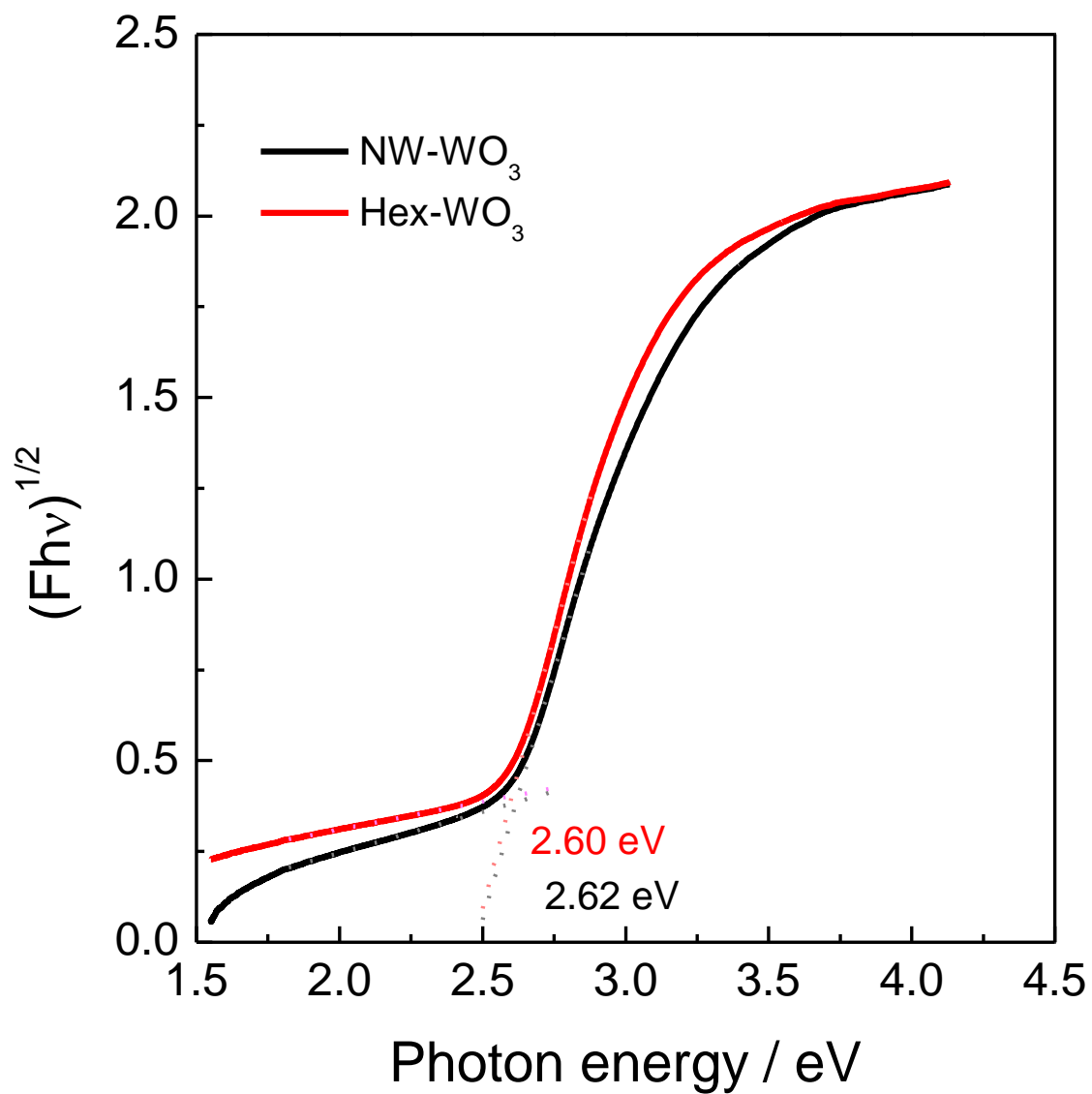


Fig. 6-9 Tauc plots based on UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS) of NW and Hex- $\text{WO}_3$  on ITO electrode calcinated at 550 °C.



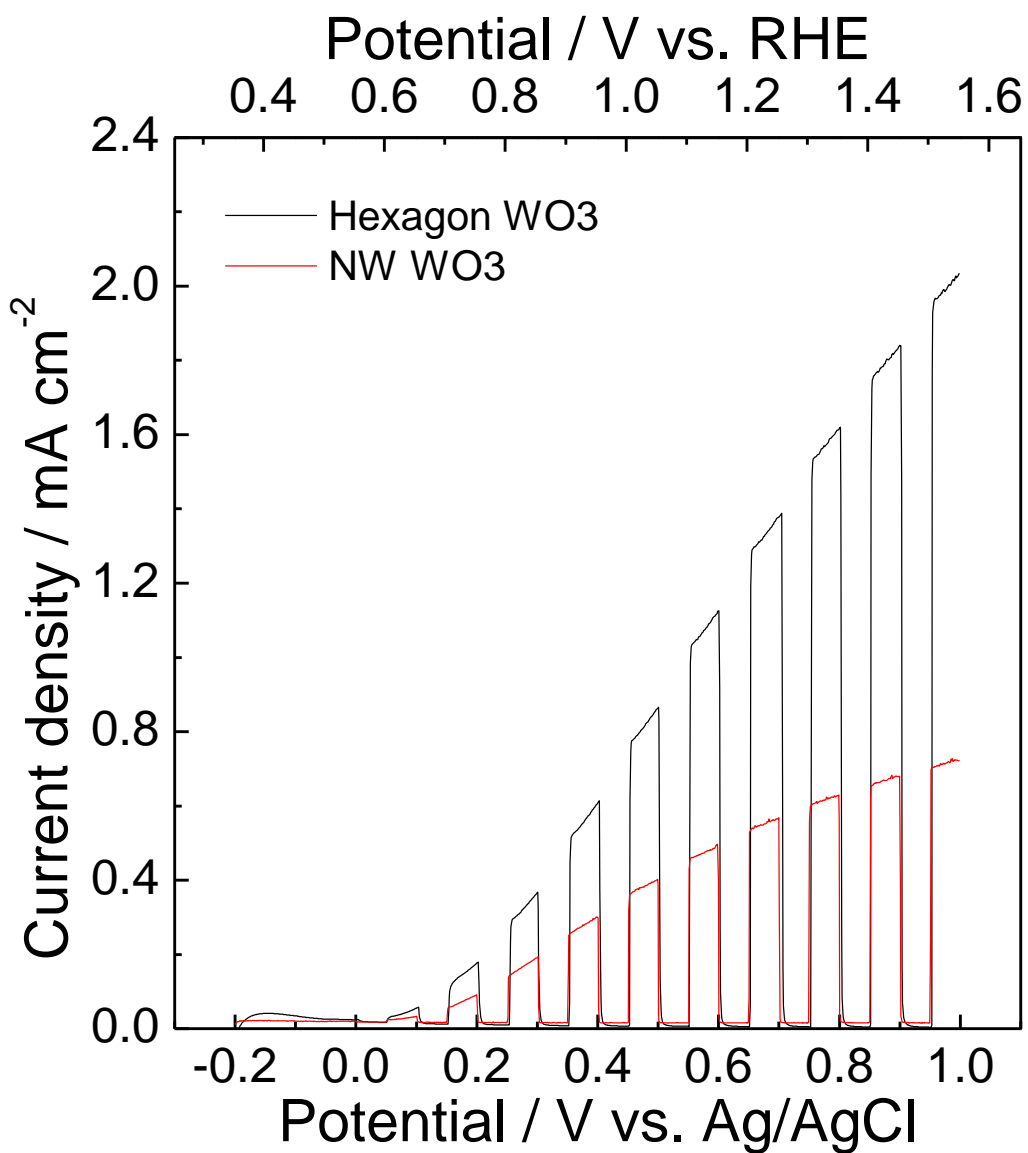


Fig. 6-10 LSVs of NW-WO<sub>3</sub> (red) and Hex-WO<sub>3</sub> (black) electrodes calcined at 550 °C in a 0.1 M acetate buffer solution of pH 6.0 with visible-light irradiation ( $\lambda > 390$  nm, 100 mW cm<sup>-2</sup>) chopped. Scan rate 10 mV s<sup>-1</sup>.

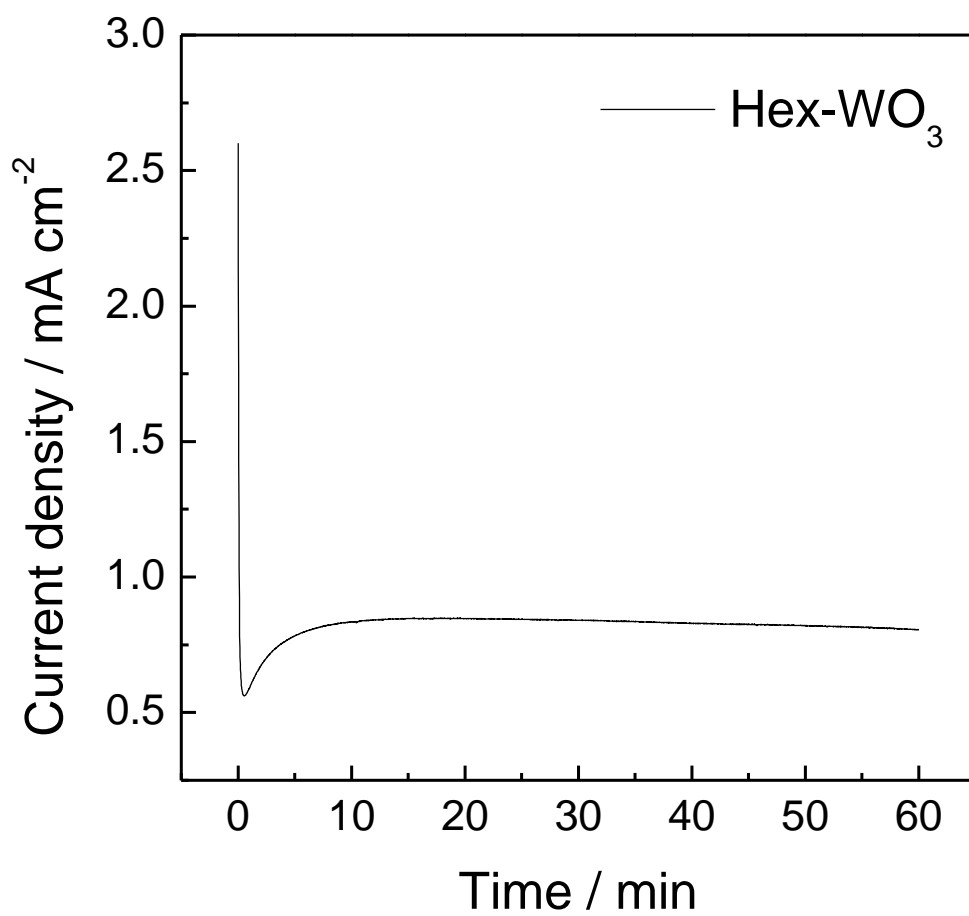


Fig. 6-11 Bulk electrolysis at 1.23 V vs. RHE in a 0.1 M acetate buffer solution of pH 6.0 with visible-light irradiation ( $\lambda > 390$  nm,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )

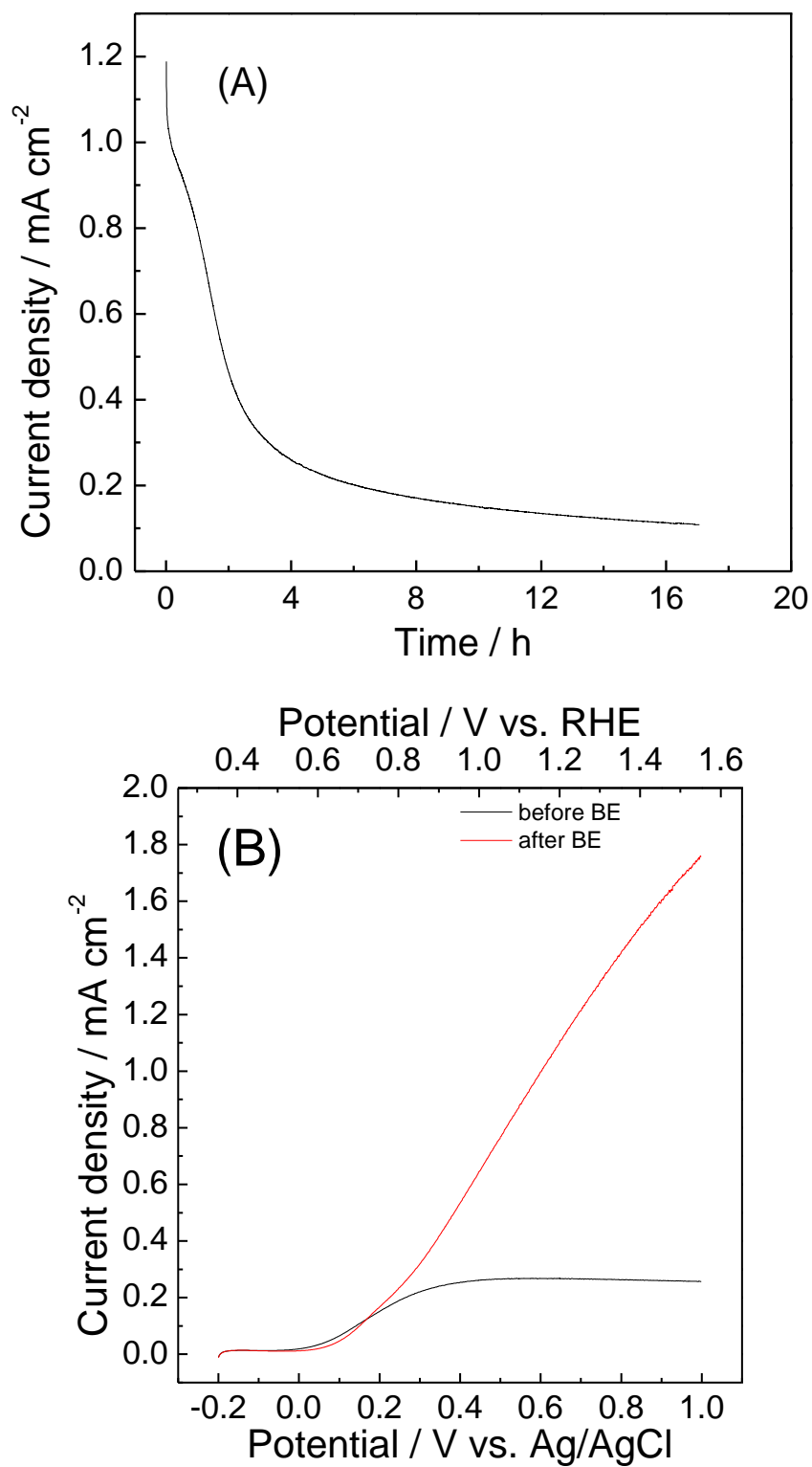


Fig. 6-12 (A) Bulk electrolysis of Hex-WO<sub>3</sub> electrode applied potential 1.23 V vs. RHE for 17 h in a 0.1 M acetate buffer solution of pH 6.0 with visible-light irradiation ( $\lambda > 390$  nm,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) and (B) LSV of Hex-WO<sub>3</sub> before and after bulk electrolysis.

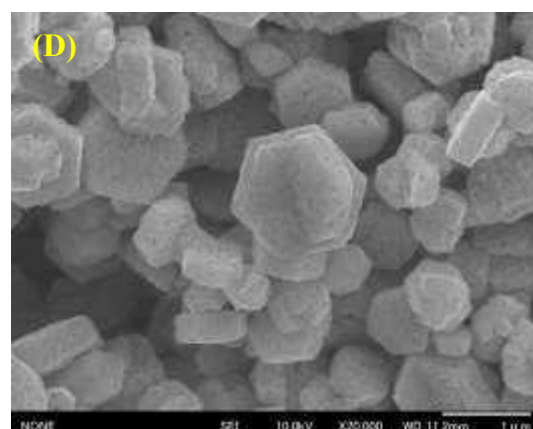
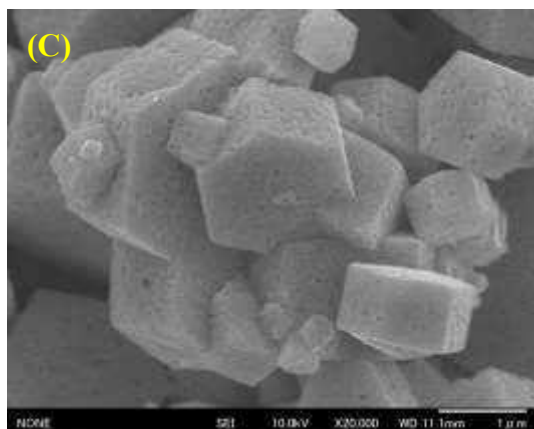
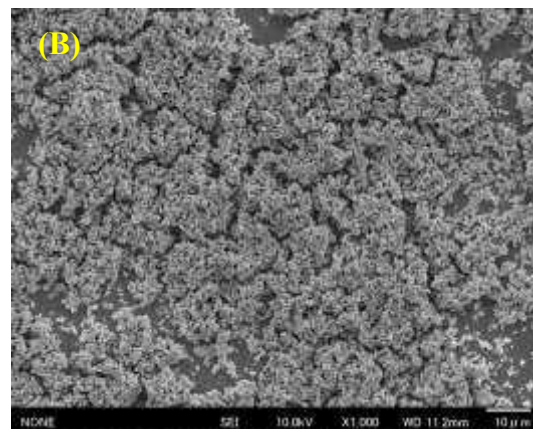
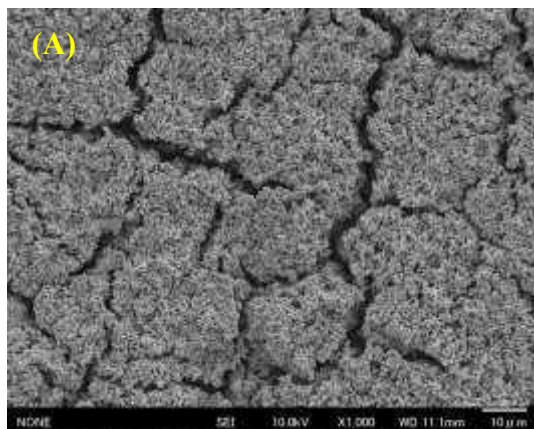


Fig. 6-13 (A) before electrolysis of Hex-WO<sub>3</sub> electrode, (B) after electrolysis, (C) magnified A and (D) magnified B.

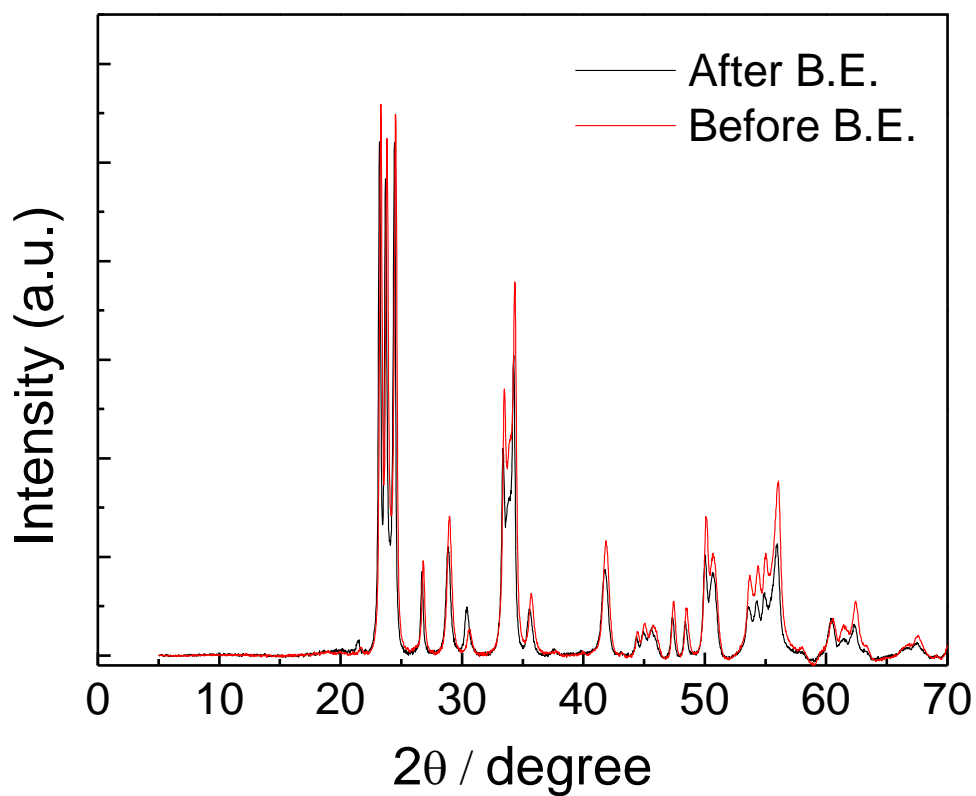


Fig. 6-14 XRD pattern of Hex-WO<sub>3</sub> electrode before and after bulk electrolysis for 17 h.

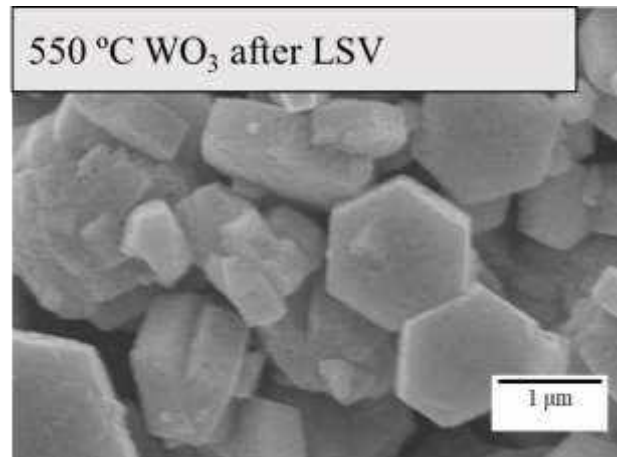
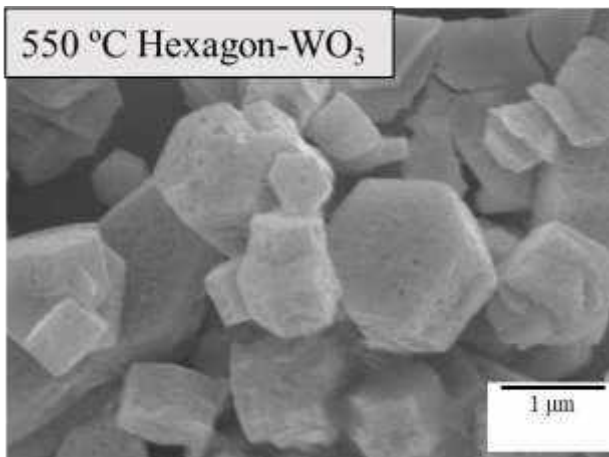
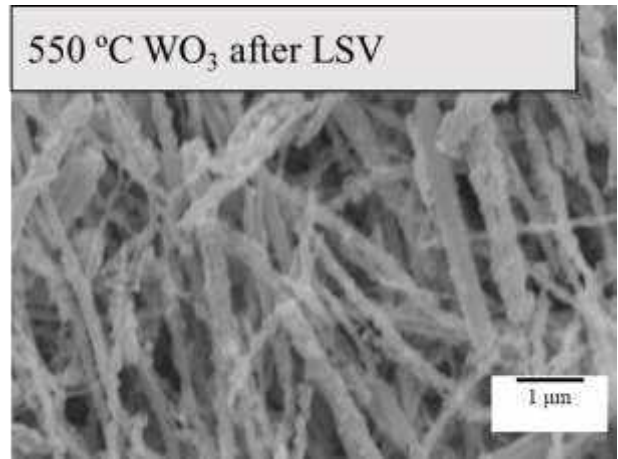
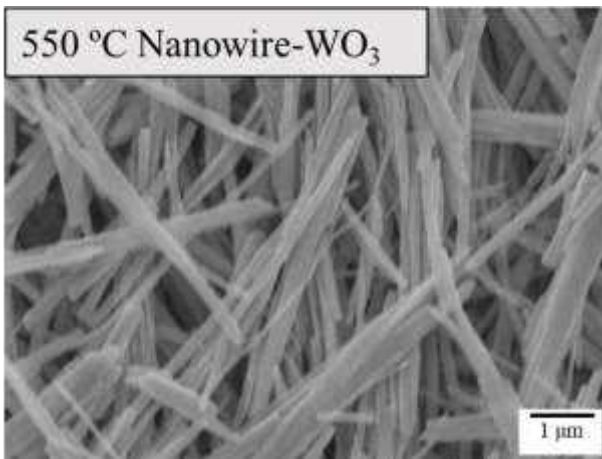


Fig. 6-15 SEM image of NW-WO<sub>3</sub> electrode (upper left: before LSV, upper right: after LSV) and Hex-WO<sub>3</sub> (lower left: before LSV, lower right: after LSV).

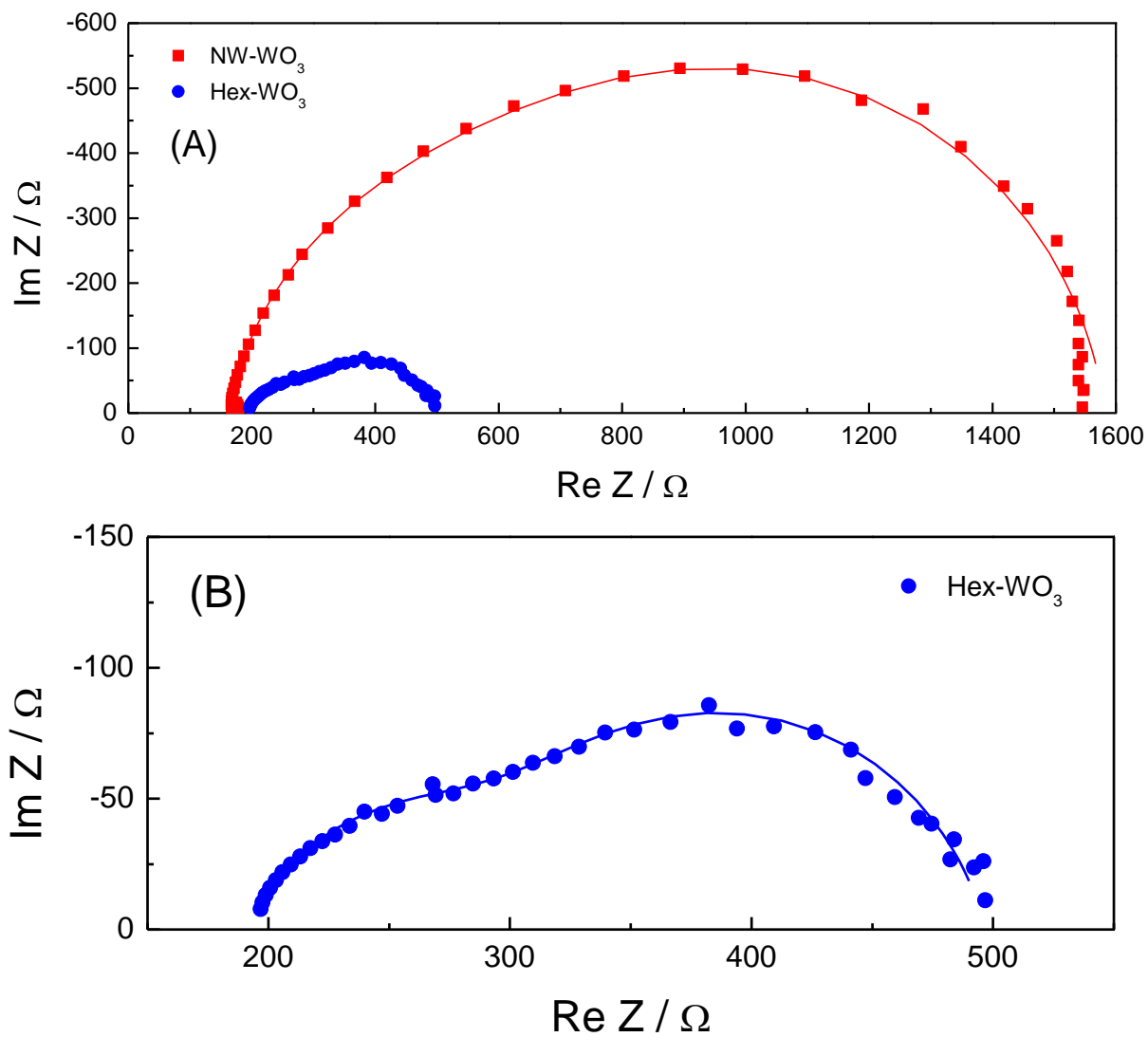


Fig. 6-16 (A) Nyquist plots of the NW-WO<sub>3</sub> (red), Hex-WO<sub>3</sub> (blue) electrode as measured in a 0.1 M acetate buffer (pH6) at 1.23 V vs. RHE) with visible-light irradiation ( $\lambda > 390$  nm, 100 mW cm<sup>-2</sup>). (B) magnitude of Hex-WO<sub>3</sub>

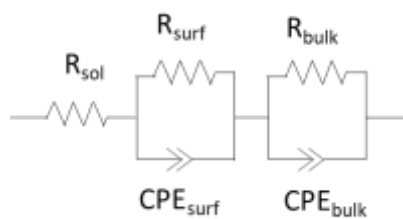


Table 6-2 Summary of Impedance parameters by simulation using equivalent circuits.

Sample	Amplitude / mV	$R_s / \Omega$	$R1 / \Omega$	CPE1		$R2 / \Omega$	CPE2	
				p	$T / F s^{(p-1)}$		p	$T / F s^{(p-1)}$
Hex-WO <sub>3</sub>	30	192.2	193.1	0.83	$5.1 \times 10^{-4}$	111.8	0.74	$1.0 \times 10^{-4}$
NW-WO <sub>3</sub>	60	164.0	439.7	0.89	$2.8 \times 10^{-5}$	978.4	0.92	$4.8 \times 10^{-5}$



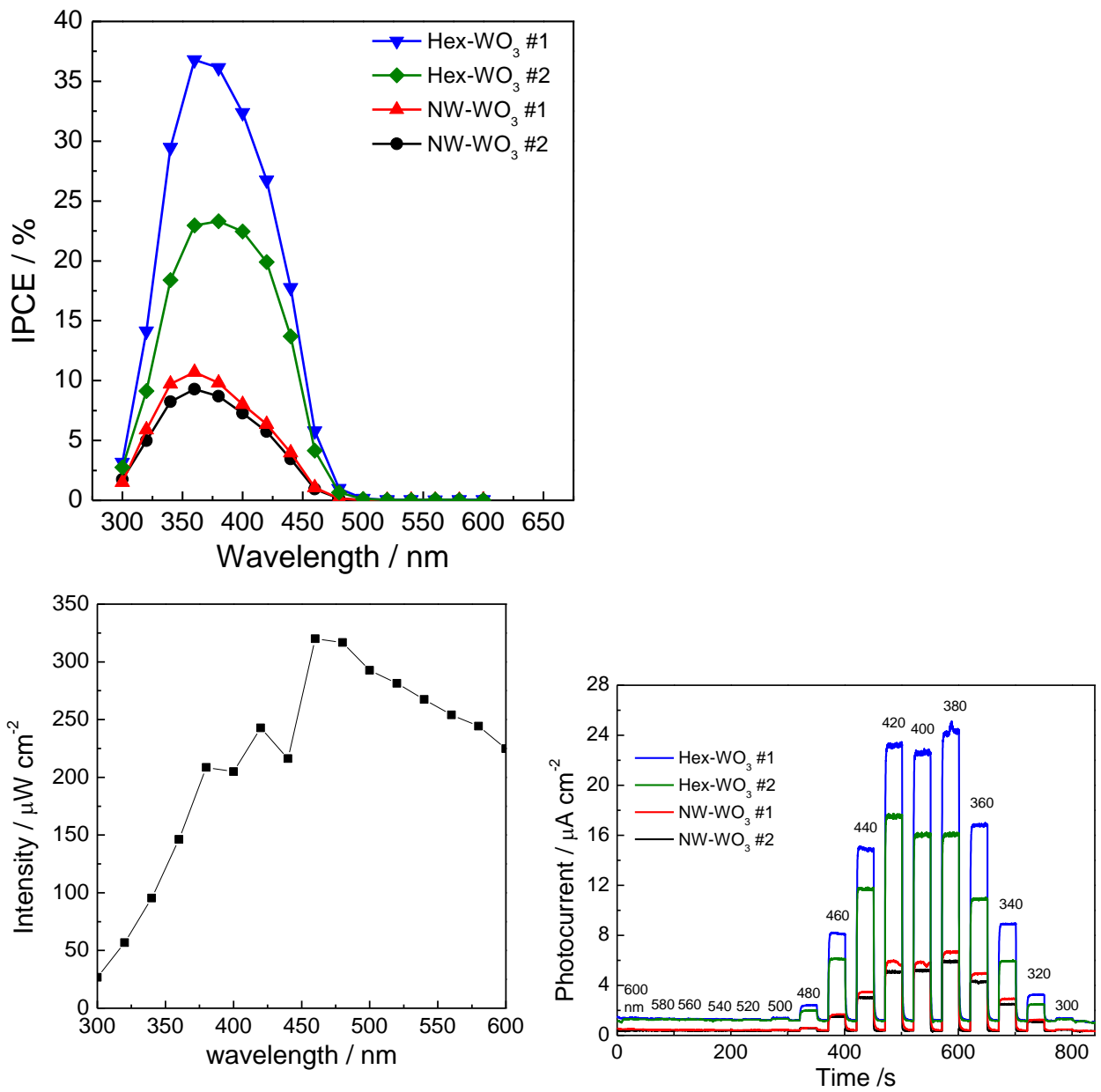


Fig. 6-17 Action spectra of IPCE of the NW-WO<sub>3</sub> (red, black) and Hex-WO<sub>3</sub> (blue and green) electrode at 1.23 V vs. RHE.

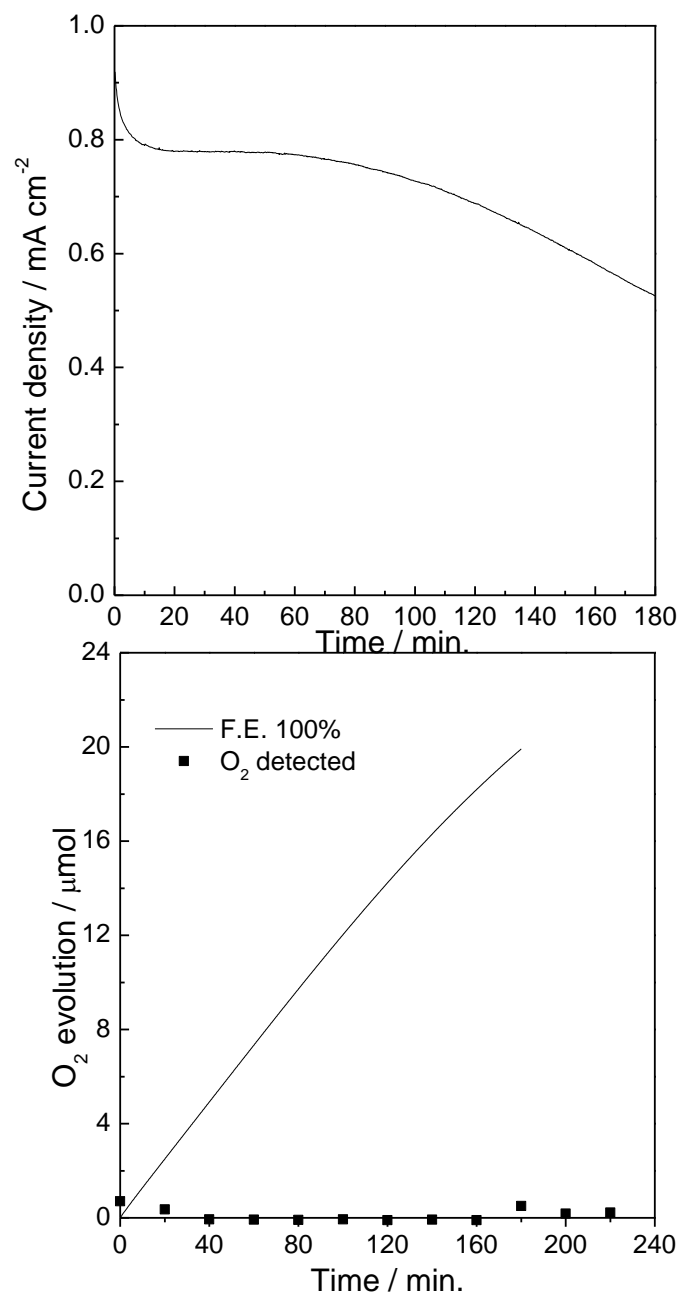


Fig. 6-18 (A) Bulk electrolysis of Hex-WO<sub>3</sub>. (B) O<sub>2</sub> detection by micro gas chromatography.  
 Measured condition: 0.1 M **sodium acetate** buffer solution of pH6.0 at 1.23 V vs. RHE with visible light irradiation ( $\lambda > 390$  nm, CuSO<sub>4</sub> filter, 100 mW/cm<sup>2</sup>)

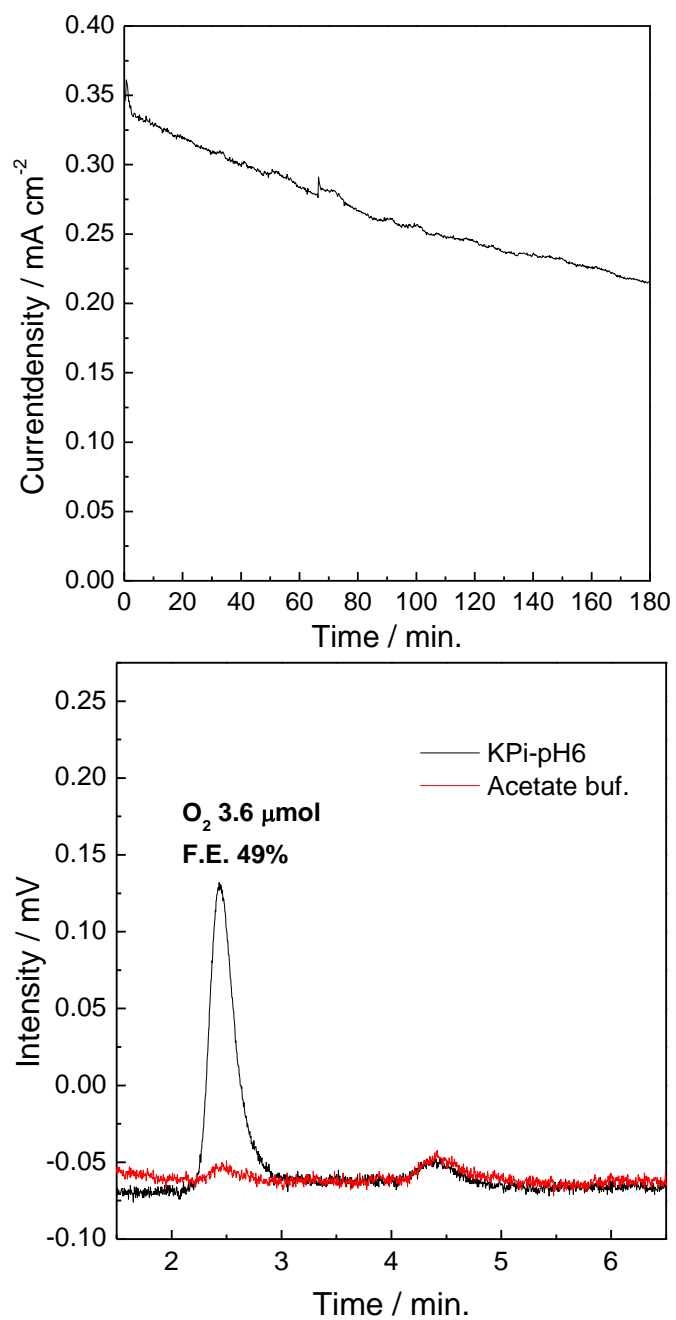


Fig. 6-19 (A) Bulk electrolysis of Hex-WO<sub>3</sub>. (B) O<sub>2</sub> detection by micro gas chromatography.

Measured condition: 0.1 M phosphate buffer solution of pH6.0 at 1.23 V vs. RHE

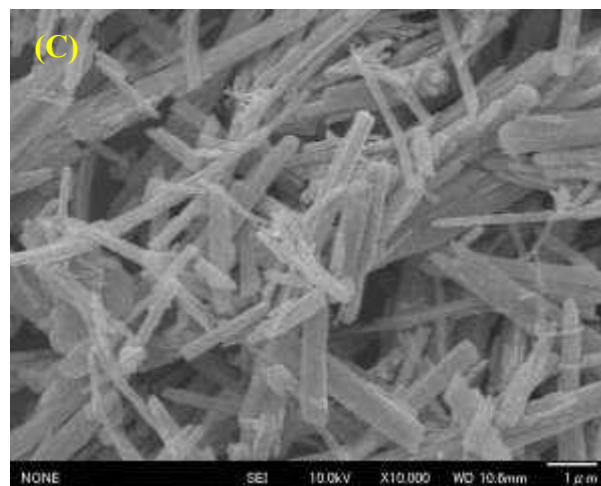
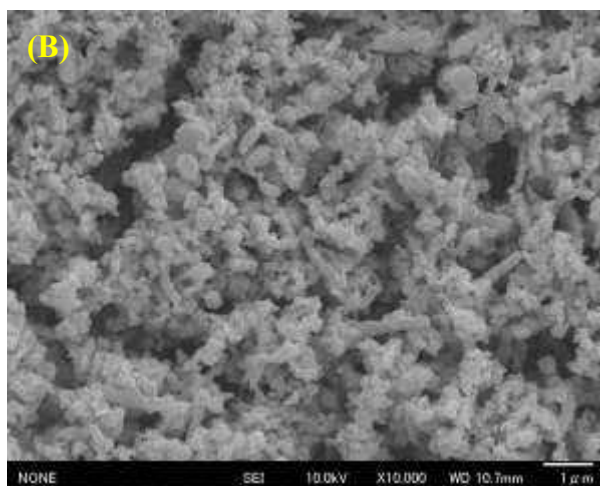


Fig. 6-20 SEM image of Nanowire- $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  (A), Nanowire- $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  after squeegee with water (B) and Nanowire- $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{WO}_3$  after squeegee with methanol

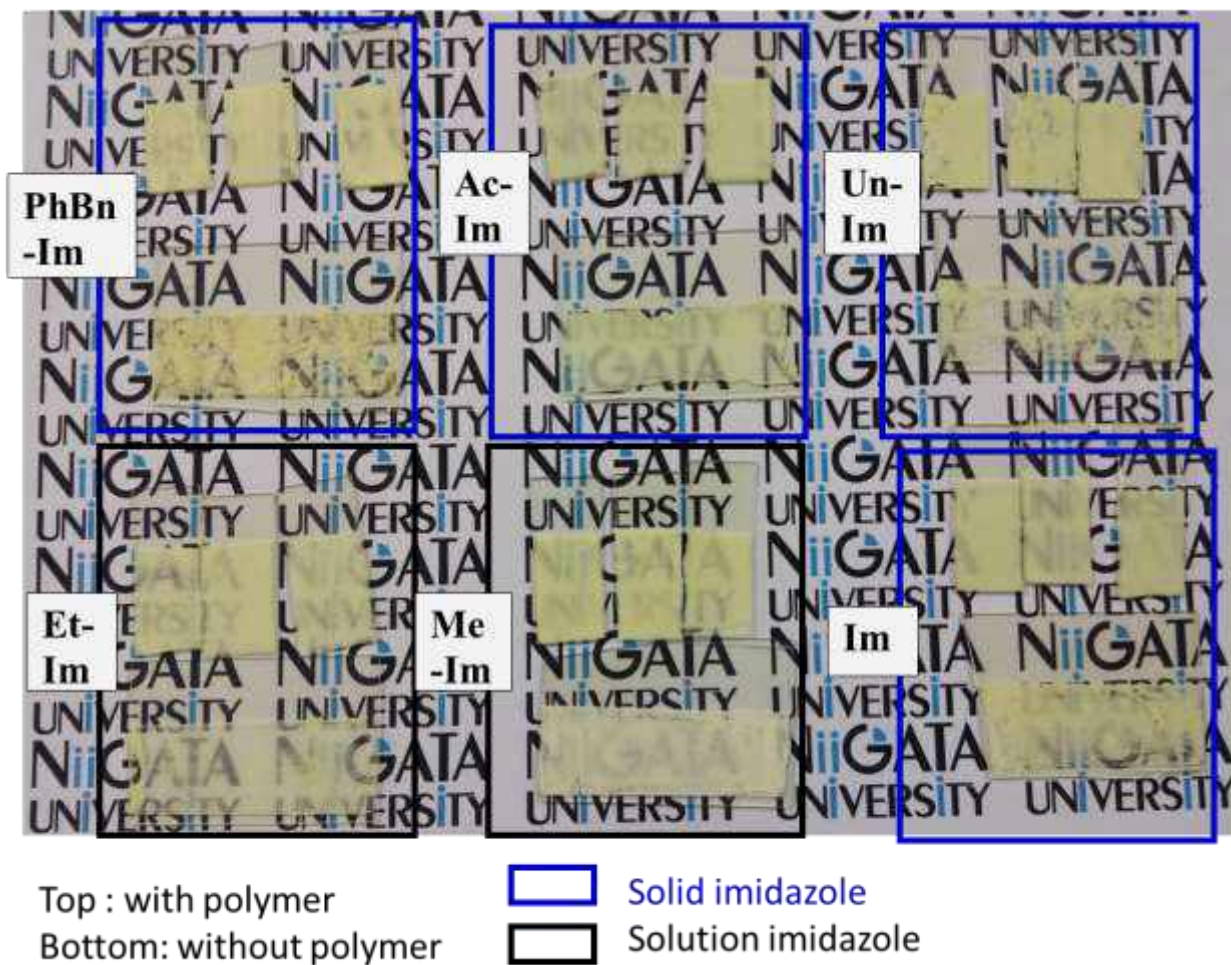


Fig. 6-21 photo images of Hex-WO<sub>3</sub> electrode which prepare with imidazole groups.

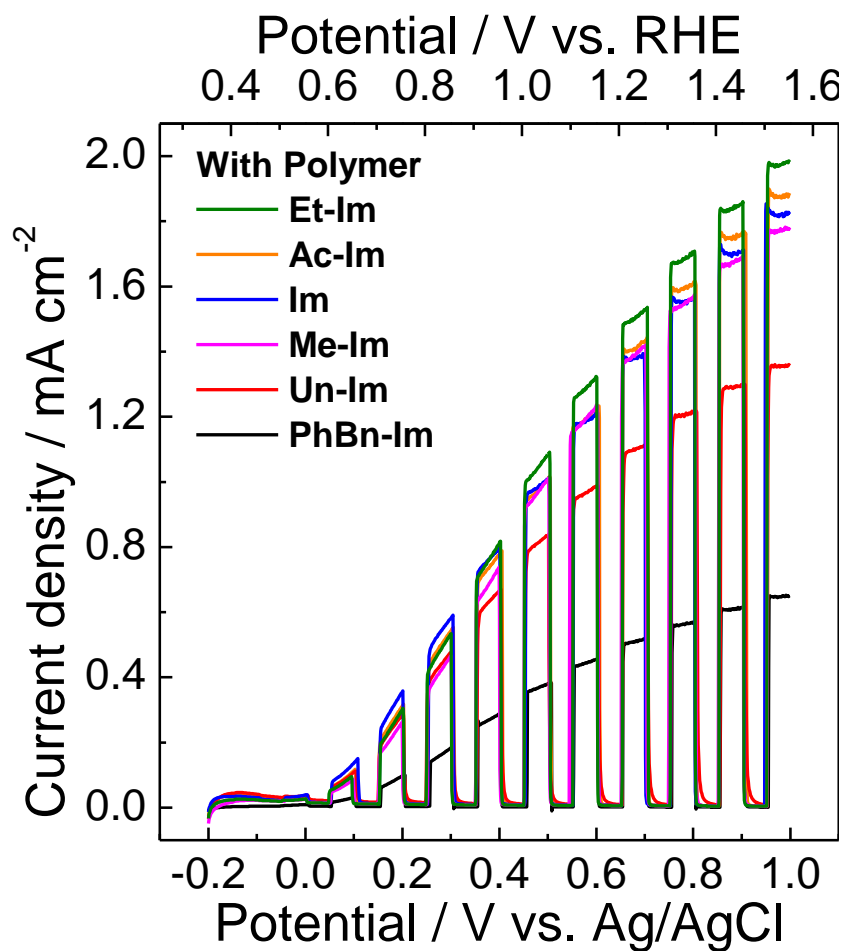


Fig. 6-22 LSVs of Hex-WO<sub>3</sub> electrode which prepare with imidazole groups and polymers.

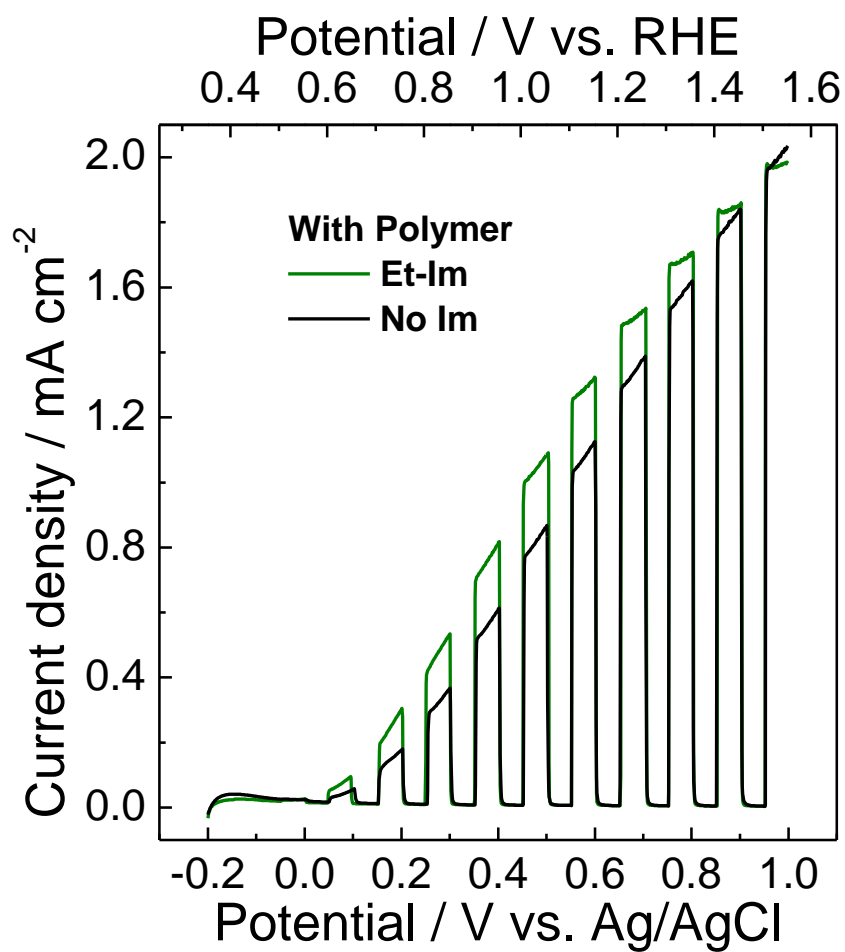


Fig. 6-23 Comparison of Hex-WO<sub>3</sub> prepared with Ethyl imidazole (green) and without imidazole (black).

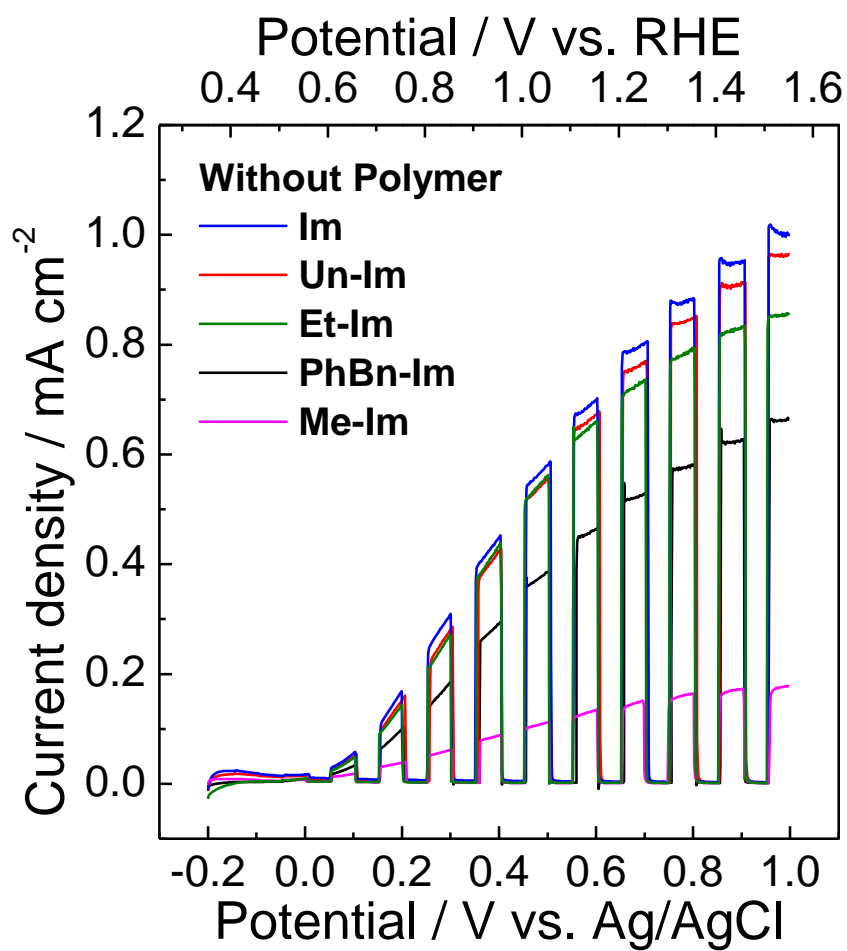


Fig. 6-24 LSVs of Hex-WO<sub>3</sub> prepared with various imidazole groups without polymers.



# 第七章

## 結論

## 第7章 結論

### 7.1 結論

第二章においては均一系にて効果的な水の酸化触媒として働く二核 Ru 錯体  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  を不均一系へ応用することを目的とし、ポピュラーなリンカーとして有名であるカルボン酸リンカーを持つ二核 Ru 錯体  $[\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{3+}$  を合成し、酸化チタン電極上への担持に成功した。水溶液中において  $[\text{Ru}_2(\text{Hcptpy})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  は  $\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})$  と似た挙動を示してしていた。 $\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)$  水溶液を調整し酸化チタン電極を浸漬させたところ、錯体修飾電極の作製に成功した。作製した電極は 0.1M  $\text{KNO}_3$  水溶液 (pH6.6) 中で修飾させた錯体が徐々に溶出してしまおうという欠点があったが、0.1M  $\text{KPF}_6$  中では吸着された錯体の溶出は確認されなかった。0.1M の  $\text{KPF}_6$  を含む 0.1M リン酸バッファー中で CV を測定したところ、 $\text{Ru}_2(\text{Hcptpy})(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  に関わらず酸化還元応答は観測された。さらに、1.6V vs SCE において  $\text{Ru}_2(\text{Hcptpy})(\mu\text{-Cl})/\text{TiO}_2$  の電流密度は blank の ITO/ $\text{TiO}_2$  とほとんど変わらない値を示したが  $\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)/\text{TiO}_2$  は blank の ITO/ $\text{TiO}_2$  の約 36 倍の電流密度を示した。

このことから電極表面上で  $\text{Ru}_2(\text{Hcptpy})(\mu\text{-Cl})$  には水の酸化触媒活性はないが  $\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)$  は  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と同様に水の酸化触媒活性があると考えられる。そこで 1.40 V vs SCE で 3 時間の定電位電解を試みた。錯体飽和吸着電極を用いて電解を行った時、0.1 M  $\text{KPF}_6$  を含む 0.1 M リン酸バッファー中では開始直後に  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  程度の電流密度が得られその後減少し続けた。電解終了時には  $220 \mu\text{A cm}^{-2}$  程度の電流密度が得られた。電解終了時の電流値は blank に比べて 10 倍程度であり、確かに錯体吸着によって、水の酸化に基づく触媒電流が流れていた。同様にして 24 時間電解を行った時、開始直後に 1.2 mA 程度の電流が観測され、その後電流値が減少し続け電解終了時には blank とほぼ等しい電流値を示していた。24h 電解で約 19.5 C の電荷が流れていた。また、目視で気泡の発生を確認できた。

この時電極の色は赤色から緑色へと変化し、その後色が薄れていき 24 時間後にはほぼ色が無かった。電極表面の錯体は水の酸化触媒として効果的に働くが、電解により溶出するか分解すると考えられた。そこでより低電位で 1.2 V vs Ag/AgCl で電解した。この時酸素が検出されたことから、錯体は水の酸化触媒として働くことは明らかである。発生した酸素は 3 時間の電解で 2.6 $\mu$ mol であり酸素発生ファラデー効率は 86%、ターンオーバー数(TON)は 50、24 時間で TON は 1040 であった。

**Ru<sub>2</sub>(cptpy)(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>** は効果的に水の酸化触媒として働いていることが分かった。また報告されている多くの Ru 錯体が Ru(V)-Ru(V)レベルからの水の酸化反応であるのに対して Ru(IV)-Ru(IV)から酸素発生が確認されたことは興味深い結果である。1.2 V vs Ag/AgCl, 3 h の電解でも錯体は 21 %が溶出したが、反応系内にはほぼ 100 %存在しており RuO<sub>2</sub>等の酸化物へ分解などが起きていないことが示唆された。

**Ru<sub>2</sub>(cptpy)(OH)(OH<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>** の酸化還元応答を詳細に調べるために OSWV 測定を用いたプールベダイアグラムの作成および分光電気化学測定を行った。0.75 V vs SCE で Ru(II)-(OH)(HO)-Ru(II)から Ru(III)-(OH)(HO)-Ru(III)へ 2 電子酸化し 1.1 V vs SCE 付近で Ru(III)-(OH)(HO)-Ru(III)から Ru(IV)-(O)(HO)-Ru(IV)へ 2 電子 1 プロトン酸化する。ここで O<sub>2</sub>を放出し H<sub>2</sub>O を取込み Ru(II)-(OH)(HO)-Ru(II)が生成する水の酸化触媒サイクルが回転すると考えられる。

第 3 章では **Ru<sub>2</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>)** の 2 電子酸化種の分子内カップリング O-O 結合生成機構について研究した。中性条件で 2 電子酸化した **Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** は <sup>1</sup>H NMR, UV-vis スペクトル, ESI-MS, elemental analysis により同定した。塩基性条件では 2 電子酸化種として **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>( $\mu$ -OOH)** が存在することを <sup>1</sup>H NMR, UV-vis スペクトル, ESI-MS, elemental analysis とラマンスペクトルから同定した。**Ru<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>** は pH 滴定により **Ru<sup>II</sup><sub>2</sub>( $\mu$ -OOH)** とのプロトン解離平衡が存在し pK<sub>a2</sub>=9.7であることを明らかにした。2 電子酸化種について DFT 計算によりその核構造やスピン多重度、アコあるいは

ヒドロキソ配位子のプロトン配向に注意して最適な構造を推定した。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ はそのプロトン配向のちがいに大きく吸収スペクトルが変化することが示唆された。いずれの構造でもプロトンがアンチリジン骨格の中心にある  $\text{N}(\text{N}_c)$  との水素結合が存在する構造が最も安定でありアンチリジン骨格の  $\text{N}_c$  が錯体の構造の安定化に大きな役割を果たしていることが示唆された。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成する過程の中間体として  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  の存在が推定されこの化学種のスピン密度から実際の構造は  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}$ ,  $\text{O}^{\cdot-}\text{-Ru}^{\text{III}}$  (形式的には  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  と等価) となっていることが計算から得られた。 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}^{\cdot-}$  のラジカルを用いたラジカルカップリング反応により  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成することを示した。また  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  から  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成する過程は三重項状態から一重項状態への項間交差が存在する。通常項間交差にはそれぞれの多重度での基底状態に大きなエネルギー差があると進行が遅い。 $^1\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  と  $^3\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  にはわずか  $3.1\text{ kJ mol}^{-1}$  の小さな差しかないことから項間交差が迅速に進行しうる。このとき  $\text{OOH}$  のプロトンは  $\text{N}_c$  と  $\text{OO}$  との授受がみられ、これが項間交差時のエネルギー差が小さい理由である。このことからアンチリジン骨格の役割が重要であることが分かる。以上から初めて  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$  中心から分子内カップリング  $\text{O-O}$  結合形成を確認した。

第4章では  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  の電気化学的特性について研究した。中性条件では3つの酸化波が  $0.61, 0.70, 1.10\text{ V vs. SCE}$  で観測され、それぞれ  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  から  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  へのマイナー成分の酸化と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  から  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  へのメイン成分の酸化、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  から  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  への酸化であると割り当てた。これまで  $0.70\text{ V}$  の酸化波が  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  への酸化としていたが、 $0.74\text{ V}$  での分光電気化学測定により  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  からの2電子酸化反応であることが確かめられた。塩基性条件での CV は  $0.30, 0.55, 0.70, 1.05\text{ V}$  に酸化波が観測された。 $0.30\text{ V}$  で分光電気化学測定を行うと  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成した。一方  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  生成酸化波が pH 上昇により低電位にシフトしたピークに相当する  $0.58\text{ V}$  で電解すると  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  と同様の

吸収スペクトルが得られ  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  と割り当てた。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  がプロトン解離平衡にあることから  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  と  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  にも平衡が存在しより低電位では  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  が生成し、高電位では  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})$  が生成する反応側へ平衡が傾いていると考えられる。いずれの電位でも 2 電子酸化反応以上の電荷が流れ過酸化水素生成を確認した。0.70, 1.05 V では  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OOH})$ ,  $\text{Ru}^{\text{IV}}_2(\text{O})(\text{OH})$  が生成していると割り当てた。

第 5 章では  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  からの過酸化水素遊離反応の速度論的研究を行った。温度別の  $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$  から  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  への回復反応の速度定数を求め、アイリングの式からこの反応の活性化パラメータを算出した。 $\Delta H^\ddagger$  は、 $T\Delta S^\ddagger = 10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比べて約 10 倍大きな値となっているため、過酸化水素遊離反応はエンタルピー支配であることが示された。 $\Delta H^\ddagger > 0$  なのは  $\text{Ru-OOH}$  の解離に基づく、 $\Delta S^\ddagger < 0$  なのは  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  の会合あるいは溶媒和によると考えられる。過酸化水素の遊離が速度定数を  $k_1 = 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  と遅いのは  $\text{Ru-O}$  の解離の活性化エンタルピーが大きいためであることが明らかになった。

$\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  と過酸化水素の反応により過酸化水素の自然分解よりもはやい速度で  $\text{O}_2$  が発生した。この反応の初期の速度から速度定数を  $k_3 = 3.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  と算出した。この不均化反応が過酸化水素の低収率の理由の一つであることを明らかにした。過酸化水素による  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  の還元反応が存在し見かけの速度定数  $k_2 = 1.95 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  で  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  に回復した。 $k_1$  の約 10 倍の反応速度定数であった。この時の酸素発生量は  $\text{H}_2\text{O}_2$  12  $\mu\text{mol}$  に対して 8.16  $\mu\text{mol}$  であり、64% が不均化反応に使用され  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  の還元で使用されておらずペルオキシ二硫酸が  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOH})$  の生成に 100% 使用されていないことを示唆している。

別の反応がないか検討したところ  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  の単結晶作成時に得られた構造からアンチリジン配位子のフェニル基の付け根が酸化した  $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{tpy})_2(\text{L-OH}, \text{N}_c\text{-H})(\mu\text{-OH})]^{3+}$  が生成している可能性が示された。よって過酸化水素の収率が低いのはこの

L 配位子が酸化された構造が阻害しているためと考えられる。

酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )のナノ構造制御を前駆体の合成温度を  $25\text{ }^\circ\text{C}$  と  $45\text{ }^\circ\text{C}$  で作り分けられることを見出した。ナノワイヤー型(NW)と六角形プレート型(Hex)で触媒活性は Hex- $\text{WO}_3$  の方が 3 倍電流値高く  $1.0\text{ V vs. Ag/AgCl}$  で  $2.0\text{ mA cm}^{-2}$  であった。酢酸緩衝液中で  $1.23\text{ V vs. RHE}$ 、60 分間光照射下で電解すると  $0.8\text{ mA cm}^{-2}$  の安定した電流が流れた。このときの IPCE は  $36\%$  ( $360\text{ nm}$ ) であった。このように高活性な電極であったが、酢酸の酸化が起きており水の酸化反応が起きていなかった。NW- $\text{WO}_3$  と Hex- $\text{WO}_3$  でインピーダンス測定をすると NW- $\text{WO}_3$  では膜内および膜界面の抵抗が大きいことが明らかになった。この原因は不明だが抵抗が大きいことが触媒活性が低い理由だと思われる。

## 7.2 今後の展望

$\text{Ru}_2(\text{cptpy})(\text{OH})(\text{OH}_2)$  はカルボン酸リンカーで酸化チタン電極に担持された。カルボン酸リンカーは中性以上の pH で加水分解により容易に電極表面から分離することが知られている。また、錯体が高酸化状態( $\text{Ru}^{4+}$  or  $5^+$ )になると錯体の電荷が大きくなり溶解性が上昇してしまう。これを改善する方法としてカルボン酸の代わりに長鎖アルキル基を導入する方法やカルボン酸リンカー部位を増やして足場を増やすとともに総電荷を 0 に近づける方法が考えられる。錯体を電極上で電解重合してポリマー化することで不溶性を上げる方法が考えられる。水の酸化過電圧  $\eta_{\text{O}_2} = 530\text{ mV}$  と電極修飾された錯体触媒としては過電圧が高くもないが低くもない。 $\text{Ru}^{\text{IV}}_2$  が活性種として反応することが見いだされたので電子供与性のアンチリジン配位子誘導体を用いることで過電圧を低下させることが期待される。

$\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$  がプロトン解離誘起 O-O 結合形成をすることが見出された。この反応はアンチリジン骨格のアコヒドロキソ錯体ならば概ね起きると考えられる。この  $\text{p}K_a$

が 9.7 と塩基性条件でなければ反応が進行しない。置換基を導入することでこの  $pK_a$  を低下させて中性でプロトン解離誘起 O-O 結合形成ができるようになればカルボン酸リンカーによる電極担持が可能になる。 $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$  は過酸化水素の不均化触媒でありこれを溶液から分離することができれば収率の改善が期待される。またアンチリジン骨格のフェニル基の付け根をあらかじめ酸化した錯体による過酸化水素生成反応も可能性がある。

Hex- $\text{WO}_3$  は触媒活性が高いが長時間電解の安定性がなかった。より適切な担持方法の検討することで長時間電解しても剥離しない安定な水の酸化光電気触媒となることが期待される。適切な水の酸化触媒を担持することでより触媒活性の向上が見込まれる。また、形状の違いのどのような点が抵抗値の減少に寄与しているのかは本研究では明らかになっていない。比表面積を BET で解析することで原因を探求する必要がある。

# 付録



# 付録

## 業績リスト

1. Yuki Tanahashi, Sho Nagai, Yuta Tsubonouchi, Masanari Hirahara, Taisei Sato, Eman A. Mohamed, Zaki N. Zahran, Kenji Saito, Tatsuto Yui, and Masayuki Yagi  
Efficient Electrocatalytic Water Oxidation by a Dinuclear Ruthenium(II) Complex with Vicinal Aquo and Hydroxo Groups Adsorbed of a TiO<sub>2</sub> Electrode  
*ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 12172–12184. doi.org/10.1021/acsaem.0c02242
2. Yuki Tanahashi, Shunsuke Watabe, Eman A. Mohamed, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Masanari Hirahara, and Masayuki Yagi  
Photoisomerization of Polypyridyl Ruthenium(II) Aquo Complexes  
*Photoisomerization Causes, Behavior and Effects pp. 49-78*: Nova Science Publishers
3. Chandra, Debraj; Li, Dong; Sato, Tetsuya; Tanahashi, Yuki; Togashi, Takanari, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara Masato Kurihara, Eman A. Mohamed, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Kenji Saito, Tatsuto Yui, and Masayuki Yagi  
Characterization and Mechanism of Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation on an in Situ N<sub>2</sub>-Intercalated WO<sub>3</sub> Nanorod Photoanode  
*ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 21, 17896–17906. doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04467
4. Tsubonouchi, Yuta; Tanahashi, Yuki; Eo, Tatsuya; Honta, Junichiro; Sato, Taisei; Mohamed, Eman A.; Zahran, Zaki N.; Saito, Kenji; Yui, Tatsuto; Yagiz, Masayuki  
High potential-applied catalyst behavior of a mononuclear ruthenium(ii) complex on a mesoporous ITO electrode for water oxidation  
*J. Electrochem. Soc.*, **2020**, 167, 16 166515 – 166515. doi.org/10.1149/1945-7111/abd3ba
5. Shunsuke Watabe, Yuki Tanahashi, Masanari Hirahara, Hirosato Yamazaki, Kosuke Takahashi, Eman A. Mohamed, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Kenji Saito, Tatsuto Yui, and Masayuki Yagi  
Critical Hammett Electron-Donating Ability of Substituent Groups for Efficient Water Oxidation Catalysis by Mononuclear Ruthenium Aquo Complexes  
*Inorg. Chem.* **2019**, 58, 19, 12716–12723. doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01623

6. Chandra, Debraj; Sato, Tetsuya; Tanahashi, Yuki; Takeuchi, Ryouchi; Yagi, Masayuki  
Facile fabrication and nanostructure control of mesoporous iridium oxide films for efficient electrocatalytic water oxidation  
*Energy*. 2019, 173, 15, 278-289. doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.072
7. Sato, Tetsuya, Tanaka, Ko; Tanahashi, Yuki; Yagi, Masayuki  
人工光合成のための水の酸化アノードの開発の研究  
平成 31 年 9 月発行 ケミカルエンジニアリング Vol. 63, no. 9, pp 643-654
- <国際会議>  
Catalyst, chemical engineering and technology. Sep. 13-15, 2018. Rome, Italy.  
Poster presentations 1800-0183 Title: Catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production *via* water oxidation by a dinuclear ruthenium complex

## 謝辞

本研究において多大な御指導、御鞭撻を頂きました新潟大学工学部八木政行教授、並びに由井樹人准教授、齊藤健二准教授、Zaki N. Zahran 特任准教授、坪ノ内特任助教、Eman A. Mohamed 特任助教に心から感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

博士論文発表から博士論文作成に至るまで実質的な御指導、御助言ならびに、研究生生活をともにお付き合い頂いた猪俣友貴氏、江尾達矢氏、齋藤翔太氏、佐藤貴大氏、高橋大生氏、田中愛結氏、田中雄大氏、富樫晋太郎氏、阿部晃之氏、池田隼人氏、勝木友洋氏、小松史寛氏、樋田熙氏、頓所美咲氏、早坂太智氏、吉田万葉氏、關根峻平氏、榮治雅弘氏、君島克長氏、徐書雅氏、高橋克暢氏、関根悠太氏、井越翔太氏、中基優希氏、堀珠緒氏、高橋凌雅氏、高橋悠真氏、川崎瑛大氏、増谷芽生氏、Zuhaimi Hayana 氏および八木研究室卒業生の方々に厚く御礼申し上げます。

末筆になりましたが、9年間の大学生活における数々の御指導を頂きました諸先生方、諸先輩方に心より御礼申し上げます。

令和 3 年 2 月  
棚橋 祐樹