

ポリピリジル配位子を有するルテニウム錯体の  
核構造制御および水の酸化触媒活性に及ぼす  
配位子効果に関する研究

氏名 渡部俊介

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期過程

材料生産システム専攻

## 第 1 章 序論

ポリピリジル配位子を有するルテニウム錯体は幅広い pH 領域で安定であり、酸化還元特性を有することから様々な触媒やデバイスへの応用が期待されており、強い酸化力を利用した水の酸化触媒が盛んに研究されている。水の酸化触媒反応ではルテニウム錯体の空いているサイトに  $\text{OH}_2$  が配位したアコ錯体が活性種となり、そこから高酸化状態へ酸化されることで酸素発生反応が進行していく。この反応を効率的に行うためには、クロロ配位子など他のイオンが配位せずアコ化を十分に進行させる必要がある。

触媒活性の向上させるためにはポリピリジル配位子のデザインを変化させることも効果的である。非対称なポリピリジル配位子を有するルテニウム単核錯体は proximal, distal 構造異性体を有することができ、それぞれが異なる特性を示す。P-, d-[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 錯体は酸素発生速度を比較すると proximal 体は  $0.48 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  なのに対して distal 体では  $3.83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  と 8 倍も差があり、対称な配位子を有する [Ru(tpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の  $3.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  よりも高くなることを報告している。

アンチリジン骨格キレート配位子 L を有する二核ルテニウム錯体 [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(μ-OH)]<sup>3+</sup> は Ru<sup>II</sup>-(μ-OH)-Ru<sup>II</sup> という報告例のほとんどない特異的な構造をとり、そこへさらに OH<sub>2</sub> 配位子が挿入された [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(OH<sub>2</sub>)(OH)]<sup>3+</sup> は高い水の酸化触媒活性を示し、クロロ架橋錯体 [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L(μ-Cl)]<sup>3+</sup> はほとんど活性を示さないことを報告している。

これらのようにポリピリジル骨格配位子の種類を変化させたりルテニウム中心の核構造を制御することで触媒活性などに大きく影響がでることが明らかになっている。本研究では様々な手法を用いて触媒活性および核構造制御への配位子効果を検討した。

2 章では [Ru(Rtpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 錯体の Rtpy に様々な置換基を導入することで水の酸化触媒活性が異なり、置換基の電子供与性と酸素発生速度の関係について考察を行った。

3 章では様々な単核ルテニウムクロロ錯体を基に Ru-Cl 結合長とアコ化速度の関係につ

## 第 1 章

いて考察した。4 章ではジアザアントラセン骨格配位子 dpda を有する単核錯体の特性評価を行った。5 章では dpda を有する二核ルテニウム錯体の特性評価を行った。6, 7 章では dpda を有する二核ルテニウム錯体の無機アニオンとの配位子交換反応について考察した。8 章では dpda を有する二核ルテニウム錯体の酸化還元特性を評価した。

## 参考文献

- (1) Hirosato Yamazaki, Tomoya Hakamata, Manabu Komi, and Masayuki Yagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8846–8849
- (2) Masayuki Yagi, et al, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7627-7635

## 第 2 章 単核ルテニウム錯体の水の酸化触媒反応におけるターピリジン配位子の置換基効果

### 錯体の合成、キャラクタリゼーション

#### 1. $[\text{Ru}(\text{PrOtpy})(\text{bpy})\text{OH}_2](\text{NO}_3)_2$ ( $[\text{1PrO}](\text{NO}_3)_2$ )

##### $[\text{Ru}(\text{PrOtpy})\text{Cl}_3]$ .

PrOtpy 100 mg (0.34 mmol) と  $\text{RuCl}_3$  93 mg (0.45 mmol) を脱水エタノールに加えて 3 時間 reflux を行った。室温まで冷ました後、沈殿物をろ過で回収し脱水エタノール、エーテルで洗浄した。室温下で真空乾燥し  $[\text{Ru}(\text{PrOtpy})\text{Cl}_3]$  を 169 mg、収率 98% で得た。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in DMSO, 400 (5.9).

##### $[\text{Ru}(\text{PrOtpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ .

$[\text{Ru}(\text{PrOtpy})\text{Cl}_3]$  90 mg (0.18 mmol) と 2,2'-bipyridine (bpy) 28 mg (0.18 mmol) をエタノール : 水 = 3 : 1 の溶媒 16 ml へ加え、そこへ LiCl 8 mg (0.19 mmol) と還元剤としてトリエチルアミン 40  $\mu\text{l}$  を加えて 4 時間 reflux を行った。反応後の溶液を熱いうちにろ過し、ろ液を 4 ml まで濃縮した。冷蔵庫で 24 時間冷却することで沈殿が得られ、ろ過した後の沈殿物を冷たい塩酸(3M)、アセトン、脱水エタノールの順で洗浄し室温下で真空乾燥した。 $[\text{Ru}(\text{PrOtpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$  を 92 mg、収率 83% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 241 (28.0), 274 (29.9), 284 (29.2), 293 (33.7), 310 (24.0), 349 (6.4), 501 (10.5).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  10.16 (d,  $J = 5.6 \text{ Hz}$ , 1H), 8.72 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 8.54 – 8.42 (m, 3H), 8.30 – 8.20 (m, 3H), 7.96 – 7.84 (m, 3H), 7.68 (d,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , 3H), 7.44 (d,  $J = 5.8 \text{ Hz}$ , 1H), 7.27 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H), 7.04 (d,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H), 4.40 (t,  $J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H), 2.04–1.93 (m, 2H), 1.21–1.13 (t,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H). Anal. calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{ORu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : C, 48.63; H, 4.81; N, 10.13; Found: C, 48.48; H, 4.69; N, 10.22.

##### $[\text{Ru}(\text{PrOtpy})(\text{bpy})\text{OH}_2](\text{NO}_3)_2$ ( $[\text{1PrO}](\text{NO}_3)_2$ ).

$[\text{Ru}(\text{PrOtpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$  を 50 mg (80.7  $\mu\text{mol}$ ) と  $\text{AgNO}_3$  27.4 mg (0.161 mmol) をアセトン : 水 = 3 : 1 の溶媒 5.5 ml に溶解させ 1 時間 reflux した。生じた  $\text{AgCl}$  の沈殿をろ過で取り除き、ろ

液を 1.5ml まで脳 h すくした後、冷蔵庫で冷却した。生じた暗赤色の沈殿をろ過で回収し冷水で洗浄し 60°C で真空乾燥した。得られた **[1PrO](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** は熱したエタノール水混合溶媒で再結晶することで精製した。**[1PrO](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** を収率 61% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in H<sub>2</sub>O, 241 (32.8), 273 (33.7), 289 (39.5), 306 (31.1), 350 (59.0), 480 (11.3). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  9.34 (d,  $J = 5.2 \text{ Hz}$ , 1H), 8.47 (d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H), 8.23 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H), 8.12 (d,  $J = 13.0 \text{ Hz}$ , 2H), 8.02 (s, 2H), 7.79 (d,  $J = 10.0 \text{ Hz}$ , 3H), 7.63 (d,  $J = 4.9 \text{ Hz}$ , 2H), 7.53-7.45 (m, 1H), 7.27-7.23 (m, 1H), 7.15-7.08 (m, 2H), 6.78 (d,  $J = 11.3 \text{ Hz}$ , 1H), 4.29 (t,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H), 1.83 (m, 6.8 Hz, 2H), 0.98 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 3H). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub>Ru: C, 48.69; H, 3.94; N, 14.20; Found: C, 48.47; H, 3.79; N, 14.19.

## 2. **[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)(bpy)OH<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ([1Me<sub>2</sub>N](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)**

*[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)Cl<sub>3</sub>]*.

**[Ru(PrOtpy)Cl<sub>3</sub>]** 合成と同じ方法で Me<sub>2</sub>Ntpy を用いて合成を行った。**[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)Cl<sub>3</sub>]** を収率 91% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in DMSO, 401 (7.8), 616 (3.0)

*[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)(bpy)Cl]Cl*.

**[Ru(PrOtpy)(bpy)Cl]Cl** 合成と同じ方法で **[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)Cl<sub>3</sub>]** を用いて合成を行った。**[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)(bpy)Cl]Cl** を収率 86% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in CH<sub>3</sub>OH, 214 (22.0), 238 (20.5), 283 (35.4), 294 (39.5), 340 (8.4), 370 (5.9), 510 (10.5). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  10.15 (d,  $J = 4.9 \text{ Hz}$ , 1H), 8.68 (d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H), 8.46 (d,  $J = 27.9, 8.0 \text{ Hz}$ , 3H), 8.21 (d,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H), 7.93-7.89 (s, 3H), 7.83 (t,  $J = 7.9, 1.5 \text{ Hz}$ , 2H), 7.71-7.60 (m, 3H), 7.48 (d,  $J = 5.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.22-7.17 (m, 2H), 7.04 (m, 1H), 3.39 (s, 6H). Anal. calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Ru · 4H<sub>2</sub>O: C, 47.93; H, 4.77; N, 12.42; Found: C, 48.09; H, 4.97; N, 12.61.

*[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)(bpy)OH<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ([1Me<sub>2</sub>N](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).*

**[1PrO](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** 合成と同じ方法で **[Ru(Me<sub>2</sub>Ntpy)(bpy)Cl]Cl** を用いて合成を行った。

[**1Me<sub>2</sub>N**](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を収率 85% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in H<sub>2</sub>O, 217 (17.7), 238 (21.0), 255 (16.6), 271 (27.2), 280 (35.1), 290 (39.1), 350 (7.4), 489 (11.7). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  9.31 (d,  $J = 5.5 \text{ Hz}$ , 1H), 8.43 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 8.21-8.03 (m, 4H), 7.84-7.40 (m, 8H), 7.31 (d, 1H), 7.04 (t,  $J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H), 6.78 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 1H), 3.18 (s, 6H). Anal. calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Ru · 2.5H<sub>2</sub>O: C, 45.00; H, 4.34; N, 15.55; Found: C, 44.64; H, 4.13; N, 15.91.

### 3. [Ru(OHtpy)(bpy)OH<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**[1OH]**(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

[Ru(OHtpy)Cl<sub>3</sub>].

[Ru(PrOtpy)Cl<sub>3</sub>] 合成と同じ方法で OHtpy を用いて合成を行った。[Ru(OHtpy)Cl<sub>3</sub>] を収率 94% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in DMSO, 399 (7.6), 470 (4.2), 621 (1.4).

[Ru(OHtpy)(bpy)Cl]Cl.

[Ru(PrOtpy)(bpy)Cl]Cl 合成と同じ方法で [Ru(OHtpy)Cl<sub>3</sub>] を用いて合成を行った。[Ru(OHtpy)(bpy)Cl]Cl を収率 68% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in CH<sub>3</sub>OH, 240 (28.9), 274 (31.5), 283 (33.6), 293 (38.6), 308 (23.7), 353 (6.9), 504 (11.3). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  10.20 (d,  $J = 4.9 \text{ Hz}$ , 1H), 8.76 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 8.50 (d,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H), 8.42 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H), 8.32-8.24 (m, 1H), 8.10 (s, 2H), 8.02-7.89 (m, 3H), 7.78-7.68 (m, 3H), 7.53 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.36-7.26 (m, 2H), 7.16-7.05 (m, 1H). Anal. calcd. for C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>ORu: C, 52.00; H, 3.32; N, 12.13; Found: C, 52.18; H, 3.43; N, 12.31.

[Ru(OHtpy)(bpy)OH<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**[1OH]**(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

[**1PrO**](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 合成と同じ方法で [Ru(OHtpy)(bpy)Cl]Cl を用いて合成を行った。

[**1OH**](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を収率 70% で得られた。UV-vis:  $\lambda / \text{nm}$  ( $\epsilon / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) in H<sub>2</sub>O, 239 (32.5), 255 (25.0), 271 (33.6), 280 (38.4), 290 (44.0), 305 (28.8), 350 (6.5), 485 (11.6). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  9.31 (d,  $J = 5.2 \text{ Hz}$ , 1H), 8.44 (d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H), 8.19-8.05 (m, 4H), 7.87 (s, 2H), 7.81-7.70 (m, 3H), 7.59 (d,  $J = 5.3 \text{ Hz}$ , 2H), 7.51-7.42 (m, 1H), 7.27 (d,  $J = 5.2 \text{ Hz}$ , 1H),

7.11-7.04 (m, 2H), 6.77 (t,  $J = 6.5$  Hz, 1H). Anal. calcd. for  $C_{25}H_{21}N_7O_8Ru$ : C, 46.30; H, 3.26; N, 15.12; Found: C, 46.48; H, 3.34; N, 15.26.

### 単結晶 X 線構造解析

電子吸引性置換基を有する **1Cl** と電子供与性置換基を有する **1MeO** の X 線構造解析を行った。Fig.1 に ORTEP 図を示す。代表的な結合についてまとめたものが Table1 である。**1Cl** や **1MeO** において Tpy の中心に当たる Ru-N2 が他の Ru-N1 や Ru-N3 に比べて短くなっている。これは **1H** と同じ傾向となっている。しかし、Ru-N2 と Ru-N1, Ru-N3 の結合長の差は置換基有りの錯体 **1Cl** (0.095), **1EtO** (0.103), **1MeO** (0.106) に比べて、置換基無しの **1H** (0.116) が長くなっている。Tpy と同一平面上にある Ru-N4 は軸位の Ru-N5 より長くなっている。Ru-N4 と Ru-N5 の差は **1Cl** (0.035) が一番小さく、**1H** (0.060 Å), **1EtO** (0.063 Å), **1MeO** (0.057 Å) となっている。これより他の錯体に比べ **1Cl** の bpy は歪みが少ないと思われる。Ru-O については **1Cl** (2.134(3) Å), **1EtO** (2.135(3) Å), **1MeO** (2.139(4) Å) に比べて **1H** (2.146(3) Å) がわずかに長くなっている。**1R** は幾何学的構造を含んでいるが、電子供与性にはそれほど影響を与えてない。

### 分光化学特性

水中における **1R** の UV-vis 吸収スペクトルは MLCT 遷移が 480 nm 付近、LC 遷移が 350 nm 付近に現れる。これは既報の単核ルテニウム錯体と同様の傾向である。MLCT バンドの極大吸収波長は **1Cl**, **1H**, **1Me** は変わらないが、そこからさらに電子吸引力が強くなるほど長波長シフトしていく。モル吸光係数はほとんど変化がない。この長波長シフトが起こるのは電子供与力が強くなるほどルテニウム中心の d 軌道の準位があがるためである。

### プロトン解離反応

pH を変化させていくと等吸収点を持ちながら 480 nm の吸収が減少していった。pH を戻すことでスペクトルも可逆的に変化した。これはアコ錯体のプロトンが解離したヒドロキソ錯体が生成

していると示された。吸収スペクトル変化から酸解離係数  $pK_a$  を求めた。電子供与力が高くなるほど  $pK_a$  値も大きくなった。これは  $pK_a$  値と Ru-O 結合に関係があると思われる。

## 電気化学特性

**1Cl** と **1PrO** のサイクリックボルタンメトリー(CV)を掃引範囲 0.2 – 1.2 V vs SCE で様々な pH 条件で測定した。各 pH における酸化還元波の半波をプロットしプールベダイアグラムを作成した。プールベダイアグラムより pH 2 ~ 10 では pH 依存性が見られ 54 ~ 57 mV / pH の傾きとなっている。これより 1 電子 1 プロトン反応が 2 段階起きて  $Ru^{II}\text{-OH}_2 / Ru^{III}\text{-OH}$ ,  $Ru^{III}\text{-OH} / Ru^{IV}\text{=O}$  と変化していることを示している。**1Cl**(pH = 10 ~ 11) および **1PrO**(pH = 10 ~ 12) では 1 電子反応  $Ru^{II}\text{-OH} / Ru^{III}\text{-OH}$ , 続いて 1 電子 1 プロトン反応  $Ru^{III}\text{-OH} / Ru^{IV}\text{=O}$  の 2 段階の反応が起きている。さらに高い pH 領域では 2 電子 1 プロトン反応  $Ru^{II}\text{-OH} / Ru^{IV}\text{=O}$  が起きている。pH 2 以下の領域では 1 電子反応  $Ru^{II}\text{-OH}_2 / Ru^{III}\text{-OH}_2$  続いて 1 電子 2 プロトン反応  $Ru^{III}\text{-OH}_2 / Ru^{IV}\text{=O}$  が起きている。他の置換基を有するどの錯体 **1R** でも同様の結果が得られている。**1Cl** と **1PrO** に 1.2 V 以上の高い電位をかけると  $Ru^{IV}\text{=O} / Ru^V\text{=O}$  の酸化波が見られ、水の酸化に基づく触媒電流が見られ、**1H** や **1EtO** と似た様子を示す。しかし **1OH** や **1Me<sub>2</sub>N** では  $Ru^{IV}\text{=O} / Ru^V\text{=O}$  の酸化波が見えにくく触媒電流値も低くなっている。各錯体の pH 4 における酸化還元電位をまとめたのが Table となる。 $Ru^{III}\text{-OH} / Ru^{IV}\text{=O}$  の電位は電子供与力によらず同程度だが、電子供与力が高くなるほど全体的な酸化還元電位は低くなっている。これは電子供与力が高くなるほどルテニウム中心の d 軌道が不安定化されるためだと考えられる。

## 水の酸化触媒

**1R** の水の酸化触媒活性を評価するため  $Ce^{IV}$  酸化剤をもちいて化学的水の酸化実験を行った。**1R** 水溶液に  $Ce^{IV}$  酸化剤を加えて酸素を発生させると、酸素発生量は時間に比例して増加するが数時間後には頭打ちする。反応初期 30 分の傾きから酸素発生速度( $v_{O_2} / \text{mol s}^{-1}$ )を算出し **1R** の錯体量でプロットしたものが Fig 4 である。 $v_{O_2}$  は錯体量に比例して増加することから **1R** は単分子



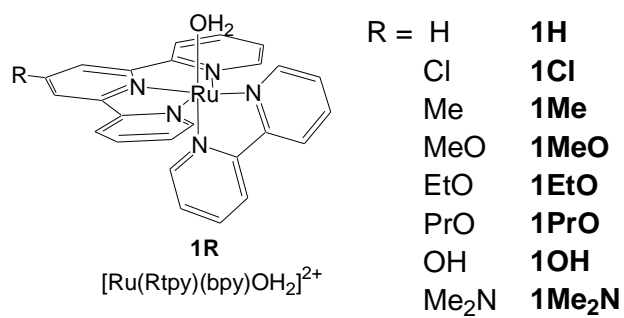
で反応していると示され、既報の単核ルテニウム(II)錯体と同様の結果である。TOF( $k_{O_2}$ )は Rtpy 配位子に依存し差は最大 880 倍となっている。 $k_{O_2}$ を Rtpy の置換基のハメット指数  $\sigma_p$  でプロットしたものが Fig. 5A である。水の酸化実験の条件下 ( $pH = 1$ )では **Me<sub>2</sub>NH** はプロトン付加し **Me<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>**となる。プロトン付加した際の  $\sigma$  はアミノ基では 0.6, トリメチル基では 0.82 なので **Me<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>**の  $\sigma_p$  は中間をとって 0.71 と仮定した。 $\sigma_p$  が -0.17 (Me) ~ 0.23 (Cl)のときは  $k_{O_2}$  の値は  $3.4 \sim 6.1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  で安定しているが、 $\sigma_p = -0.24$  (EtO)のとき  $k_{O_2}$  は劇的に増加し  $4.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  と最大値をとった。その後  $\sigma_p$  が -0.37 (OH)まで強くなっても  $k_{O_2}$  は減少していった。このことより  $\sigma_p$  は -0.27 ~ -0.24 付近に臨界点を持ち高い  $k_{O_2}$  の値をとることを示している。**1OH** と **1Me<sub>2</sub>N** の低い  $k_{O_2}$  の値は **Ru<sup>IV</sup>=O** を取りづらいためだと考えられる。近年の報告より **1OH** と **1Me<sub>2</sub>N** は水の酸化が完了する前に配位子が酸化されることで分解してしまうことが原因である可能性が高い。

一方で  $k_{O_2}$  の値を **Ru<sup>IV</sup>=O/Ru<sup>V</sup>=O** の酸化還元電位でプロットしたものが Fig. 5B である。酸化還元電位が低くなるほど  $k_{O_2}$  の値は高くなっている。このことより水の酸化反応において **Ru<sup>IV</sup>=O** を生成する電位が極めて重要であることが示された。**1R** の水の酸化メカニズムは scheme に示され、水の求核攻撃による機構となっている。プールベダイアグラムより **1R** はセリウム酸化剤( $pH = 1$ )によって **Ru<sup>II</sup>-OH<sub>2</sub>** から **Ru<sup>III</sup>-OH<sub>2</sub>** へ 1 電子酸化され続いて **Ru<sup>III</sup>-OH<sub>2</sub>** から **Ru<sup>IV</sup>=O** へと 1 電子 2 プロトン酸化される。**Ru<sup>IV</sup>=O** はさらに **Ru<sup>V</sup>=O** へ酸化され、水の求核攻撃によって O-O 結合を形成し **Ru<sup>III</sup>-OOH** 中間体となる。この中間体が酸化され **Ru<sup>IV</sup>-OO<sup>•</sup>** となり **O<sub>2</sub>** を放出し新たに水が配位することで元の **Ru<sup>II</sup>-OH<sub>2</sub>** が再生する。**Ru<sup>IV</sup>=O/Ru<sup>V</sup>=O** の酸化還元電位(1.45 ~ 1.61 V vs SCE)と **Ce<sup>III/IV</sup>** の標準電位( $E^\circ = 1.47 \text{ V vs SCE}$  (1.71 V vs NHE))が近いこと **Ce<sup>IV</sup>** による **Ru<sup>IV</sup>=O** から **Ru<sup>V</sup>=O** への酸化は酸化還元平衡を伴う可能性がある。これは **Ce<sup>IV</sup>** 濃度を高くすることで  $v_{O_2}$  が頭打ちする様子から説明される。**Ru<sup>IV</sup>=O/Ru<sup>V</sup>=O** の酸化還元電位が低くなるほど  $k_{O_2}$  の値が高くなるのは **Ru<sup>V</sup>=O** へ平衡が傾き割合が増加するためであると説明できる。今回の場合では **Ce<sup>IV</sup>** による **Ru<sup>IV</sup>=O** から **Ru<sup>V</sup>=O** への酸化速度は水の求核攻撃速度に匹敵するため律速段階となる。水の求核攻撃速度は単独では律速段階とはならない。**Ru<sup>IV</sup>=O/Ru<sup>V</sup>=O** の酸化還元電

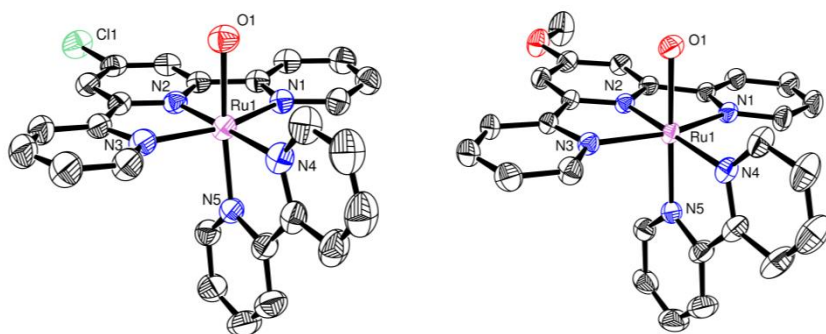
位が高い **1H**, **1Cl**, **1Me** では低い酸化還元電位の **1MeO**, **1PrO**, **1EtO** よりも  $k_{O_2}$  は高くなること  
 がよくある。それは  $Ru^{IV}=O$  のオキソは強い求電子性によって水の求核攻撃が促進されるため  
 ある。しかし実際の **1H**, **1Cl**, **1Me** の  $k_{O_2}$  は **1MeO**, **1PrO**, **1EtO** よりも低くなっている。これは  
 律速段階を伴うため  $Ru^{IV}=O$  から  $Ru^V=O$  への酸化が遅いためであると説明できる。

## 結言

**Rtpy** の 4'-位に様々な置換基を有する錯体 **1R** の合成、キャラクタリゼーションを行った。これよ  
 り水溶液中での水の酸化触媒活性における置換基の電子吸引力の影響について調査した。 $k_{O_2}$  の値  
 は **Rtpy** の置換基に依存して異なり、 $0.05 \times 10^{-2}$  から  $44 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  まで最大 880 倍の差があった。  
 さらに置換基の電子吸引力は触媒活性に対し臨界点を持ち、ハメット指数  $\sigma_p$  が  $-0.27 \sim -0.24$  の  
 狭い範囲において高い触媒活性を示した。このことは高活性な WOCs を見出すのは非常に困難で  
 あることを示している。加えてこれらの結果は錯体の構造やハメット数に基づく配位子の修飾な  
 どの重要な情報をもたらした。別の見方をすると  $Ru^{IV}=O/Ru^V=O$  の酸化還元電位が低くなるほど  
 $k_{O_2}$  の値は高くなる。つまり水の酸化触媒において  $Ru^V=O$  が生成する電位が非常に重要であるこ  
 とを示している。高効率な水の酸化触媒を開発するにあたり、 $Ru^{IV}=O/Ru^V=O$  の酸化還元電位を  
 低くすることが効果的だと考えられる。しかし構造を制御した場合、 $Ru^{IV}=O/Ru^V=O$  の酸化還元  
 電位を低くすることで  $Ru^V=O$  のオキソの求電子性も下げることができるが、それにより  
 $Ru^{III}\cdot OOH$  中間体の O-O 結合を形成する際の  $Ru^V=O$  への水の求核攻撃を抑制する可能性がある。  
 この  $Ru^{IV}=O/Ru^V=O$  の酸化還元電位のジレンマを更なる研究により解消することが期待される。  
 O-O 結合形成を抑制せず  $Ru^{IV}=O/Ru^V=O$  の酸化還元電位を低くできる  $Ru^V=O$  (または  $Ru^{IV}\cdot O\cdot$ )  
 のラジカルカップリングメカニズムと比較することで、高効率な水の酸化触媒を開発する際の酸  
 化還元電位のジレンマを解消できる。



**Scheme 1.** Chemical structures of [Ru(Rtpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**1R**) complexes.



**Figure 1.** ORTEP plots of the cations of **1Cl** (top) and **1MeO** (bottom) with 30% of thermal ellipsoids.

**Table 1.** X-ray crystallographic data of **1Cl** and **1MeO**.

Compound	[ <b>1Cl</b> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1.25H <sub>2</sub> O	[ <b>1MeO</b> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O
empirical formula	RuClO <sub>8.25</sub> N <sub>7</sub> C <sub>25</sub> H <sub>22.5</sub>	RuO <sub>11</sub> N <sub>7</sub> C <sub>26</sub> H <sub>29</sub>
fw	689.52	716.63
radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
crystal symmetry	monoclinic	Triclinic
space group	<i>C2/c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	11.0617(1)	14.7689(3)
<i>b</i> , Å	37.8867(3)	15.4241(4)
<i>c</i> , Å	27.3099(3)	16.2379(5)
$\alpha$ , deg	90	67.9563(4)
$\beta$ , deg	89.5537(1)	68.924(1)
$\gamma$ , deg	90	68.827(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	11445.0(2)	3087.8(1)
<i>Z</i>	16	4
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.702	0.576
<i>T</i> , K	296	296
<i>d</i> <sub>cal</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.601	1.528
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.878, 0.924	0.912, 0.969
<i>N</i> <sub>ref</sub>	12771	12926
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.574	0.0648
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1442	0.1475
GOF	1.206	1.238

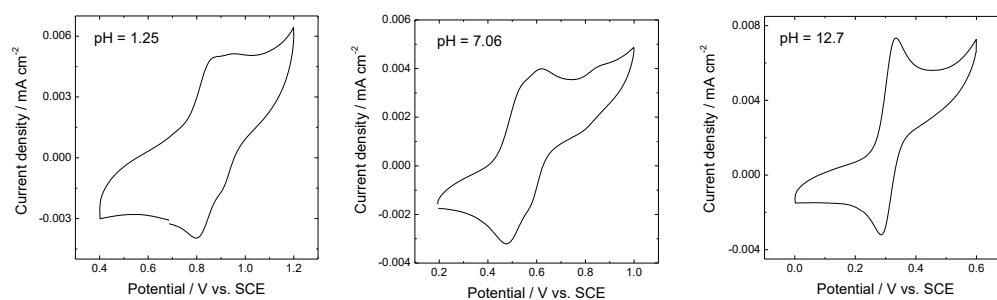
**Table 2.** Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] of **1R** complexes.

Complexes	Ru1-N1	Ru1-N2	Ru1-N3	Ru1-N4	Ru1-N5	Ru1-O1
<b>1Cl</b>	2.063(3)	1.971(3)	2.069(3)	2.061(3)	2.026(3)	2.134(3)
<b>1H</b>	2.083(4)	1.957(4)	2.063(4)	2.069(4)	2.009(4)	2.146(3)
<b>1EtO</b>	2.075(3)	1.974(3)	2.078(3)	2.082(3)	2.019(3)	2.135(3)
<b>1MeO</b>	2.074(3)	1.975(3)	2.087(4)	2.068(4)	2.011(4)	2.139(4)

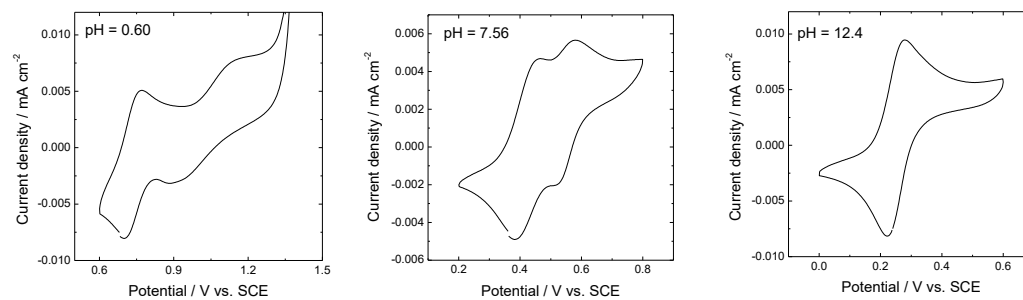
**Table 3.** Summary of physicochemical properties of **1R** complexes

Complexes	$\sigma_p$	UV-visible absorption properties		Redox properties			$pK_a$	$k_{O_2}$ ( $10^2 \text{ s}^{-1}$ )
		MLCT band $\lambda_{max}$ (nm)	$\varepsilon$ ( $10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Ru}^{II}\text{-OH}_2 / \text{Ru}^{III}\text{-OH}$	$\text{Ru}^{III}\text{-OH} / \text{Ru}^{IV}\text{=O}$	$\text{Ru}^{IV}\text{=O} / \text{Ru}^V\text{=O}$		
<b>1Cl</b>	0.23	477	11.0	0.68	0.78	1.60	9.6	4.3
<b>1H<sup>†</sup></b>	0	477	9.60	0.66	0.78	1.59	9.6	3.4
<b>1Me</b>	-0.17	477	11.0	0.65	0.78	1.61	9.4	6.1
<b>1EtO</b>	-0.24	478	12.0	0.60	0.78	1.45	10.4	44.0
<b>1Pro</b>	-0.25	480	11.3	0.62	0.76	1.47	10.4	33.1
<b>1MeO</b>	-0.27	479	12.7	0.62	0.75	1.50	10.5	24.0
<b>1OH</b>	-0.37	485	11.6	0.54	0.69	-	10.9	0.09
<b>1Me<sub>2</sub>N</b>	-0.83	489	11.7	0.47	0.75	-)	9.6	0.05

(A)

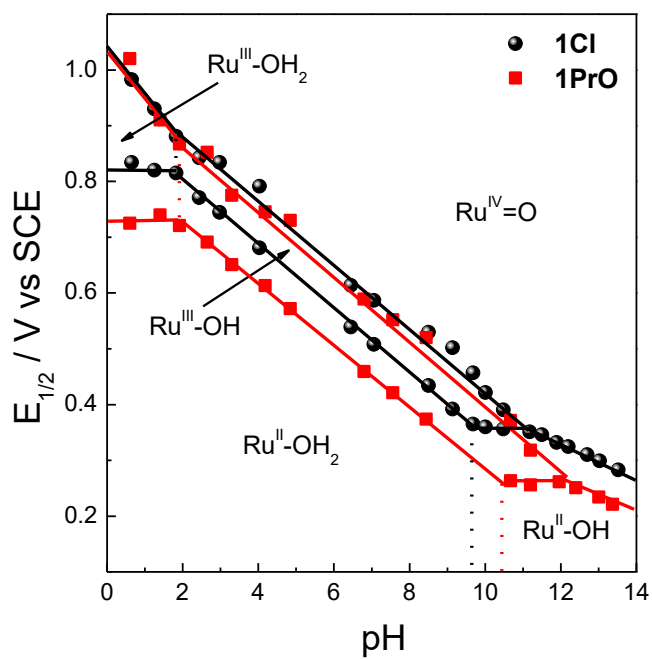


(B)

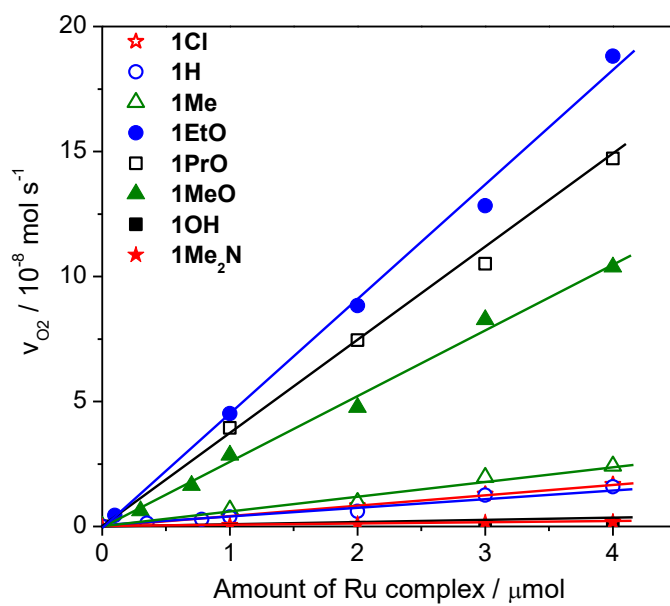


**Figure 2.** Cyclic voltammograms of **1Cl** (A) and **1PrO** (B) in aqueous solutions as measured at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. The concentrations of the complexes are 0.2 mM, and pHs are shown in each figure.

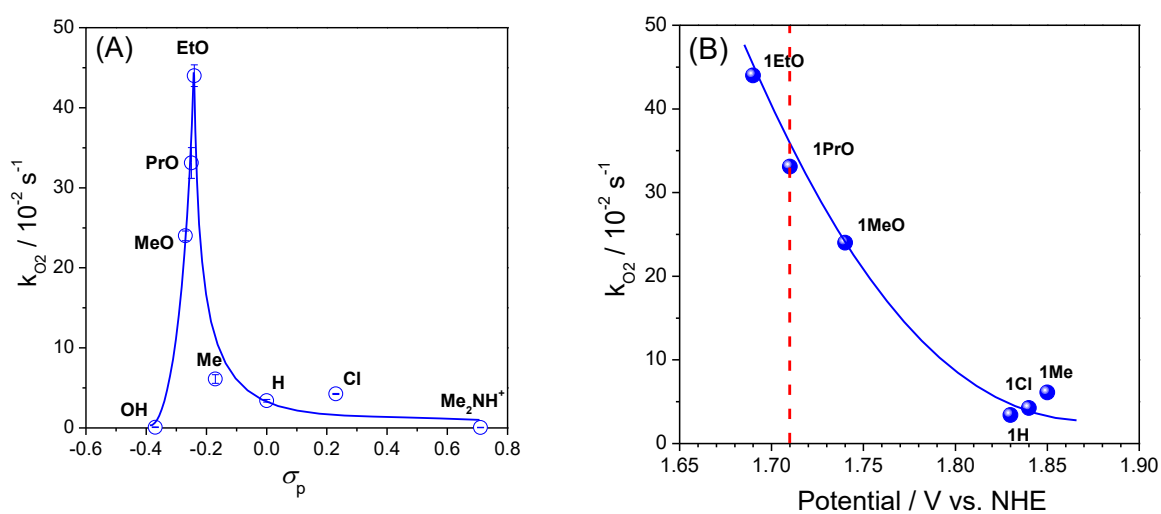




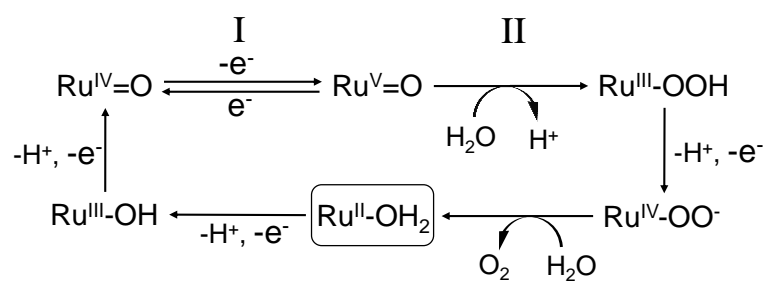
**Figure 3.** Pourbaix diagrams of **1Cl** (black circles) and **1PrO** (red squares). The  $E_{1/2}$  values were calculated by  $1/2(E_{ap} + E_{cp})$ , where  $E_{ap}$  and  $E_{cp}$  are the potentials of the peak currents of the corresponding anodic and cathodic waves, respectively.



**Figure 4.** Plots of initial  $\text{O}_2$  evolution rate ( $v_{\text{O}_2} / \text{mol s}^{-1}$ ) versus the amount of **1R** complexes.



**Figure 5.** Relationships between the turnover frequency ( $k_{O_2} / \text{s}^{-1}$ ) and Hammett constant ( $\sigma_p$ ) of 4'-substituent groups (A) and between  $k_{O_2}$  and the redox potentials of a  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$  pair (B). The redox potentials were calculated from  $E_{\text{ap}}$  valued in Table 2. The red dashed line indicates the standard redox potential of  $\text{Ce}^{\text{III/IV}}$ .



**Scheme 2.** Mechanism of water oxidation by **1R** complexes at pH = 1.0.

## 第 3 章 単核ルテニウムクロロ錯体の加水分解反応

X 線結晶構造解析より  $d\text{-[Ru(tpy)(pyqu)Cl]Cl}$  の  $\text{Ru-Cl}$  結合長は  $2.398 \text{ \AA}$  であり  $p\text{-[Ru(tpy)(pyqu)Cl]}$  の  $2.464 \text{ \AA}$  よりも短くなっている。 $\text{proximal}$  体ではクロロ配位子と  $\text{pyqu}$  の  $\text{CH}$  部位の立体障害によって歪んだ構造となるが、 $\text{Distal}$  体は立体障害となる部分がないのでクロロ配位子が安定化されやすいと考えられる。また同じ  $\text{distal}$  錯体と比較すると  $d\text{-pynpCl}$  ( $2.418 \text{ \AA}$ ) や  $d\text{-dpdaCl}$  ( $2.405 \text{ \AA}$ ) よりもわずかに短くなっている。錯体の異性体や配位子の違いによって  $\text{Ru-Cl}$  結合長が変化することが明らかになった。

ルテニウムクロロ錯体は水溶液中でクロロ配位子と溶媒の水が交換されアコ錯体へと変化することが知られている。 $d\text{-pyquCl}$  のアコ化速度  $k_{\text{obs}}$  は  $5.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  であり  $p\text{-pyquCl}$  の  $9.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  とは 1700 倍もの差がある。これも  $\text{pyqu}$  配位子とクロロ配位子の立体障害によるものである。他の  $\text{distal}$  錯体でも  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  程度であり、 $\text{proximal}$  錯体では  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  以上の速い反応となっている。

様々な単核ルテニウムクロロ錯体における  $\text{Ru-Cl}$  結合長と  $k_{\text{obs}}$  の対数をプロットすると Fig.3 の様になる。多少のずれはあるが傾向としては  $\text{Ru-Cl}$  結合が長いほどアコ化速度も速くなり、プロットはおおむね直線関係を示した。 $\text{Proximal}$  錯体が結合も長くアコ化速度も速いことから立体障害による不安定化の影響が大きいと考えられる。 $\text{Pynp}$  錯体に注目すると  $\text{Rtpy}$  の置換基によっても  $\text{Ru-Cl}$  結合長やアコ化速度に影響を及ぼすことが示唆される。

このような様々な  $\text{Ru-Cl}$  結合長を有するルテニウム錯体の報告はほとんどないため、このデータは重要であるといえる。さらなる反応機構の解明にむけて立体障害を起こすような配位子のデザインや様々な置換基による電子的な効果について研究が望まれる。

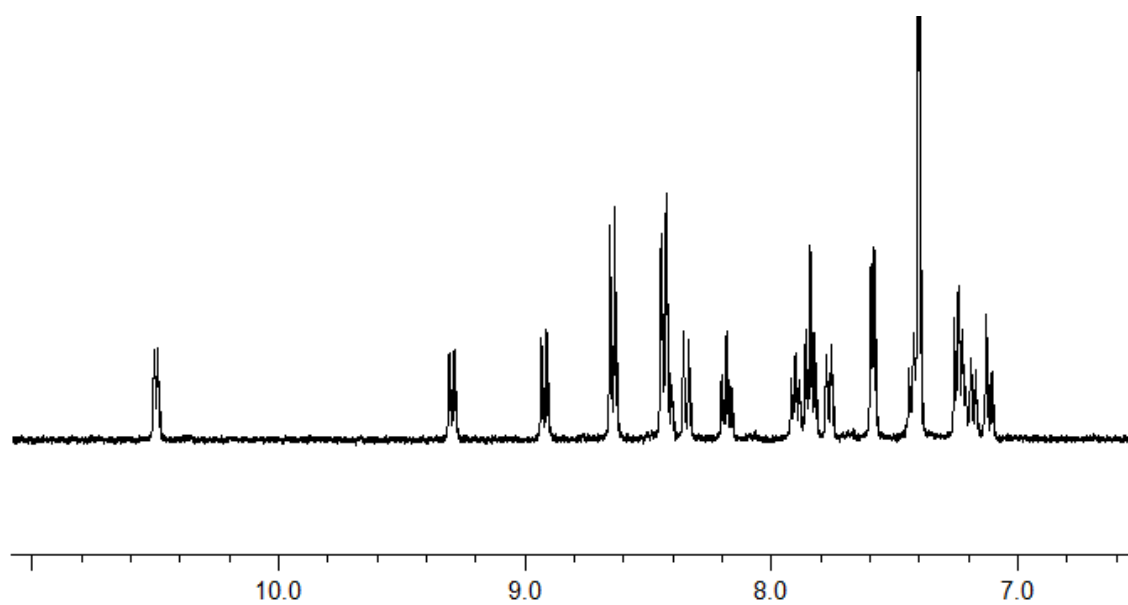


Fig.1  $^1\text{H}$  NMR of  $\text{d-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyqu})\text{Cl}]\text{Cl}$  in  $\text{CDCl}_3:\text{d}_6\text{-acetone}=1:1$



Table1 Crystallographic parameter of d-[Ru(tpy)(pyqu)Cl]

Compound	d-[Ru(tpy)(pyqu)Cl]Cl
empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>11</sub> N <sub>5</sub> RuO
fw	987.64
radiation	Mo K $\alpha$
crystal symmetry	triclinic
space group	<i>P</i> (#2)
<i>a</i> , Å	9.0429(9)
<i>b</i> , Å	13.4473(13)
<i>c</i> , Å	17.3882(14)
$\alpha$ , deg	71.400(5)
$\beta$ , deg	76.840(5)
$\gamma$ , deg	80.795(6)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1942.6(3)
<i>Z</i>	2
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.1945
<i>T</i> , K	198
<i>d</i> <sub>cal</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.688
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	-0.76, 1.14
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0476
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0938
GOF	1.039



Table2 Selected bond distance(Å) and angle(° )

d-[Ru(tpy)(pyqu)Cl]Cl	
Ru1-Cl1	2.3985(9)
Ru1-N1	2.108(3)
Ru1-N2	2.068(2)
Ru1-N3	2.056(3)
Ru1-N4	1.959(2)
Ru1-N5	2.067(3)
Cl1-Ru1-N1	169.79
Cl1-Ru1-N2	92.44
Cl1-Ru1-N3	89.17
Cl1-Ru1-N4	85.50
Cl1-Ru1-N5	88.96
N1-Ru1-N2	77.97
N1-Ru1-N3	95.67
N1-Ru1-N4	104.19
N1-Ru1-N5	89.68
N2-Ru1-N3	98.59
N2-Ru1-N4	177.37
N2-Ru1-N5	102.35
N3-Ru1-N4	79.77
N3-Ru1-N5	159.04
N4-Ru1-N5	79.26

Table3 Parameter of Ru chloro complexes

錯体	Ru-Cl (Å)	k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )	concentration	solution	Remark
p-Ru(pyqu)Cl	2.464	$9.2 \times 10^{-2}$	40μM	H <sub>2</sub> O	UV
d-Ru(pyqu)Cl	2.398,	$5.4 \times 10^{-5}$	63μM	H <sub>2</sub> O	UV
		$1.7 \times 10^{-5}$	3.9mM	D <sub>2</sub> O	NMR
p-Ru(dpda)Cl	2.432	$3.4 \times 10^{-4}$	3mM	D <sub>2</sub> O	NMR
d-Ru(dpda)Cl	2.405	$5.3 \times 10^{-6}$	3mM	CD <sub>3</sub> OD:D <sub>2</sub> O=20:80	NMR
d-Ru(pynp)Cl	2.418	$5.7 \times 10^{-5}$	3.9mM	D <sub>2</sub> O	NMR
d-Ru(EtO-tpy)(pynp)Cl	2.411	$1.7 \times 10^{-4}$	3.9mM	D <sub>2</sub> O	NMR
d-Ru(Cl-tpy)(pynp)Cl	2.428	$5.3 \times 10^{-5}$	3.9mM	D <sub>2</sub> O	NMR
d-Ru(L)Cl	2.406	$7.9 \times 10^{-6}$	3.9mM	CD <sub>3</sub> OD:D <sub>2</sub> O=20:80	NMR

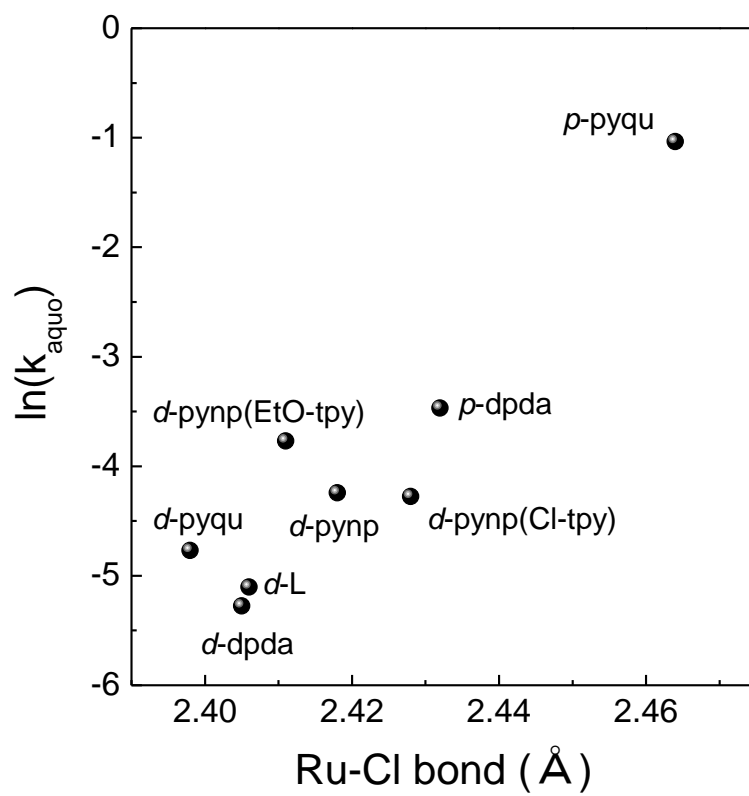


Fig.3 Relationship of Ru-Cl bond distance and aquation rate( $k_{\text{aquo}}$ )

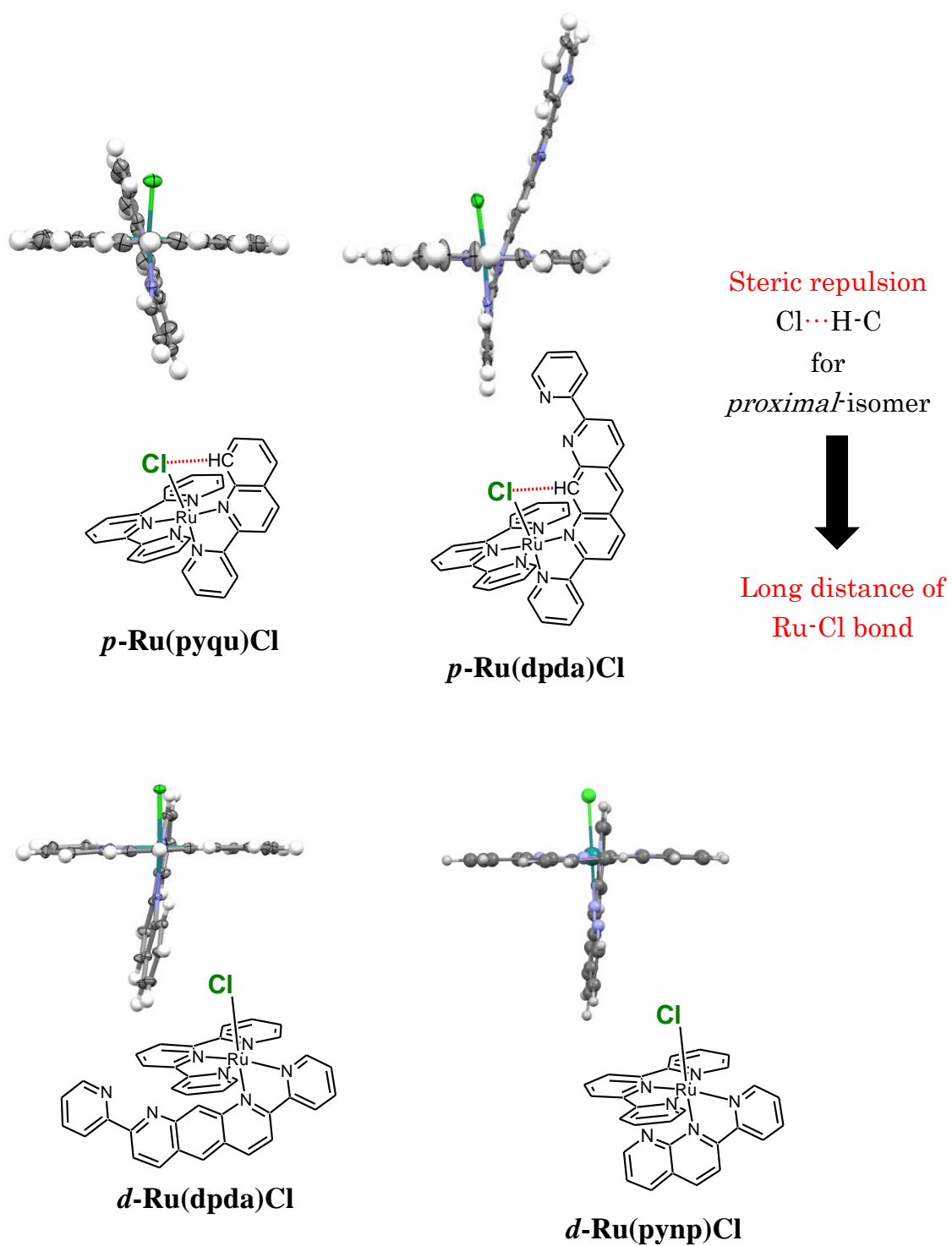


Fig.4 Crystallographic structure of mononuclear RuCl complexe

## 第 4 章 distal, proximal 異性体を有する単核錯体の合成

## 単核錯体の合成

Ru(tpy)Cl<sub>3</sub> (55 mg, 0.125 mmol), dpda (40.1 mg, 0.12mmol), triethylamine (80  $\mu$ l, 0.6 mmol) をエタノール/水(4:1, 50 ml) の溶媒に溶かし 4 時間暗所下で還流した。メタノール (50 ml) を加えて 80°C で 1 時間加熱した。溶液が熱いうちに不純物をろ過し、ろ液を乾固させた。Sephadex LH-20 (column size: 1.5  $\times$  40 cm)を用いて展開溶媒をメタノールで分離を行った。下から 2 番目の紫色のバンド(*p*-RuCl)と 3 番目のバンド(*d*-RuCl) をそれぞれ回収し乾固させ真空乾燥させた。

*p*-RuCl Yield: 24%. Anal. Calcd for *p*-RuCl $\cdot$ 3.5H<sub>2</sub>O, C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>Ru $\cdot$ 3.5H<sub>2</sub>O: C, 55.36; H, 4.02; N, 12.22. Found: C, 55.58; H, 3.75; N, 12.21. <sup>1</sup>H NMR (700MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  ppm: 11.20 (s, 1H), 8.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.71-8.67 (m, 4H), 8.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.58-8.55 (m, 3H), 8.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.22 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.92 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.85-7.81 (m, 2H), 7.77 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.43 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H), 7.26 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.16 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H). UV-vis (ethanol)  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$  10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 316 (64.3), 368 (22.6), 572.5 (9.2). ESI MS (solvent: MeOH) *m/z* (calcd): 334.559 (334.561, [**M** - Cl]<sup>2+</sup>), 348.607 (348.564, [**M** - Cl + 2N]<sup>2+</sup>), 704.031 (704.091, [**M**]<sup>+</sup>).

*d*-RuCl Yield: 12%. Anal. Calcd for *d*-RuCl $\cdot$ 3.5H<sub>2</sub>O, C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>Ru $\cdot$ 3.5H<sub>2</sub>O: C, 55.36; H, 4.02; N, 12.22. Found: C, 55.65; H, 3.71; N, 11.94. <sup>1</sup>H NMR (700MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  ppm: 10.59 (d, *J* = 5.5Hz, 1H), 9.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.78 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 8.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.52 (m, 2H), 8.47 (d, *J* = 8.86 Hz, 1H), 8.43 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.40-8.34 (m, 5H), 8.13 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.01 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.83 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.60-7.55 (m, 3H), 7.25 (t, *J* = 6.5 Hz). UV-vis (ethanol)  $\lambda_{\max}$  nm ( $\epsilon$  10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>): 315.5 (66.1), 365 (23.1), 476 (3.9), 575.5 (7.8). ESI MS (solvent: MeOH) *m/z* (calcd): 334.622 (334.561, [**M** - Cl]<sup>2+</sup>),

704.031 (704.091,  $[M]^+$ ).

## 結果・考察

### 錯体の合成

$Ru(tpy)Cl_3$  と dpda を 1 等量で反応させることで単核錯体  $p$ -,  $d$ - $[Ru(tpy)(dpda)Cl]Cl$  の合成に成功した。 $^1H$  NMR の  $p$ -RuCl 由来のピーク (11.25ppm) と  $d$ -RuCl 由来のピーク (10.57ppm) の積分比より crude 中の存在割合は  $p$ -RuCl が 78%、 $d$ -RuCl が 22% となり  $p$ -RuCl が優先的に生成することが明らかになった。同様の配位子構造を有する pyqu 錯体でも proximal 体が優先的に生成するので同じ傾向を示した。Crude の錯体を sephadex LH-20 カラムを用いて単離をおこなった。

### X 線結晶構造解析

$p$ -RuCl および  $d$ -RuCl の結晶構造を解明した。主要な結合をみると Ru-Cl の結合長は  $p$ -RuCl (2.432 Å) のほうが  $d$ -RuCl (2.398 Å) よりも長くなっていた。これは  $p$ -RuCl では dpda の 9 位のプロトンとクロロ配位子が立体障害 ( $C-H \cdots Cl$ ) をおこすためであり、クロロ配位子は外側へ追いやりられ dpda の平面からずれた位置に存在している。類似骨格を有する pyqu 錯体でも Ru-Cl は  $p$ -RuCl (2.464 Å) のほうが  $d$ -RuCl (2.398 Å) よりも長く、 $p$ -RuCl は歪んだ構造となっていて同様の傾向を示した。

### クロロ錯体のアコ化反応

$p$ -RuCl は有機溶媒中の  $^1H$  NMR より 11.25ppm のピークは長時間経過しても変化しないことから安定である。しかし重水中では  $p$ -RuCl 由来の 9.71ppm のピークが徐々に減少していき新たに 9.41ppm にピークが出現してくる。このことからアコ化反応が起きて  $p$ -RuOH<sub>2</sub> が生成することが確認できる。140 分後には大部分の  $p$ -RuCl が  $p$ -RuOH<sub>2</sub> へと変化していた。一方  $d$ -RuCl は溶解性が低いいため重水/重メタノール=4:1 の混合溶媒中でアコ化反応を観察すると、 $d$ -RuCl 由来の 10.25ppm のピークが減少し 9.77ppm の  $d$ -RuOH<sub>2</sub> のピークが増大した。8 日以上経過してもアコ化は完全に進行せず存在割合は  $d$ -RuCl :  $d$ -RuOH<sub>2</sub> = 3:7 で収束した。このことから以下のような平衡状態になっていると考えられる。 $(k_{aq})_{obs}$ ,  $(k_{aq}^{-1})_{obs}$  および  $K_{obs}$  を算出すると  $p$ -RuCl では  $(k_{aq})_{obs} = 3.4 \times 10^{-4} s^{-1}$ ,  $(k_{aq}^{-1})_{obs} = 7.4 \times 10^{-6} s^{-1}$  となり  $d$ -RuCl の  $(k_{aq})_{obs} = 5.3 \times 10^{-6} s^{-1}$  and  $(k_{aq}^{-1})_{obs} = 1.9 \times 10^{-6} s^{-1}$  に比べて  $(k_{aq})_{obs}$  は 64 倍も速いことが分かった。 $K_{obs}$  も  $p$ -RuCl (46) のほうが  $d$ -RuCl (2.8) よりも高くなっていた。前章で述べたようにアコ化速度は Ru-Cl の結合長に依存し、結合が長いほどアコ化速度も速くなる。

### $p$ -RuOH<sub>2</sub>, $d$ -RuOH<sub>2</sub> の pH 依存性

$p$ -RuOH<sub>2</sub> 水溶液の pH を変化させながら UV-vis 吸収スペクトルを測定した。NaOH 水溶液を加えて pH6 から上昇させていくと、553nm の極大吸収が減少していき 596nm が増大

していった。これは  $p\text{-RuOH}_2$  から  $p\text{-RuOH}$  への変化によるものである。またこのスペクトル変化は可逆的に進行した。553nm の吸光度を pH でプロットすることで解離曲線が得られ、 $p\text{-RuOH}_2$  の  $pK_a$  は 10.4 と算出された。 $d\text{-RuOH}_2$  でも同様の変化が起き 552nm の吸光度プロットから  $pK_a$  は 9.3 と算出された。 $p\text{-RuOH}_2$  ( $pK_a=10.4$ )のほうが  $d\text{-RuOH}_2$  ( $pK_a=9.3$ )よりも値が高くなっており、pyqu 錯体や pynp 錯体など proximal, distal 異性体をもつ他の錯体においても proximal 体の方が  $pK_a$  の値が高く同様の傾向を示した。 $p\text{-RuOH}_2$  の O 原子の塩基が  $d\text{-RuOH}_2$  よりも強いことを示している。

### 酸化還元特性

0.1M リン酸バッファー(pH6)中で  $d\text{-RuOH}_2$  のサイクリックボルタンメトリーCV を測定すると 0.59V および 0.67V vs SCE に酸化波が観測された。この二つの酸化波の電位は pH に依存し pH1~9 では -59mV/pH の傾きをもつことから 2 段階の 1 電子 1 プロトン反応が進行し  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2/\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  と酸化反応が起きる。pH9~11 では 1 電子反応、1 電子 1 プロトン反応の順に進行し  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ 、pH11 以上では酸化波は一つとなりプロットの傾きから 2 電子 1 プロトン反応が進行し  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  と進行する。一方  $p\text{-RuOH}_2$ (pH6.8)では酸化波は 0.64V vs SCE のみ観測された。この酸化波も pH 依存性を示し pH1~10 では  $d\text{-RuOH}_2$  の二つの酸化波の間にプロットされることから 2 電子 2 プロトン反応で  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2/\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  が進行し pH10 以上では  $d\text{-RuOH}_2$  と同様に 2 電子 1 プロトン反応が進行し  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  となる。

### $d\text{-RuOH}_2$ から $p\text{-RuOH}_2$ への光異性化反応

proximal, distal 異性体を有するルテニウムアコ錯体は光照射によって  $d\text{-RuOH}_2$  から  $p\text{-RuOH}_2$ 、あるいはその逆反応が起きることが報告されている。dpda 錯体でも同様の光異性化反応が起きるか観察した。 $d\text{-RuOH}_2$ (2.2mM)を重水に溶かしてキセノンランプを用い可視光( $\lambda > 420\text{ nm}$ ,  $292\text{ mW cm}^{-2}$ )を照射して  $^1\text{H NMR}$  を測定すると 9.8ppm の  $d\text{-RuOH}_2$  由来のピークが減少し 9.7ppm に  $p\text{-RuOH}_2$  由来のピークが増大した。7 時間光照射を続けることで 9.8ppm のピークがなくなり  $d\text{-RuOH}_2$  から  $p\text{-RuOH}_2$  への光異性化が完全に進行した。 $p\text{-RuOH}_2$  から  $d\text{-RuOH}_2$  への逆反応は進行しなかった。このときの光異性化速度( $k_{ip}$ )<sub>obs</sub> は一次反応で解析され( $k_{ip}$ )<sub>obs</sub> =  $1.4 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  と算出された。 $d\text{-RuOH}_2$ (78.4 $\mu\text{M}$ )を 0.1M リン酸バッファーに溶かし 520nm の単色光を照射することで光異性化量子収率( $\Phi$ )を求めた。 $\Phi$  は以下の式によって求められ

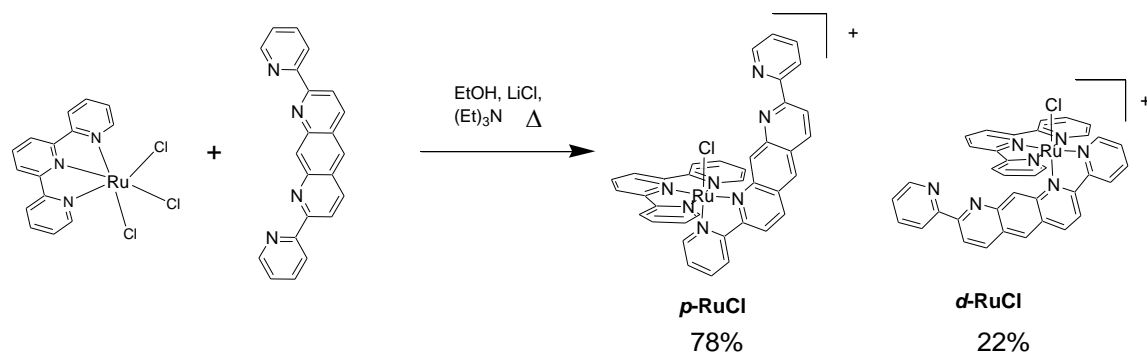
$$\Phi = \frac{hcN_A k_{ip} n}{p\lambda A(1-T)}$$

$h$ : Planck constant =  $6.63 \times 10^{-34}\text{ [J}\cdot\text{s]}$ ,  $c$ : speed of light =  $3.0 \times 10^8\text{ [m s}^{-1}\text{]}$ ,  $N_A$ : Avogadro constant =  $6.02 \times 10^{23}\text{ [mol}^{-1}\text{]}$ ,  $k$ : rate constant =  $1.51 \times 10^{-4}\text{ [s}^{-1}\text{]}$ ,  $n$ : initial amount of Ru complex =  $2.35 \times 10^{-7}\text{ [mol]}$ ,  $p$ : photon flux =  $100 \times 10^{-3}\text{ [W cm}^{-2}\text{]}$ ,  $\lambda$ : wavelength =

$520 \times 10^{-9} [\text{m}]$ , A : irradiated area = 3  $[\text{cm}^2]$ , T : transmittance = 0

$\Phi = 2.18 \times 10^{-3}\%$ と算出された。この値は  $d\text{-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})(\text{OH}_2)]^{2+}$  (1.5%) と比べて非常に小さくなっていることから、**dpda** 錯体は光応答性が弱く異性化しにくいと言える。





Scheme 1 Synthetic scheme of a mononuclear ruthenium complexes

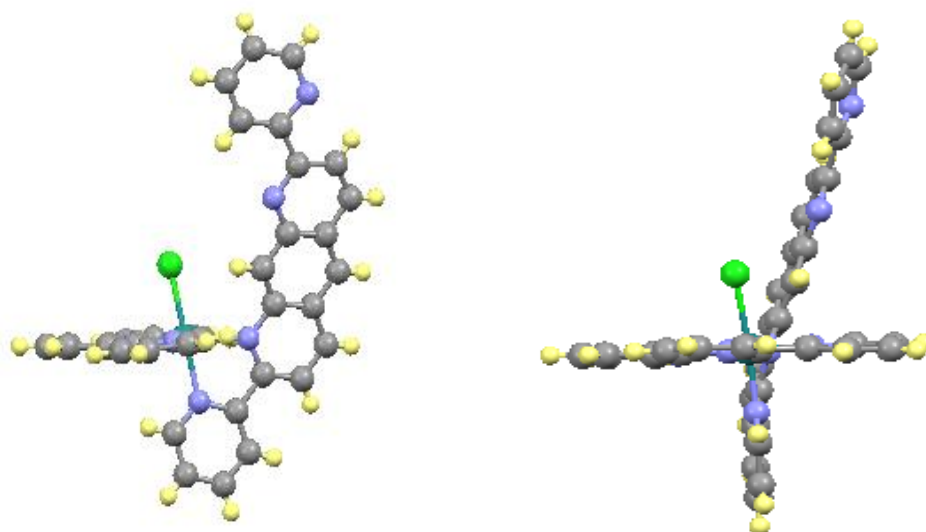


Fig.1 Crystal structure of p-RuCl.

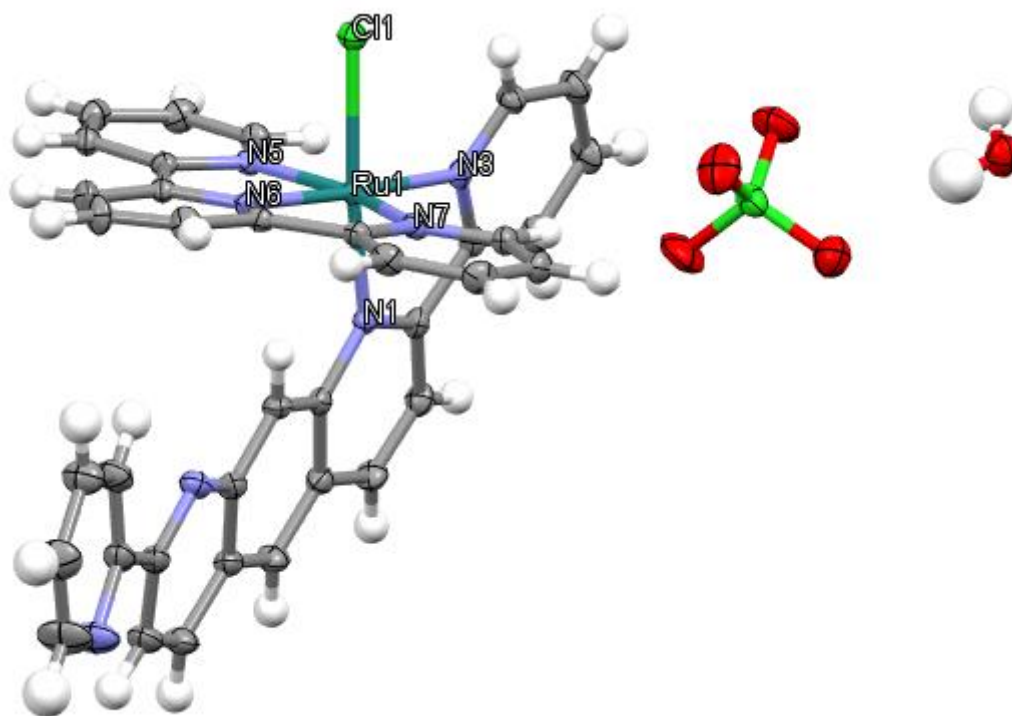


Fig.2 Crystal structure of d-RuCl

Table1 Crystallographic parameter of p-RuCl and d-RuCl

Compound	p-[RuCl]Cl	d-[RuCl](ClO <sub>4</sub> )
empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> Ru	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub> Ru
fw	739.63	821.64
radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
crystal symmetry	monoclinic	triclinic
space group	p12/c1	<i>P</i> (#2)
<i>a</i> , Å	15.6987(16)	8.6655(8)
<i>b</i> , Å	15.3187(16)	12.6259(12)
<i>c</i> , Å	13.3774(16)	16.7550(17)
$\alpha$ , deg	90	106.143(8)
$\beta$ , deg	92.725(8)	104.697(7)
$\gamma$ , deg	90	99.775(7)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3213.4(6)	1645.3(3)
<i>Z</i>	4	2
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.694	0.6974
<i>T</i> , K	273	198
<i>d</i> <sub>cal</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.529	1.658
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.325, 0.498	-0.48, 0.49
<i>N</i> <sub>ref</sub>		
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0516	0.0277
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1449	0.0672
GOF	1.065	1.033

Table2 Selected bond distance( $\text{\AA}$ ) and angle( $^{\circ}$ )

	p-[RuCl]Cl	d-[RuCl](ClO <sub>4</sub> )
Ru1-Cl1	2.432	2.3985(7)
Ru1-N1	2.03	2.0882(17)
Ru1-N3	2.112	2.0630(15)
Ru1-N5	2.068	2.0662(15)
Ru1-N6	1.946	1.9644(16)
Ru1-N7	2.047	2.0572(14)
Cl1-Ru1-N1	175.8	170.68(4)
Cl1-Ru1-N3	101.49	93.49(5)
Cl1-Ru1-N5	85.8	89.07(5)
Cl1-Ru1-N6	82.85	84.56(5)
Cl1-Ru1-N7	92.94	88.69(5)
N1-Ru1-N3	78.17	77.61(6)
N1-Ru1-N5	90.07	89.35(6)
N1-Ru1-N6	97.19	104.19(6)
N1-Ru1-N7	91.2	96.03(6)
N3-Ru1-N5	96.01	97.45(6)
N3-Ru1-N6	173.96	176.50(6)
N3-Ru1-N7	103.84	103.52(6)
N5-Ru1-N6	80.02	79.64(6)
N5-Ru1-N7	159.94	159.01(6)
N6-Ru1-N7	79.96	79.37(6)

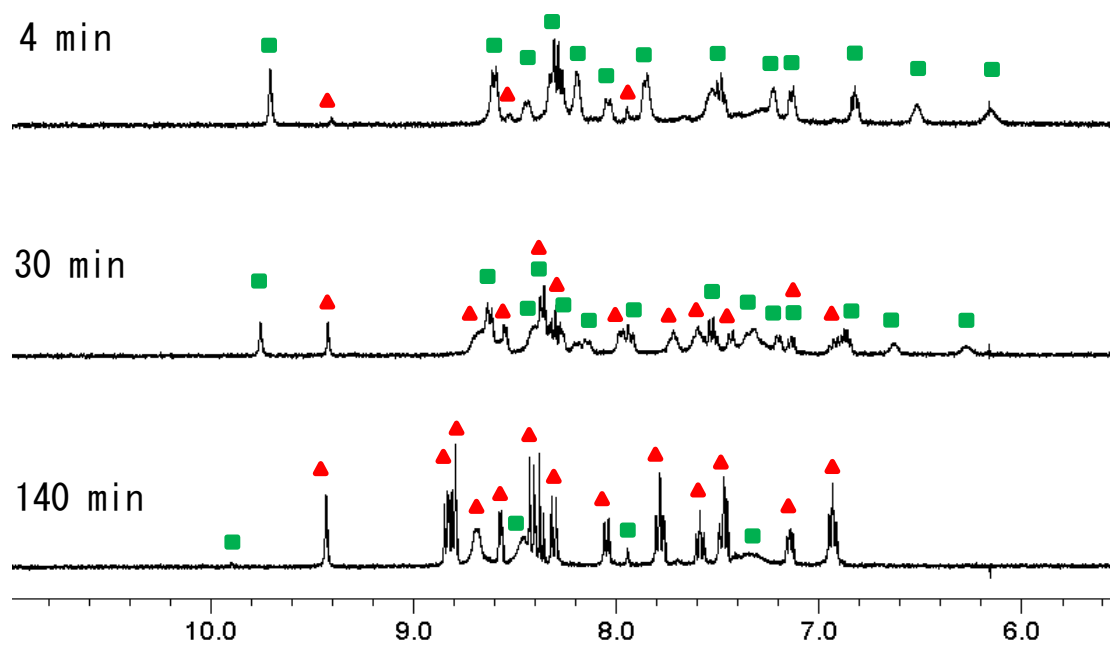


Fig.3  $^1\text{H}$  NMR spectral change of conversoin of  $p\text{-RuCl}$  (green squares) to  $p\text{-RuOH}_2$  (red triangles) in  $\text{D}_2\text{O}$  at room temperature. The concentratoin of  $p\text{-RuCl}$  is 1.5mM.

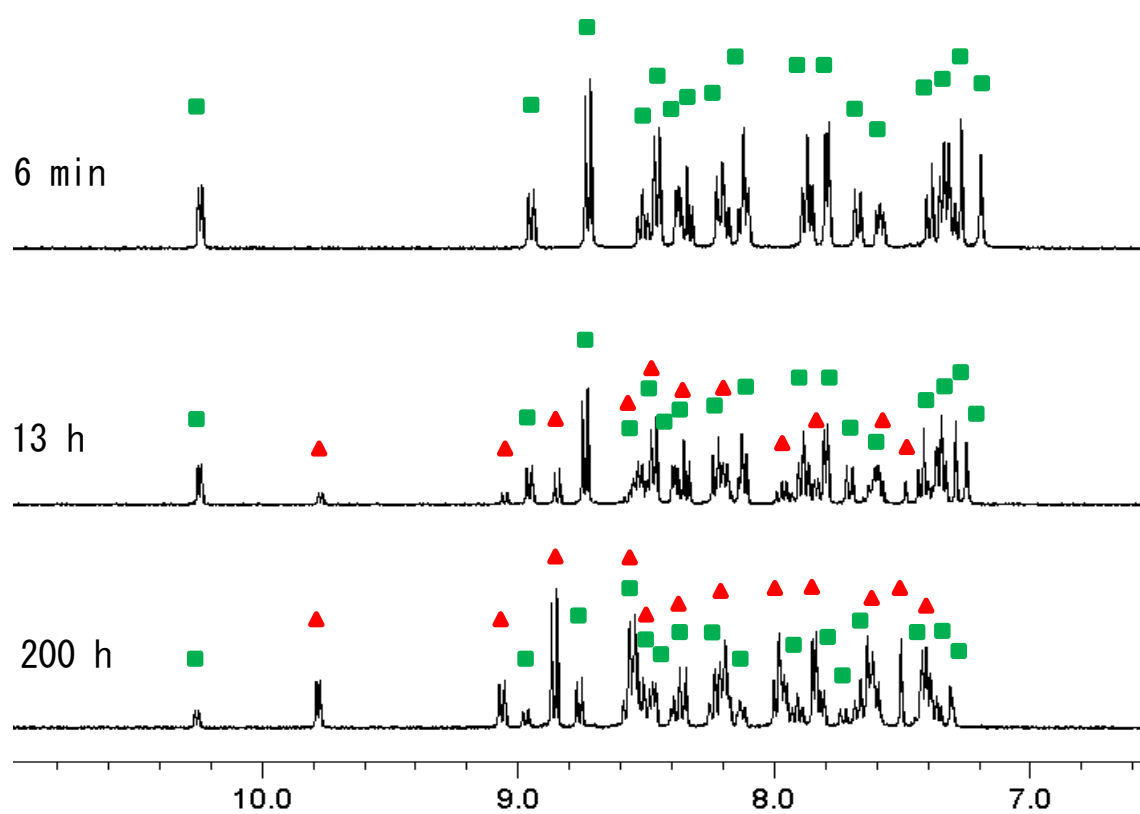


Fig.4  $^1\text{H}$  NMR spectral change of the d-RuCl solution (1.5 mM) in  $\text{D}_2\text{O}$  (80%) and  $\text{CD}_3\text{OD}$  (20%) at room temperature. d-RuCl (green squares), d-RuOH<sub>2</sub> (red triangles)

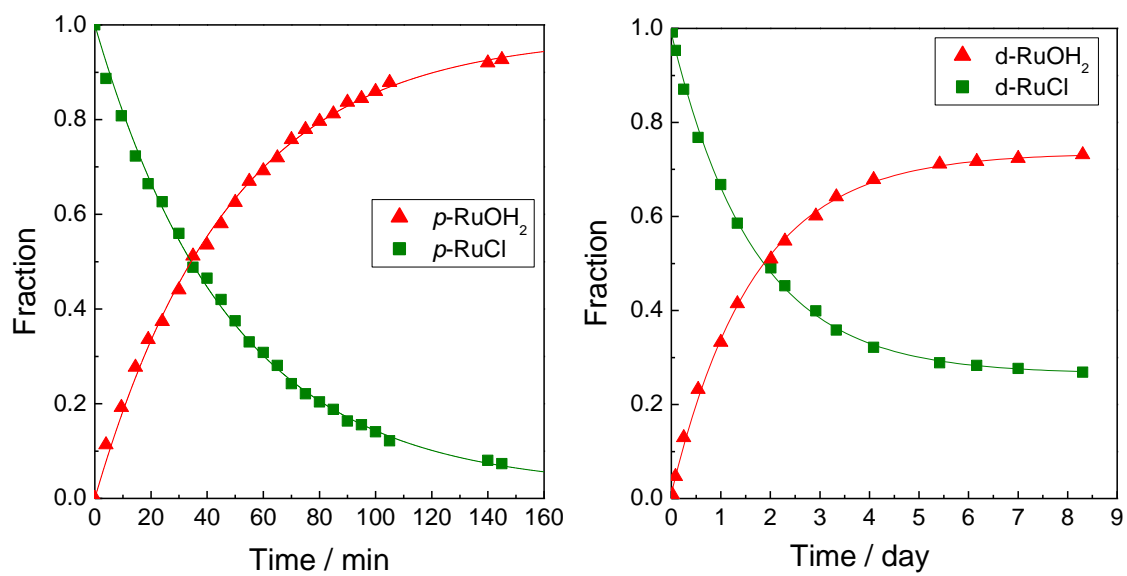


Fig.5 Time course of fraction of ruthenium complexes during a aquation reaction.



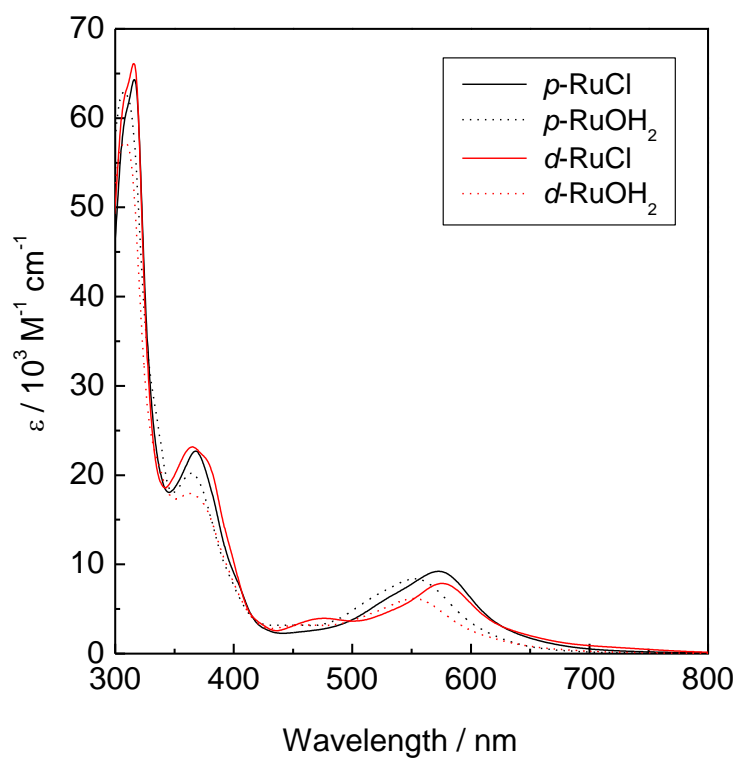
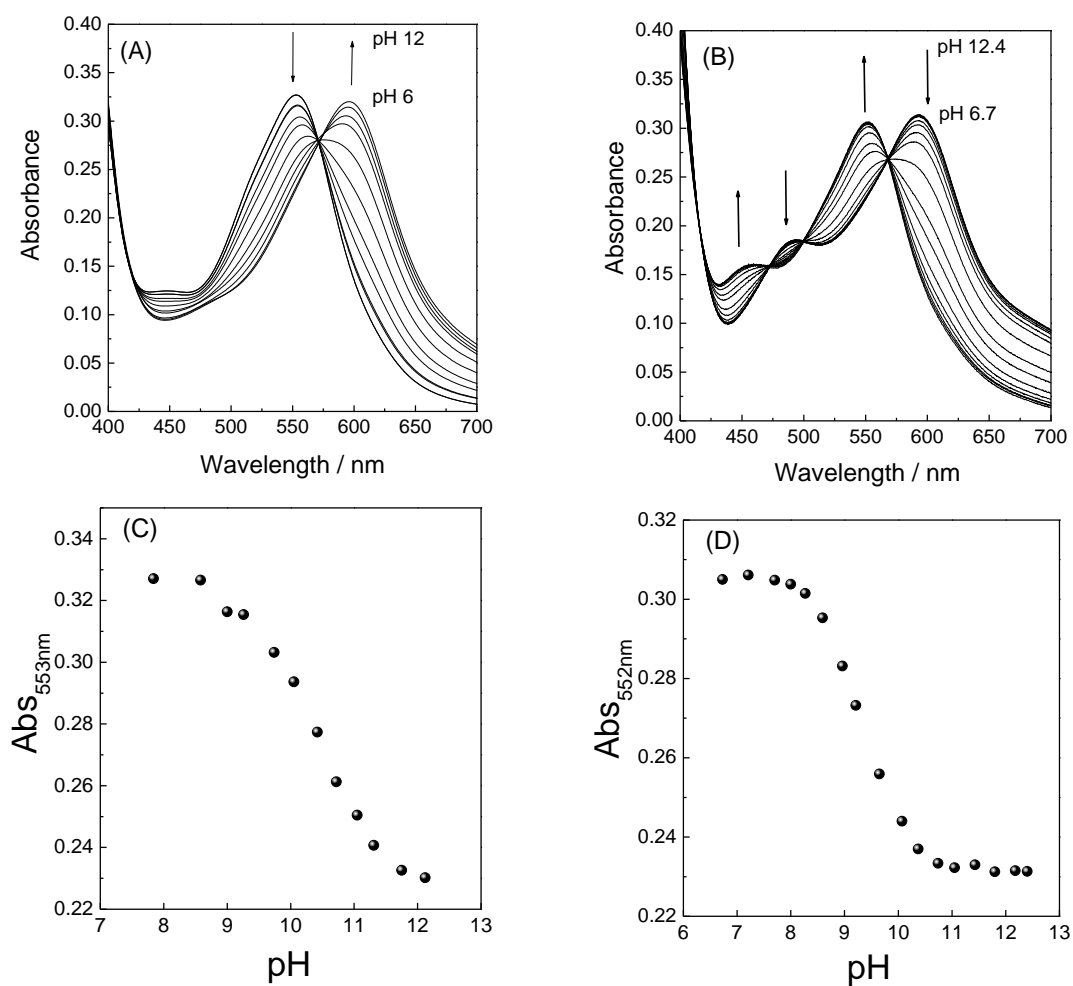


Fig.6 UV-vis spectra of mono Ru complexes of  $p\text{-RuCl}$  (black solid),  $d\text{-RuCl}$  (red solid) in MeOH and  $p\text{-RuOH}_2$  (black dash),  $d\text{-RuOH}_2$  (red dash) in water.



**Figure 7.** UV-visible absorption spectral change of (A)  $p\text{-RuH}_2\text{O}$  and (B)  $d\text{-RuH}_2\text{O}$  in water in pH titration with NaOH solution. The direction of absorbance change with pH are indicated in both figures. (C) Absorbance change at 553 nm with pH in the pH titration for  $p\text{-RuH}_2\text{O}$ , and (D) at 552nm for  $d\text{-RuH}_2\text{O}$ .

Table3 UV-vis spectral data and pKa value of mononuclear ruthenium complexes.

Complexes	Solvent	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{p}K_{\text{a}}$
<i>p</i> -dpdaH <sub>2</sub> O	water	553	8400	10.4
<i>d</i> -dpdaH <sub>2</sub> O	water	552	6200	9.3
<i>p</i> -pyquH <sub>2</sub> O	water	502	8700	10.5
<i>d</i> -pyquH <sub>2</sub> O	water	501	8300	9.4
<i>p</i> -pynpH <sub>2</sub> O	water	527	9300	10.7
<i>d</i> -pynpH <sub>2</sub> O	water	524	9300	9.7
<i>p</i> -dpdaCl	EtOH	572.5	9200	-
<i>d</i> -dpdaCl	EtOH	576	7900	-
<i>p</i> -pyquCl	EtOH	527	8500	-
<i>d</i> -pyquCl	EtOH	526	10200	-
<i>p</i> -pynpCl	-	-	-	-
<i>d</i> -pynpCl	water	542	8600	-

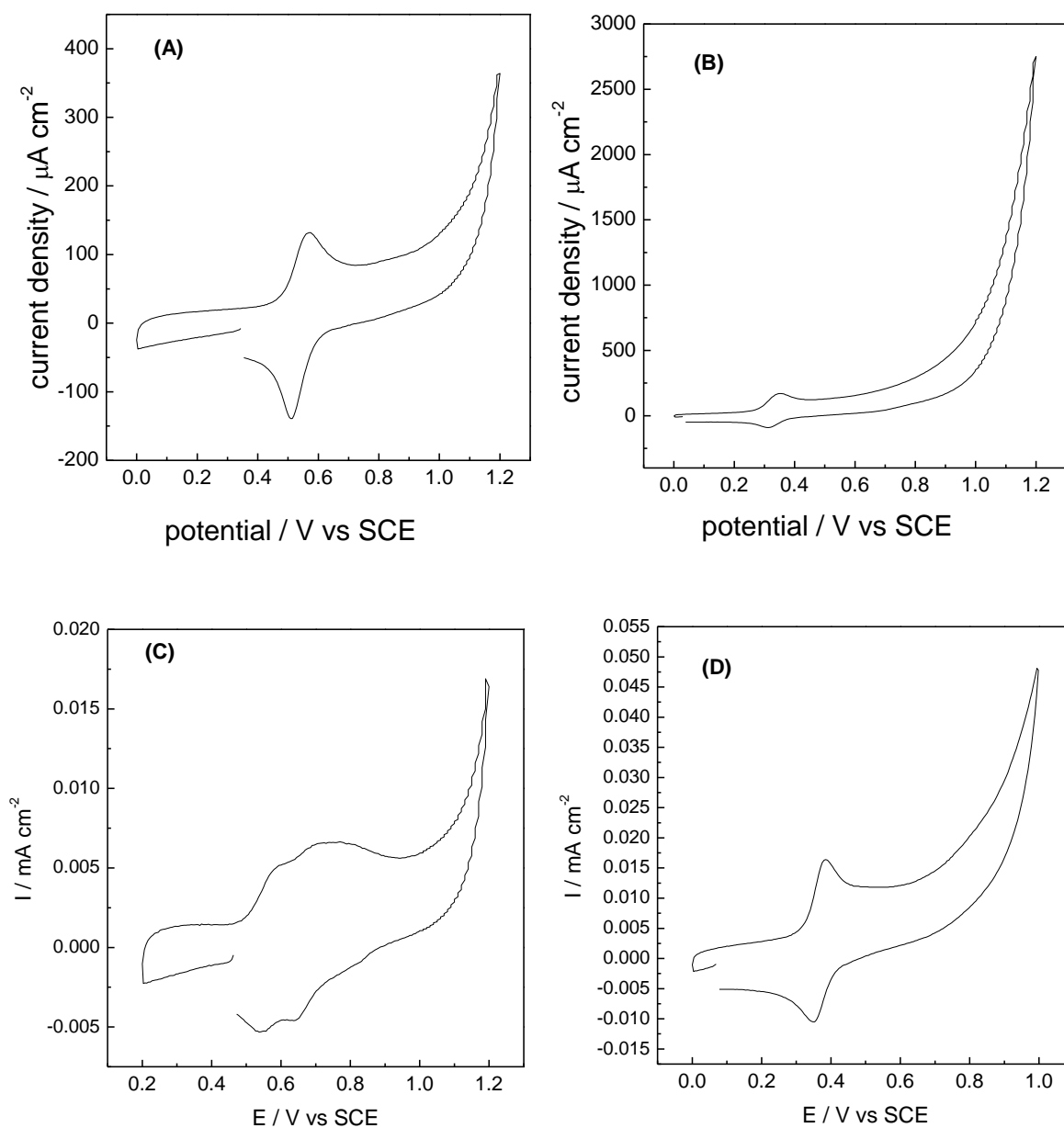


Fig. 8 CV of Ru dpda complexes (A) p-RuOH<sub>2</sub> at pH7, (B) p-RuOH at pH12, (C) d-RuOH<sub>2</sub> at pH6 and (D) d-RuOH at pH12 in PBS.

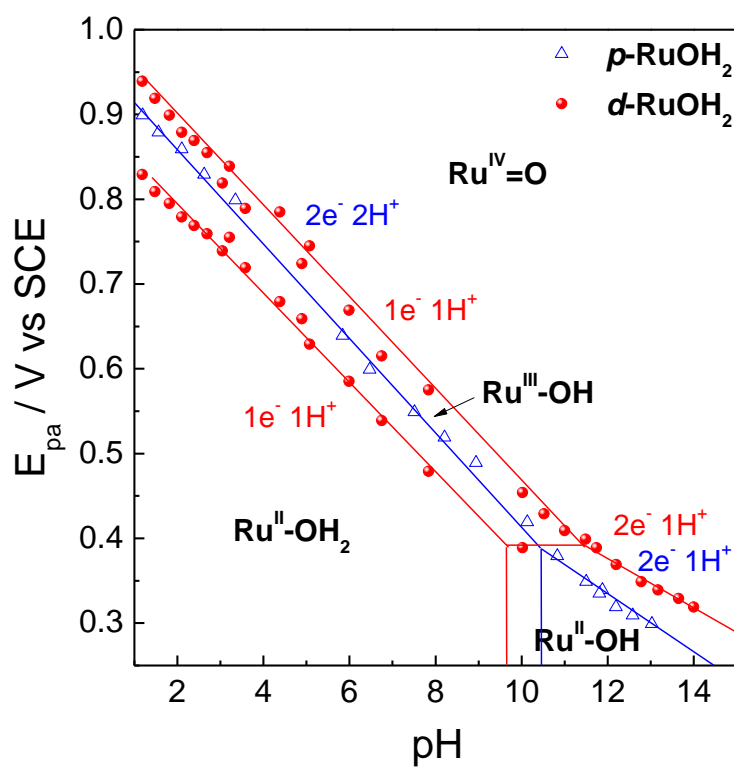


Fig.9 Pourbaix diagram for  $p\text{-RuH}_2\text{O}$ (triangle) and  $d\text{-RuH}_2\text{O}$ (circle) in aqueous solution.

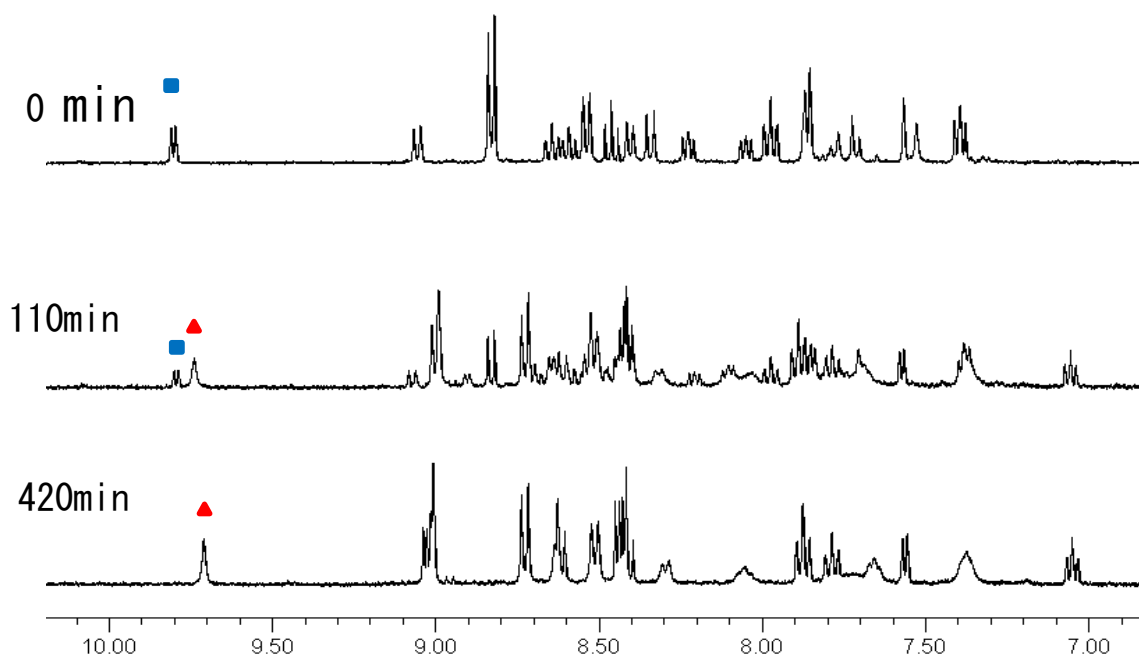


Fig.10  $^1\text{H}$  NMR spectral change of  $\text{d-RuOH}_2$  during light irradiation in  $\text{D}_2\text{O}$ .

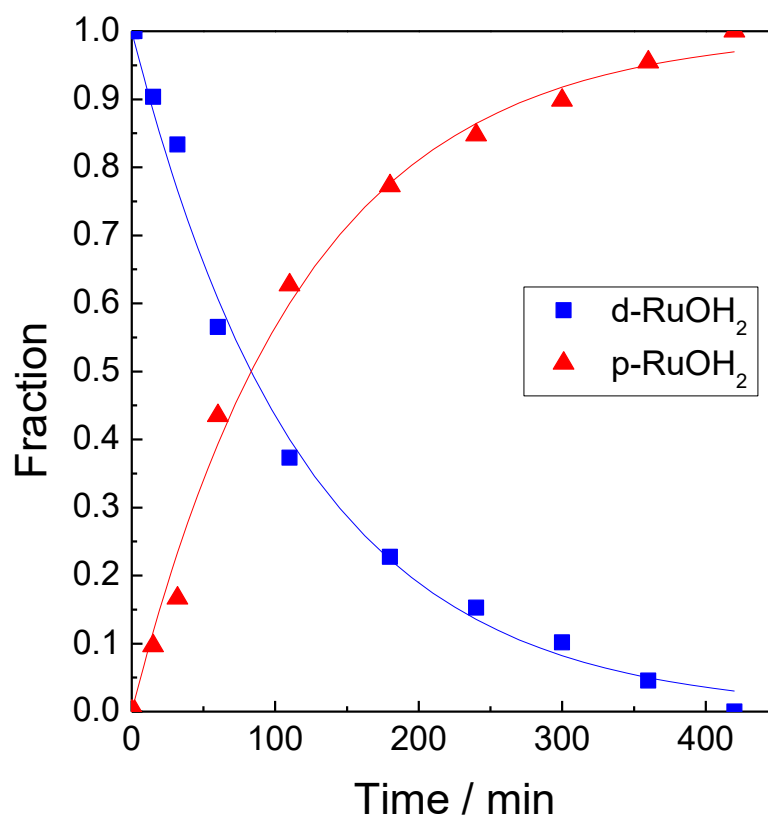


Fig.11 Time course of fraction of ruthenium complexes during light irradiation.

**Condition**

d-Ru(dpda)OH<sub>2</sub>:2.2mM in D<sub>2</sub>O

Light irradiation with Xe lamp

$\lambda > 420\text{nm}$ ,  $292\text{mW}/\text{cm}^2$

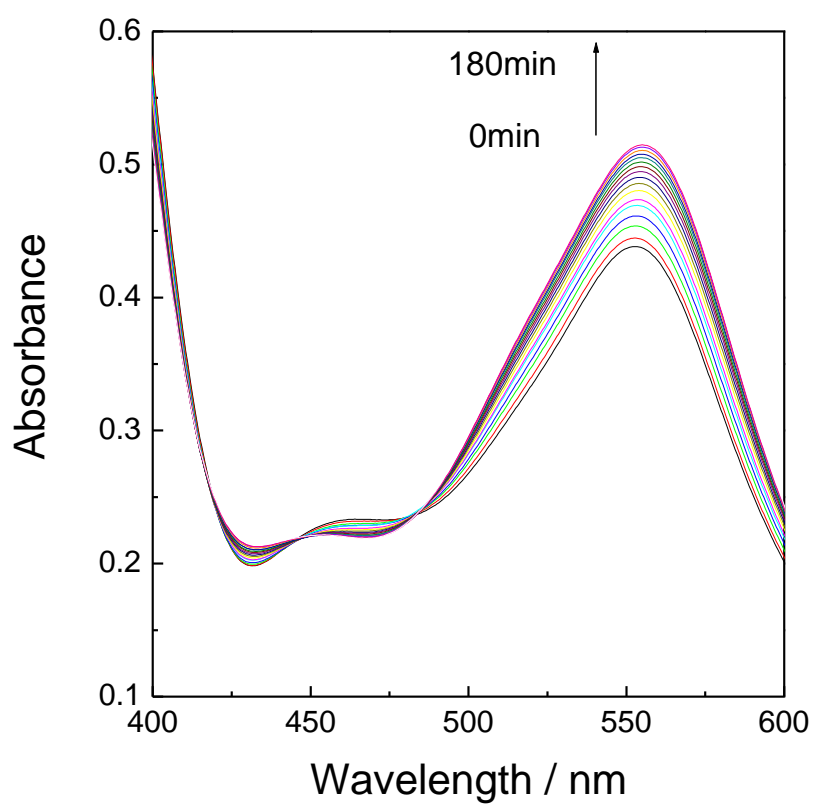


Fig.12 UV-vis absorption spectral change of d-RuOH<sub>2</sub> during monochromatic light ( $\lambda = 520\text{nm}$ ) irradiation in H<sub>2</sub>O.



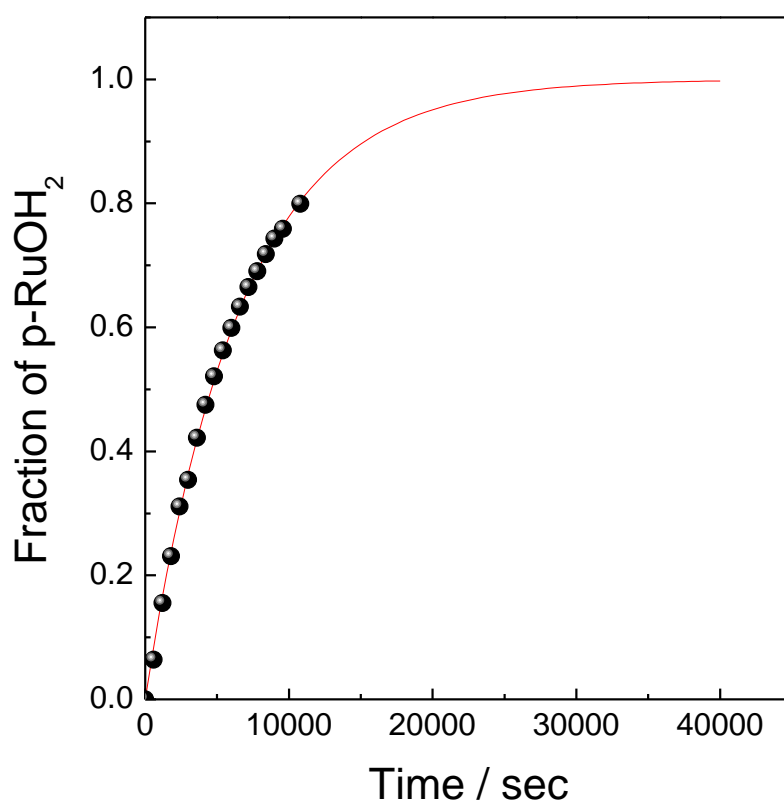
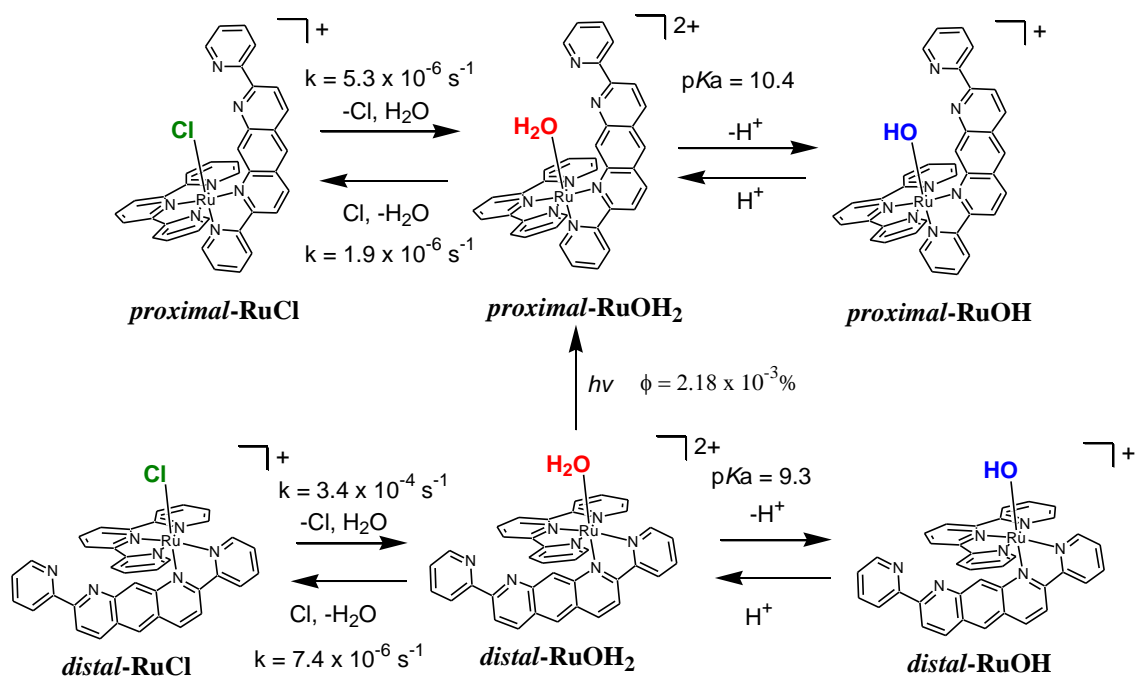


Fig.13 Time course of fraction of p-RuOH<sub>2</sub> during monochromatic light ( $\lambda = 520\text{nm}$ ) irradiation.

$$\Phi = 2.18 \times 10^{-3} \%$$



Scheme2 Reaction scheme of mononuclear Ru dpda complexes

## 第 5 章 1,8-ジアザアントラセン骨格を有する新規二核ルテニウム錯体の合成

### 試薬・材料

本研究で使用した試薬・材料を以下に示した。

#### ・ 2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene(dpda)の合成

1,3-dimethylbenzene (= m-xylene) (F.W. 106.16 : 特級)

東京化成株式会社から購入したものをそのまま使用した。

HNO<sub>3</sub> (F.W. 63.00 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (F.W. 98.08 : 特級)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

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使用した。

dimethylaniline (F.W. 121.18 : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

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使用した。

NaNO<sub>2</sub> (F.W. 69.01)

関東化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

pyridine (F.W. 79.1 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

I<sub>2</sub> (F.W. 126.90)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

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使用した。

NaOH (F.W. : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

トルエン (F.W. 92.14 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

MgSO<sub>4</sub> (F.W. 120.37)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (F.W. 278.02)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

アンモニア (F.W. 17.03)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

KOH (F.W. 56.11)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

2-acetylpyridine (F.W. 121.14 : 特級)

ALDRICH から購入したものをそのまま使用した。

### ・ルテニウム錯体の合成

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RuCl}_3$  = F.W. 207.43)

ALDRICH から購入したものを乾燥させてから使用した。

2,2';6'2"-terpyridine (tpy) (F.W. 233.27)

ALDRICH から購入したものをそのまま使用した。

ジエチルエーテル (F.W. 72.12 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{LiCl}$  (F.W. 42.39 : 無水)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

トリエチルアミン ( $\text{NEt}_3$ ) (F.W. 101.19)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{AgNO}_3$  (F.W. 169.89)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{NaNO}_3$  (F.W. 84.99)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

### 重溶媒

重クロロホルム

ISOTEC から購入したものをそのまま使用した。

重水

ISOTEC から購入したものをそのまま使用した。

$\text{DMSO-d}_6$

ISOTEC から購入したものをそのまま使用した。

$\text{CD}_3\text{OD}$

ISOTEC から購入したものをそのまま使用した。

3-(トリメチルシリル)-1-プロパンスルホン酸ナトリウム

東京化成株式会社から購入したものをそのまま使用した。

## ・ CV 測定

KNO<sub>3</sub> (F.W. 121.14 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

### 2.2.2 測定方法

#### ・ UV-vis 吸収スペクトル測定

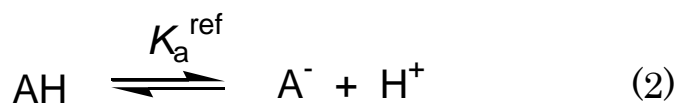
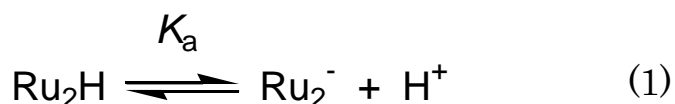
紫外可視分光光度計(JASCO V-670)を用いて測定した。

#### ・ サイクリックボルタモグラム(CV)測定

作用電極にグラッシーカーボン(GC)、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)、対極に白金ワイヤー(Pt wire)を用いた一室型の三極式セルを使用した。支持電解質には KNO<sub>3</sub> 水溶液を用いた。このセルを HZ-3000(北斗電工)と接続し測定した。掃引速度は 20 mV s<sup>-1</sup>で行った。

#### ・ DFT 計算

Gaussiann09 ソフトを用いた。条件は汎関数 B3LYP, 基底関数 LANL2DZ, 溶媒: 水 で計算を行った。また pK<sub>a</sub> の計算は以下の式から算出した。



$$\text{p}K_a = \frac{\Delta G}{\ln(10) \times RT} + \text{p}K_a^{\text{ref}} \quad (4)$$

$$\Delta G = G(\text{AH}) + G(\text{Ru}_2^-) - G(\text{A}^-) - G(\text{Ru}_2\text{H}) \quad (5)$$

$R$  は気体定数、 $T$  は温度、酢酸の  $pK_{\text{a}}^{\text{ref}} = 4.78$  、 $G$  はギブズ自由エネルギーである。

## 結果・考察

### 配位子および二核錯体の合成

#### ・ 1,3-dimethyl-4,6-dinitrobenzene(2)の合成

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (90ml) と  $\text{HNO}_3$ (30ml) を ice bath で  $0^\circ\text{C}$  に冷却し、攪拌しながら 1,3-dimethylbenzen (= m-xylene, 1)(50ml) をシリンジポンプを用いてゆっくり滴下し 16h 攪拌した。さらに室温で 4h 攪拌し、氷水に注ぎ 1h 冷却し、沈殿物を水で洗浄しながら濾過、EtOH で再結晶を行い白色の針状結晶を得た。収量 18.6g 収率 44%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ 1,1'(4,6-Dinitro-1,3-phenyldimethylen)bis(pyridinium)diiodid(3)の合成

2(1.5g, 7.68mmol) と  $\text{I}_2$ (3.9g, 15.45mmol) を pyridine(30ml) に加え暗所  $\text{N}_2$  下、 $100^\circ\text{C}$  で 16h 攪拌した。エバポレーターで濃縮しアセトンを加え沈殿物を濾過乾燥し、茶色の粉末を得た。収量 2.26g 収率 84%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ p-nitrosodimethylaniline(5)の合成

dimethylaniline(4)(100mmol, 12.8ml)/HCl(40ml) を ice bath で  $5^\circ\text{C}$  に下げ、攪拌しながら  $\text{NaNO}_2$ (104mmol)/ $\text{H}_2\text{O}$ (24ml) をシリンジポンプを用いてゆっくり加えた。1h 放置後析出した黄色粉末を濾過し、HCl/ $\text{H}_2\text{O}$ =1:1、EtOH で洗浄し乾燥した。収量 11.4g 収率 76%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ N1',N1''-(4,6-dinitro-1,3-phenyldimethylidin)bis(N4,N4-dimethyl-1,4-phenyldiamin)-N1',N1''dioxid(6)の合成

3(2g, 3.3mmol) と 5(1g, 6.7mmol) を EtOH(6ml) に分散させ、 $0^\circ\text{C}$  で 2.5M NaOHaq(5ml) を滴下し  $\text{N}_2$  下 24h 攪拌した。その後濾過し黒色粉末を得た。収量 1.36g 収率 49%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ 4,6-dinitro-1,3-benzaldehyde(7)の合成

6(590mg, 1.2mmol) を 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ aq(24ml) に分散させ、トルエン(35ml)を加えて  $75^\circ\text{C}$  で

24h 攪拌した。分液漏斗でトルエン層を取り硫酸マグネシウムを加え脱水し、溶液を乾固させ橙色粉末を得た。収量 151mg 収率 56%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ 1,3-diamino-4,6-benzenedicarboxaldehyde(8)の合成

7(100mg, 0.45mmol)/ $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH(5ml)を還流し、 $\text{FeSO}_4$ (2.3g, 41.3mmol)/ $\text{H}_2\text{O}$ (5ml)をパストゥールでゆっくり加えた。アンモニア水(2.5ml)を加え黒色粉末を析出させた。1h 還流後濾過で黒色粉末を除去し、濾液をさらに 1h 還流した。濃縮、冷却し、沈殿物を濾過、乾燥し橙色粉末を得た。収量 37.3mg 収率 51%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ 2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene(9, dpda)の合成

8(300mg, 1.8mmol)と KOH(300mg, 5.5mmol)/ $\text{H}_2\text{O}$ (15ml)を  $100^\circ\text{C}$ で攪拌した。そこへ 2-acetylpyridine(500 $\mu\text{l}$ , 4.5mmol)を加えると黄色の懸濁液となった。EtOH(9ml)を加え 15min 還流した。室温に戻し、過剰の水を加えて黄色粉末を析出させた。収量 445mg 収率 73%であった。

キャラクタリゼーションは  $^1\text{H}$  NMR 測定で行った。

#### ・ $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ の合成

EtOH(160ml)に  $\text{RuCl}_3$ (452mg, 2.18mmol)と tpy(387mg, 1.66mmol)を加え褐色の懸濁溶液を得た。3h 還流し室温まで冷やすと黒褐色の沈殿を生じた。これを濾過し EtOH、ジエチルエーテルで洗浄し乾燥させた。収量 672mg 収率 92%であった。

キャラクタリゼーションは UV-vis 吸収スペクトル測定で行った。

#### ・ $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$ の合成

dpda(44.7mg, 0.134mmol)、 $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ (182mg, 0.413mmol)、LiCl(99.7mg, 2.35mmol)、 $\text{NEt}_3$ (90 $\mu\text{l}$ , 0.7mmol)を EtOH: $\text{H}_2\text{O}$ =3:1(16ml)に加え 4h 還流した。MeOH: $\text{H}_2\text{O}$ =1:1 を加えて分散させ  $80^\circ\text{C}$ で 1h 攪拌した。熱いうちに沈殿物を濾過で除去し、濾液を濃縮した。生じた沈殿を濾過で回収し、3M HCl、アセトン、ジエチルエーテルの順で洗浄し乾燥した。収量 97.5mg 収率 70%であった。

#### ・ $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$ の合成

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  (70mg, 59 $\mu\text{mol}$ )を  $\text{H}_2\text{O}$ (20ml)に溶解し、1h 還流した。 $\text{AgNO}_3$ (45mg, 264.8 $\mu\text{mol}$ )を加えて 40min 暗所下で  $50^\circ\text{C}$ で加温した。室温まで冷まし、濾過して AgCl を取り除いた。セファデックス LH-20 を用いて完全に AgCl を取り除いた。濃縮し、飽和  $\text{NaNO}_3$  水溶液を数滴加え冷蔵庫で静置し、生じた沈殿を回収した。収量 44.3mg 収率 62%であった。

キャラクタリゼーションは NMR、UV-vis 吸収スペクトル、ESI MS によって行った。

### 配位子および二核錯体のキャラクタリゼーション

#### ・ 1,3-dimethyl-4,6-dinitrobenzene(2)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.72 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 2.69 (s, 6H)

#### ・ 1,1'-(4,6-Dinitro-1,3-phenyldimethylen)bis(pyridinium)diiodid(3)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.94-8.90 (m), 8.80-8.77 (m), 8.70-8.65 (m), 8.33-8.27 (m), 8.20-8.14 (m), 7.84-7.78 (m), 6.56 (s), 6.26 (s)

#### ・ p-nitrosodimethylaniline(5)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O) δ 7.73 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.23-7.10 (m, 2H), 3.51 (s, 6H)

#### ・ N1',N1''-(4,6-Dinitro-1,3-phenyldimethylidin)bis(N4,N4-dimethyl-1,4-phenyldiamin)-N1',N1''dioxid(6)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.78 (s), 8.85 (s), 8.64 (s), 8.30 (s), 7.77 (d), 6.79 (d)

#### ・ 4,6-dinitro-1,3-benzaldehyde(7)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.50 (s, 2H), 8.88 (s, 1H), 8.47 (s, 1H)

#### ・ 1,3-diamino-4,6-benzenedicarboxaldehyde(8)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.65 (s, 2H), 7.66 (s, 1H), 5.65 (s, 1H)

#### ・ 2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene(9, dpda)のキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>H NMR 測定の結果は以下になった。

<sup>1</sup>H NMR (700MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.09 (s, 1H), 8.84-8.75 (m, 4H), 8.64 (d, J = 8.8Hz, 2H), 8.48 (d, J = 8.8Hz, 2H), 8.42 (s, 1H), 7.94(t, J = 7.2Hz, 2H), 7.42 (m, 2H)



・  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  のキャラクタリゼーション

$^1\text{H}$  NMR 測定の結果は以下になった。

$^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  10.39(s, 1H), 9.11(m, 3H), 8.95(d,  $J = 9.0\text{Hz}$ , 2H), 8.68-8.50(m, 6H), 8.45-8.34(m, 4H), 8.21-8.11(m, 4H), 7.83(t,  $J = 7.6$ , 7.6Hz, 2H), 7.73(t,  $J = 7.6$ , 7.6Hz, 2H), 7.66(t,  $J = 7.6$ , 7.6Hz, 2H), 7.39(d,  $J = 5.5\text{Hz}$ , 2H), 7.18-7.10(m, 4H), 6.78(t,  $J = 6.4$ , 6.4Hz, 2H), 6.15(d,  $J = 5.4\text{Hz}$ , 2H)

溶媒は  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$  で UV-vis 吸収スペクトルを測定した。480, 611nm に極大吸収が観測され、モル吸光係数はそれぞれ  $8000$ ,  $14000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。

・  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  のキャラクタリゼーション

$^1\text{H}$  NMR の結果は以下になった

$^1\text{H}$  NMR(700MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  10.39 (s, 1H), 9.41 (s, 1H), 9.16 (d,  $J=9.1\text{Hz}$ , 2H), 8.80 (d,  $J = 9.1\text{Hz}$ , 2H), 8.61 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 2H), 8.46 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 4H), 8.29 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 4H), 8.17 (t,  $J = 7.9$ , 7.9Hz, 2H), 7.81-7.76 (m, 6H), 7.66 (s, 2H), 7.44 (d,  $J = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 7.03-6.99 (m, 6H)

溶媒は  $\text{H}_2\text{O}$  で UV-vis 吸収スペクトルを測定した。446, 565nm に極大吸収が観測されモル吸光係数はそれぞれ  $7000$ ,  $12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$  の X 線結晶構造解析

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$  の構造は  $\text{OH}_2$  が配位した Ru は外側へ傾き OH が配位した Ru は dpda 骨格と同一平面に近い位置に存在した。 $\text{OH}_2$  配位子のひとつの H 原子は OH 配位子の方へ向いているため  $\text{HOH}\cdots\text{OH}$  の水素結合が生じている。このときの O-O の距離は  $2.448 \text{ \AA}$  であり非常に近接している。さらに  $\text{H}\cdots\text{O}$  の水素結合は  $1.499 \text{ \AA}$ 、O-H の結合は  $0.951 \text{ \AA}$  となっている。一般的な水の場合 O-O の距離は  $2.7 \text{ \AA}$ 、 $\text{H}\cdots\text{O}$  の水素結合は  $1.7 \text{ \AA}$  ほどであるので、 $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$  は分子内で強い水素結合を有しているといえる。 $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$  は歪んでいて対称性が高くないが見えないが  $^1\text{H}$  NMR では非常に高い対称性を示している。これは水溶液中では左右どちらも開くように振動しているため平均化されることで NMR の対称性は高いと考えられる。

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$  の pH 滴定実験

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$  の pH 依存性を調べた。重水中における錯体の pH 変化における NMR スペクトル変化を追跡するために、錯体水溶液に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液,  $\text{NaOH}$  水溶液を加えて pH を変化させ NMR スペクトル変化を測定した。水溶液中における錯体の pH 変化による UV-vis 吸収スペクトル変化を追跡するために、錯体水溶液に  $\text{HNO}_3$  水溶液,

NaOH 水溶液を加えて pH を変化させ、UV-vis 吸収スペクトル変化を紫外可視分光計を用いて測定した。

#### A) pH 滴定による $^1\text{H}$ NMR スペクトル変化

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_3$  の NMR スペクトルは dpda の 9 位の水素に帰属されるピークが 10.3ppm 付近に観測される。pH 5~3 ではこのピークに変化が見られないが pH 3 以下では徐々に高磁場側へシフトしていった。pH 5~8 では徐々に低磁場側へシフトしていき pH 8~12 では 10.44ppm で一定となった。中性付近の  $\text{p}K_a$  を算出すると 5.91 となった。しかし、酸性側の NMR スペクトルを見るとピークのシフトだけでなく、 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  以外のピークが現れているのが確認できる。これは pH 調製に用いた硫酸が  $\text{OH}_2$ ,  $\text{OH}$  配位子と交換反応を起こし、別の錯体が生成したためだと考えられる。酸性側での 9 位 H のピークの変化の様子は、pH1 のとき 10.10ppm までシフトし、その後 pH6 まで戻してもほとんど変化が無かった。pH を戻してもピーク位置が戻らなかった理由は、ピークのシフトが pH に依存するだけでなく、硫酸イオンとの相互作用によってもシフトするためだと考えられる。一方塩基性側での変化の様子は、pH8~12 では行きと帰りでピークのシフトに変化がないが、pH6~8 では帰りの方が低磁場側へシフトしている。これも pH 変化に加えて硫酸イオンとの相互作用のためより低磁場側へシフトしたと考えられる。また pH8 以上では新たなピークが現れたりピークのシフトに変化が無いことから硫酸イオンが交換反応や相互作用してないと考えられる。これらの結果より、NMR スペクトルのピークのシフトから **アコ錯体** の pH 依存性は大体の傾向はわかったが、pH 依存なのか硫酸イオンとの相互作用によるものなのか判断できない部分もあった。pH 調製には錯体に配位しない  $\text{HNO}_3$  などを用いて行った方が良いと思われる。pH13 以上ではさらに 9 位 H ピークがシフトしていくことがわかったが変化が収束する pH はわからなかった。

#### B) pH 滴定による UV-vis 吸収スペクトル変化

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  は水溶液中で pH 4 以下では  $\lambda_{\text{max}} = 564\text{nm}$  で変化がなかった。中性付近では等吸収点を持った吸収スペクトル変化が見られた。pH 8 以上では  $\lambda_{\text{max}} = 584\text{nm}$  で一定となった。ESI MS で錯体の状態を調べたところ、酸性側では  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})]$ 、塩基性側では  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH})]$  が観測された。本来なら酸性側で  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$ 、塩基性では  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$  となるはずだが、 $\text{OH}_2$  配位子は MS スペクトル測定時には脱離しやすく検出できないためフラグメントが観測されていると考えられる。このことから  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  は塩基性条件下だと一つの  $\text{OH}_2$  配位子の脱プロトン反応によって  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$  構造となることが示唆された。pH 10.5 の時の UV-vis 吸収スペクトルより  $(\text{OH}_2)(\text{OH})$  錯体は  $\lambda_{\text{max}} = 470, 584\text{nm}$  でモル吸光係数はそれぞれ  $7000, 12000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  であった。プロットの変曲点より  $\text{p}K_a$  を算出すると 6.02 となった。

アンチリジン骨格を有する二核ルテニウム錯体 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\mu\text{-OH})]$ は塩基性条件下ではアンチリジンの 10 位の N 原子との水素結合によって  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  構造が安定化され、pH 4 以下ではプロトンが付加された  $(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$  構造は不安定なためより安定な  $\mu\text{-Cl}$  構造となる。ジアザアントラセン骨格の $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$ の場合 pH 4 以下ではプロトンが付加した $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$ が生成する。そのときの pKa は 6.0 と算出された。この値はアンチリジン骨格の  $\text{OH}_2\text{OH}$  から  $\mu\text{-Cl}$  への変化の変曲点と同様である。一方塩基性条件では $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$ から $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH})(\text{OH})]$ への変化が起き、pKa は 12.7 となっているジアザアントラセン骨格でも同様に変化が起きると考えられるがその際の pKa は 14~15 と見積もられている。ジアザアントラセン骨格の方が pKa が高くなる要因としては、脱離するプロトンの水素結合の向きの違いによると考えられる。DFT 計算よりアンチリジン錯体では骨格の N 原子と  $\text{OH}_2$  配位子の H 原子で水素結合が生じ、そのため O-H 結合が  $0.995\text{ \AA}$  であり他の O-H 結合( $0.977\text{ \AA}$ )より若干伸びる。ジアザアントラセンでは N 原子との水素結合がないため O-H 結合が  $0.974\text{ \AA}$  と伸びることはなく、つまりより強く結合しているといえる。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$  の pKa  $\approx 15$  が $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{L})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$ の pKa = 12.7 より高いのはそのためであると考えられる。

### 2.3.4 DFT 計算による錯体の構造最適化と安定度の比較

酢酸を参照物質として用いた場合、最も安定なのは $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$ であった。これを基準として各錯体の原子数を合わせエネルギー比較を行った。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-OH}_2)]$ ,  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-OH})]$ ,  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-O})]$ などの架橋構造は不安定であり、 $\text{OH}_2$  および  $\text{OH}$  配位子を二つ有する構造の方が安定である。このエネルギー差から pKa を算出すると $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$ では  $\text{pK}_{\text{acal}} = -14.1$  となり実験値 6.0 とは大きく異なっていた。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$ では計算値 14.8 となり実験値 $\approx 15$  と近い値となった。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$ のエネルギーが異常に不安定であるように感じるので、今後さらなる条件検討のうえ再計算が必要であると思われる。

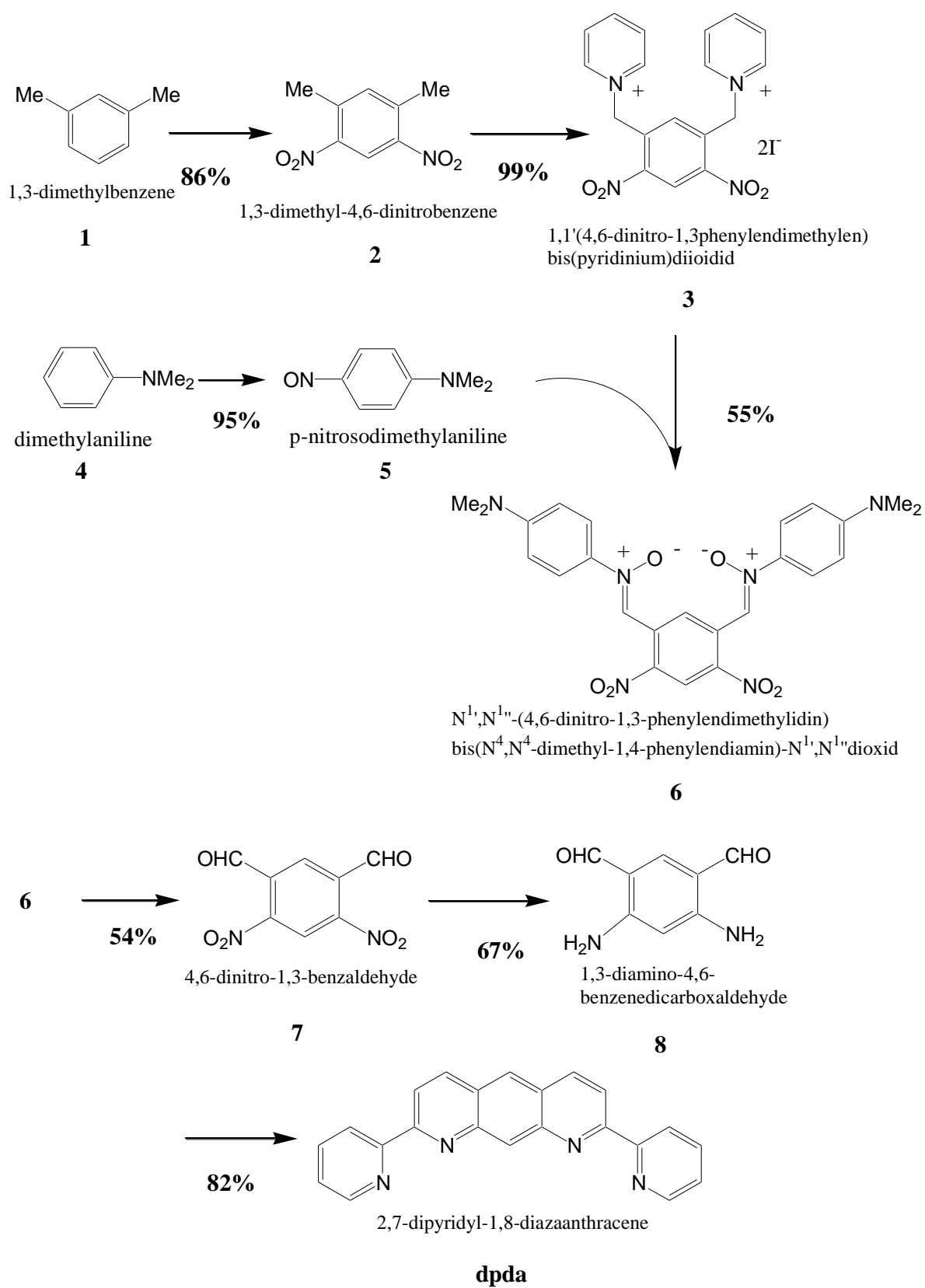
## 2.4 結言

配位子 dpda を合成した。Ru : dpda = 3 : 1 の割合で反応させることで二核錯体 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$ の合成に成功した。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$ を硝酸銀水溶液中で加温することで $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$ の生成に成功した。

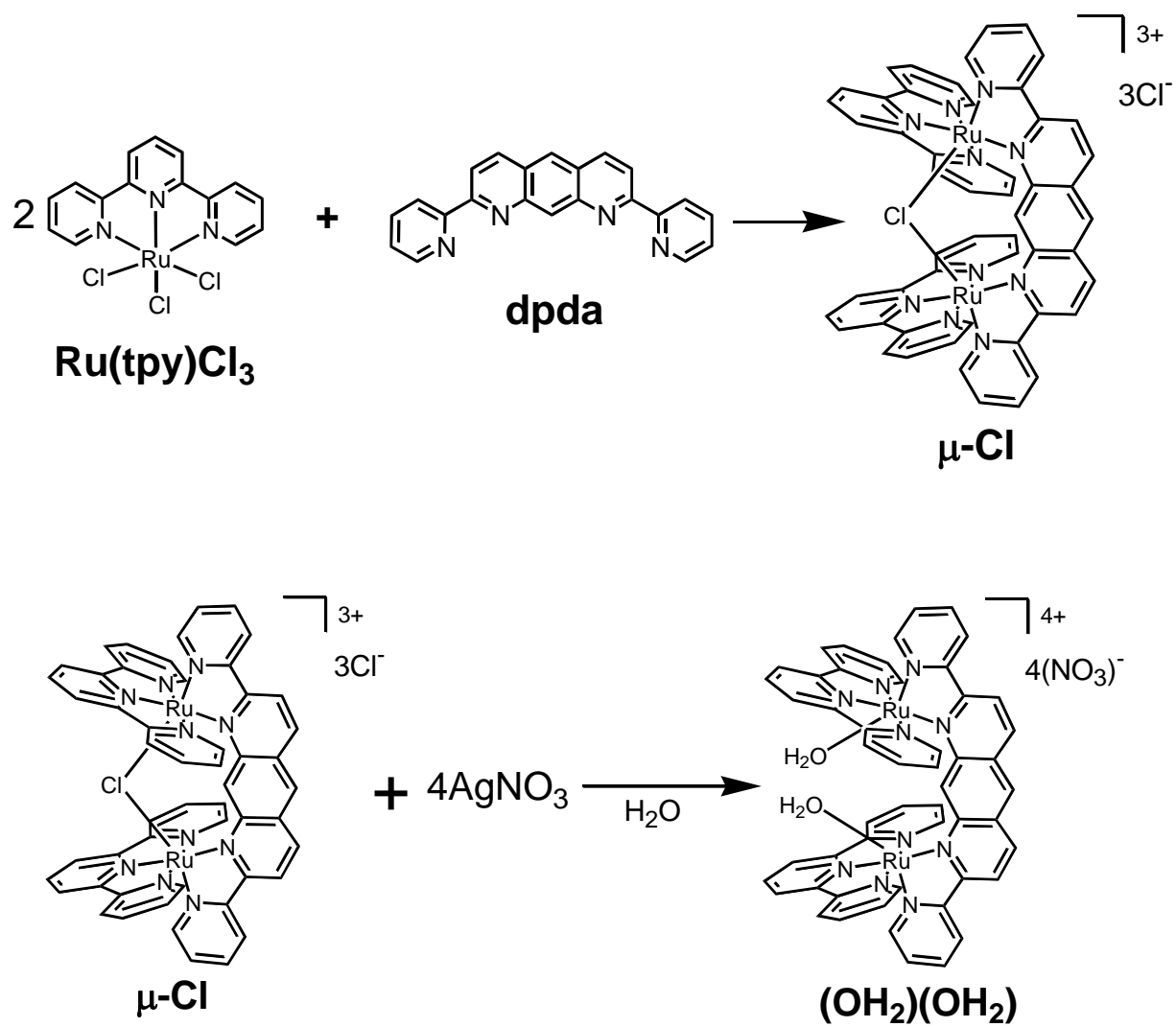
$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$ の pH 依存性を調べた。pH 変化による  $^1\text{H}$  NMR スペクトル変化を観察したが、pH 調製に硫酸を用いたところ硫酸が配位した錯体と思われるピークが観測された。このことから pH 調製に硫酸ではなく硝酸が適していると判断した。次に pH 変化による UV-vis 吸収スペクトル変化を観察した。酸性側ではスペクトルに変化は見られなかった。中性付近では等吸収点を持ちながらスペクトルが変化した。pKa は 6.0

と算出された。塩基性側では pH 13 以上からさらにスペクトルが変化した。このことから二段階の反応が起きていると考えられるので、一段階目は  $(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$  から  $(\text{OH}_2)(\text{OH})$ 、二段階目では  $(\text{OH}_2)(\text{OH})$  から  $(\text{OH})(\text{OH})$  の変化だと考えられる。ESI MS より各 pH において  $\text{OH}_2$  配位子が外れたフラグメントピークが観測された。アンチリジン骨格を有する二核錯体では、pH10.5 で  $\text{Ru}_2\text{L}\cdot\text{OH}$  から  $\text{OH}_2$  がさらに配位した  $\text{Ru}_2\text{L}\cdot\text{OH}_2\text{OH}$  となることが明らかになっている。ジアザアントラセン骨格では Ru-Ru 間が広いためアコ配位子が容易に二つ配位しジアコ構造をとり、pH 変化によってアコヒドロキソ、ジヒドロキソ構造へと変化していくと示唆される。

DFT 計算より  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  と  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$  のエネルギー差から pKa の算出を試みたが、計算値 14.1 は実験値 6.02 とは大きく違っていた。これは各 pH で想定している化学種が異なる、もしくは計算上では考慮しきれない相互作用等が実際には働いていることなどが原因として考えられる。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  と  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  では計算値 14.8 は実験値 15 と近い値になった。今後はさらなる検討が必要である。



Scheme1 Scheme of synthesis of 2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene

Scheme2 Scheme of synthesis of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$

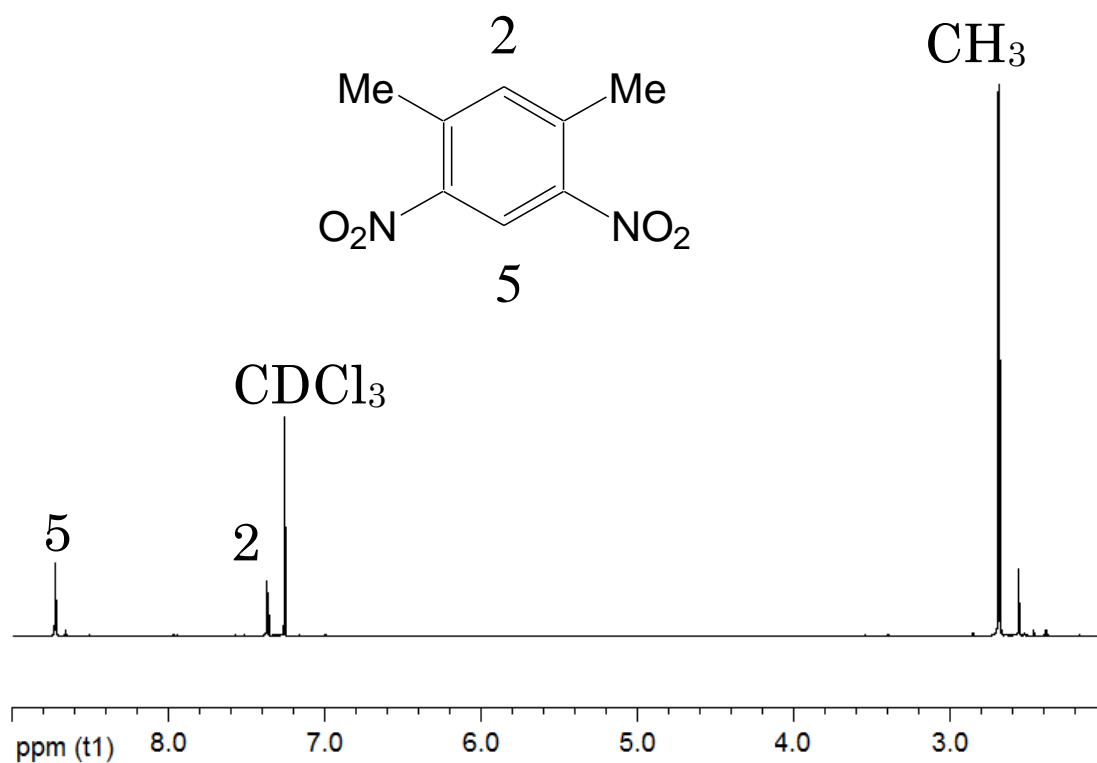


Fig.1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 1,3-dimethyl-4,6-dinitrobenzene(2) in CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.72(s, 1H), 7.37(s, 1H), 2.69(s, 6H)

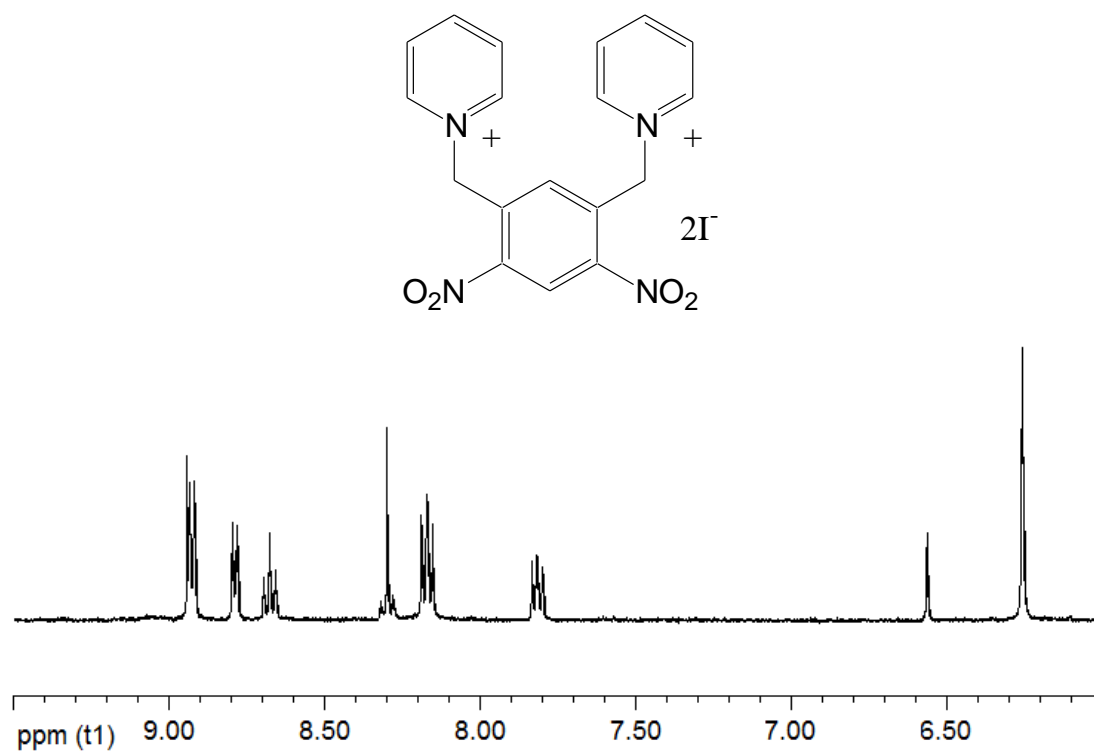


Fig.2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of

**1,1'-(4,6-Dinitro-1,3-phenyldimethylen)bis(pyridinium)diiodide(3)** in  $\text{DMSO}-d_6$

$^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.94-8.90(m), 8.80-8.77(m), 8.70-8.65(m), 8.33-8.27(m), 8.20-8.14(m), 7.84-7.78(m), 6.56(s), 6.26(s)



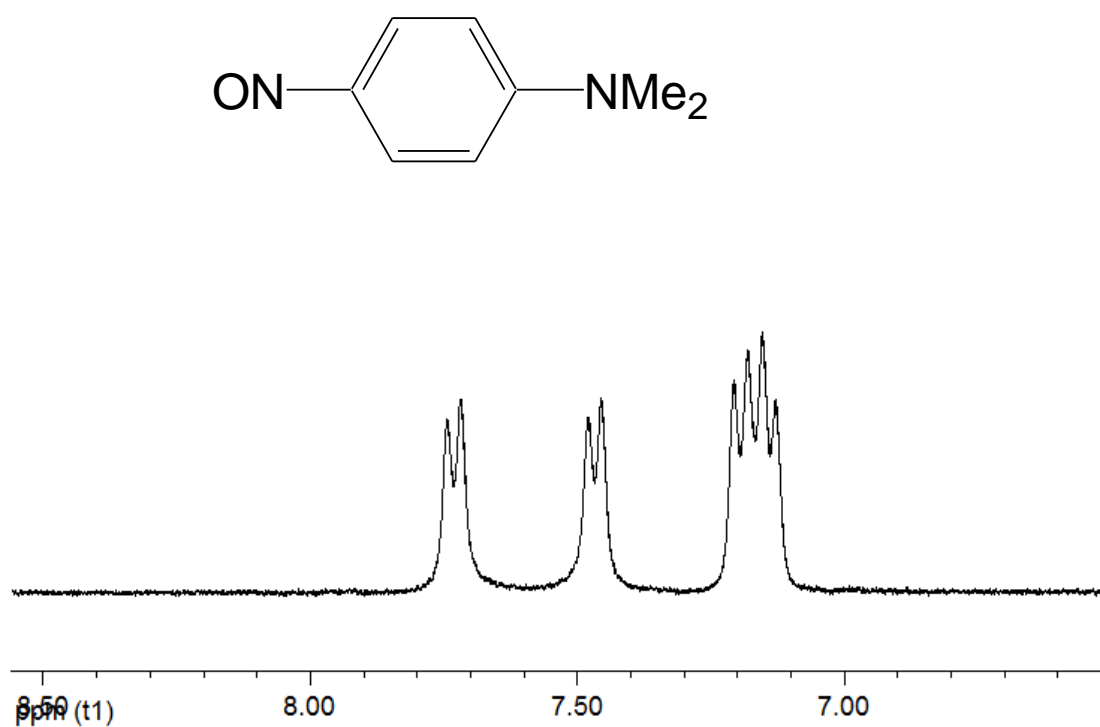


Fig.3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of **p-nitrosodimethylaniline(5)** in D<sub>2</sub>O

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, D<sub>2</sub>O) δ 7.73 (d, 1H), 7.46(d, 1H), 7.23-7.10(m, 2H), 3.51(s, 6H)

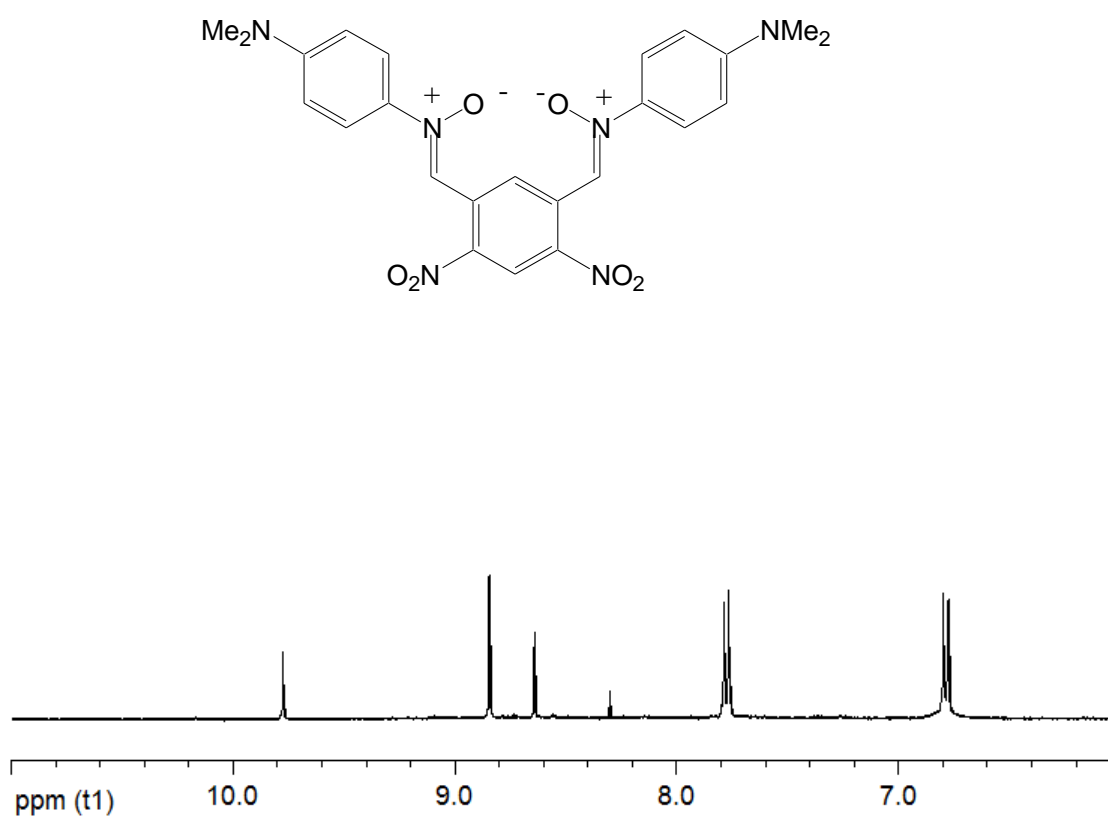


Fig.4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **N1',N1''-(4,6-Dinitro-1,3-phenyldimethylidin)bis(N4,N4-dimethyl-1,4-phenyldiamin)-N1',N1''dioxid(6)** in  $\text{DMSO-d}_6$

$^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  9.78(s), 8.85(s), 8.64(s), 8.30(s), 7.77(d), 6.79(d)

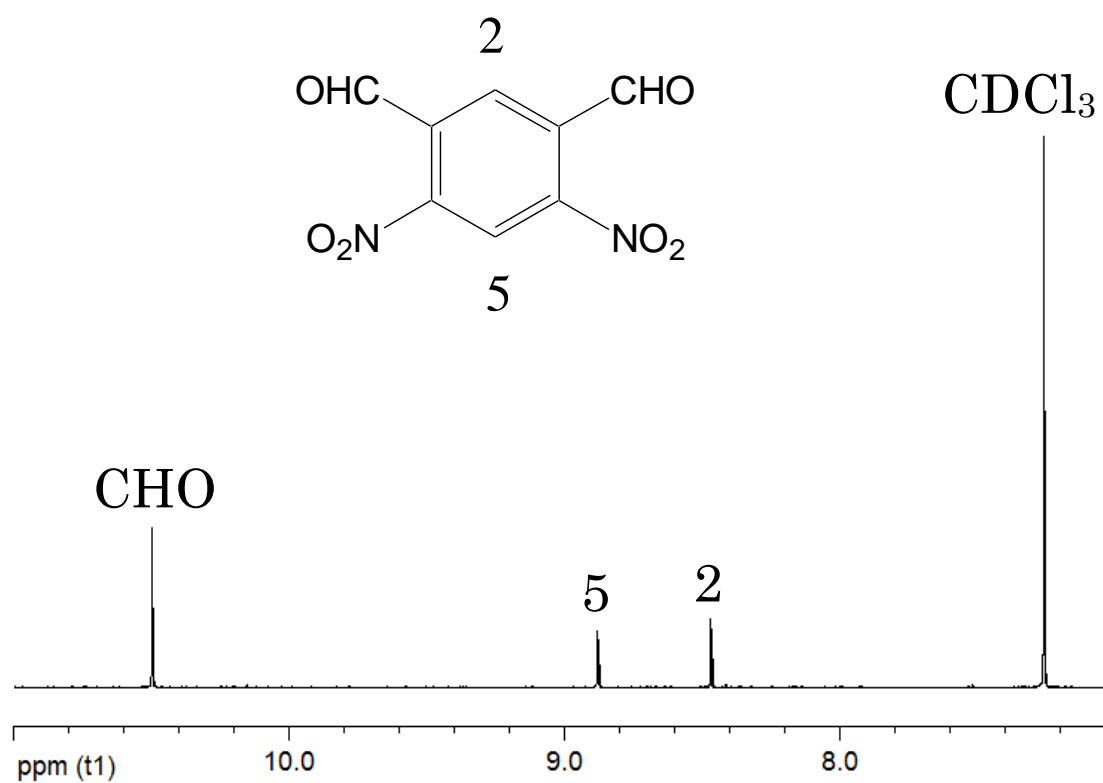


Fig.5 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 4,6-dinitro-1,3-benzaldehyde(7) in CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.50(s, 2H), 8.88(s, 1H), 8.47(s, 1H)

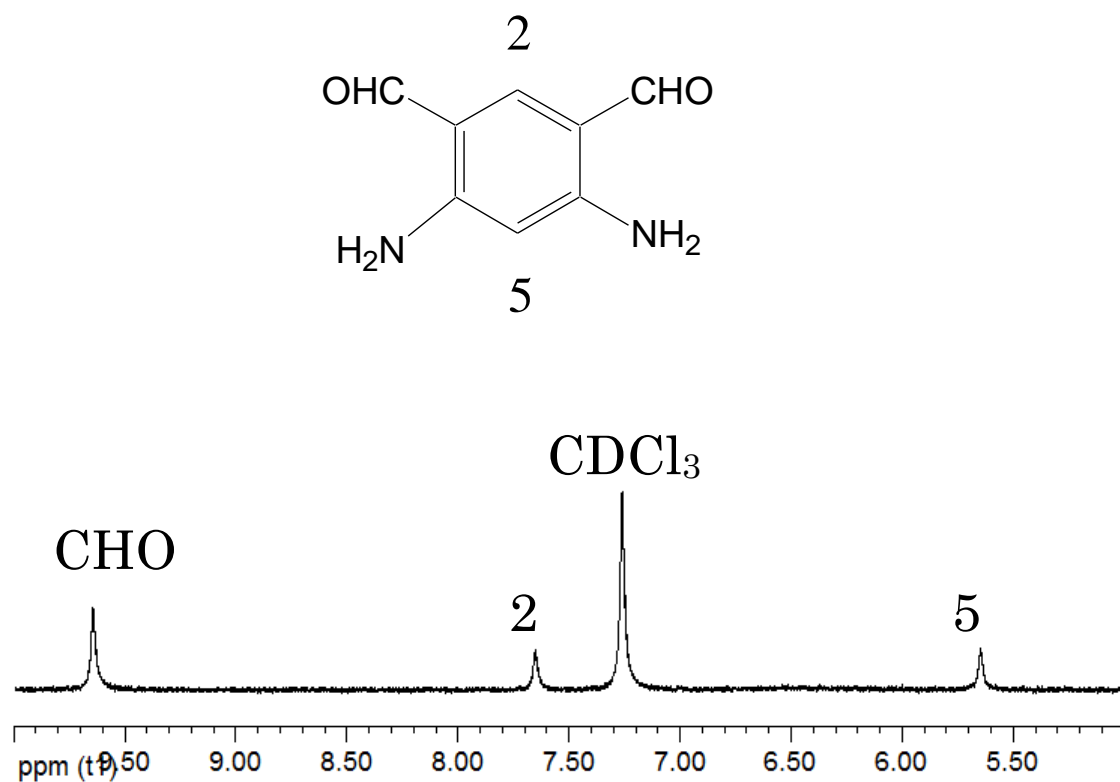


Fig.6  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1,3-diamino-4,6-benzenedicarboxaldehyde(8)** in  $\text{CDCl}_3$   
 $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.65(s, 2H), 7.66(s, 1H), 5.65(s, 1H)

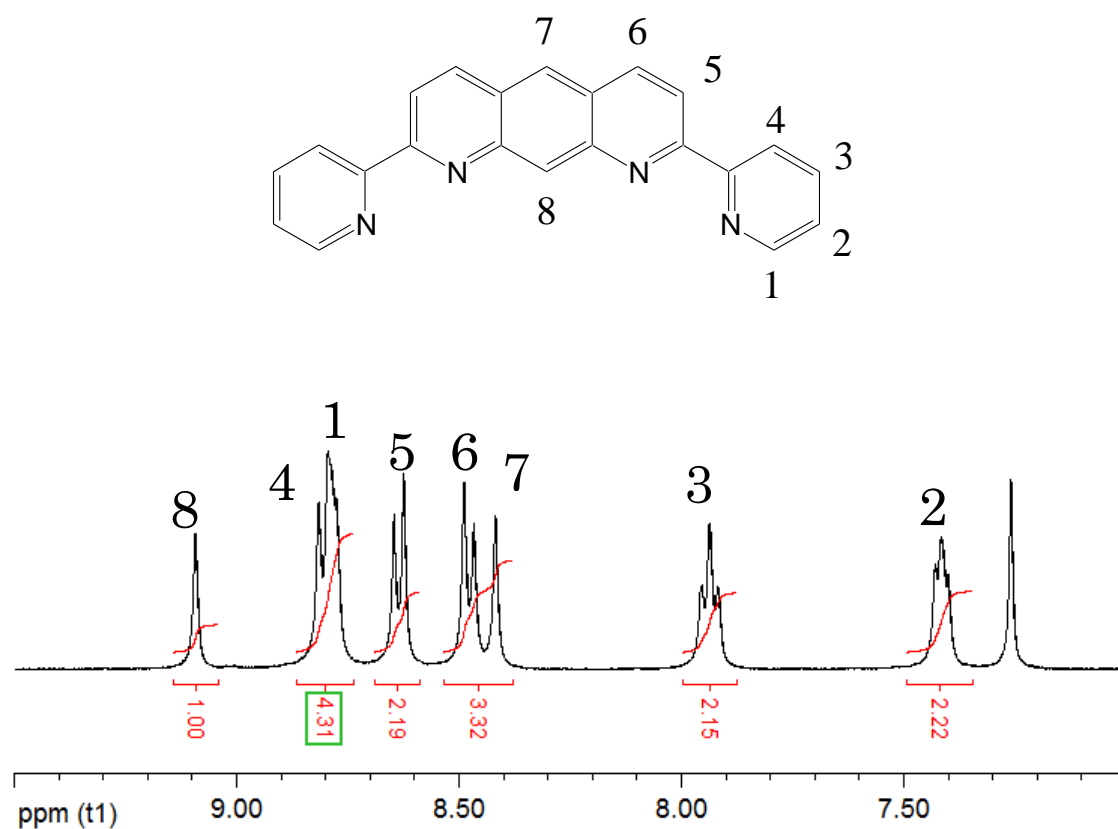
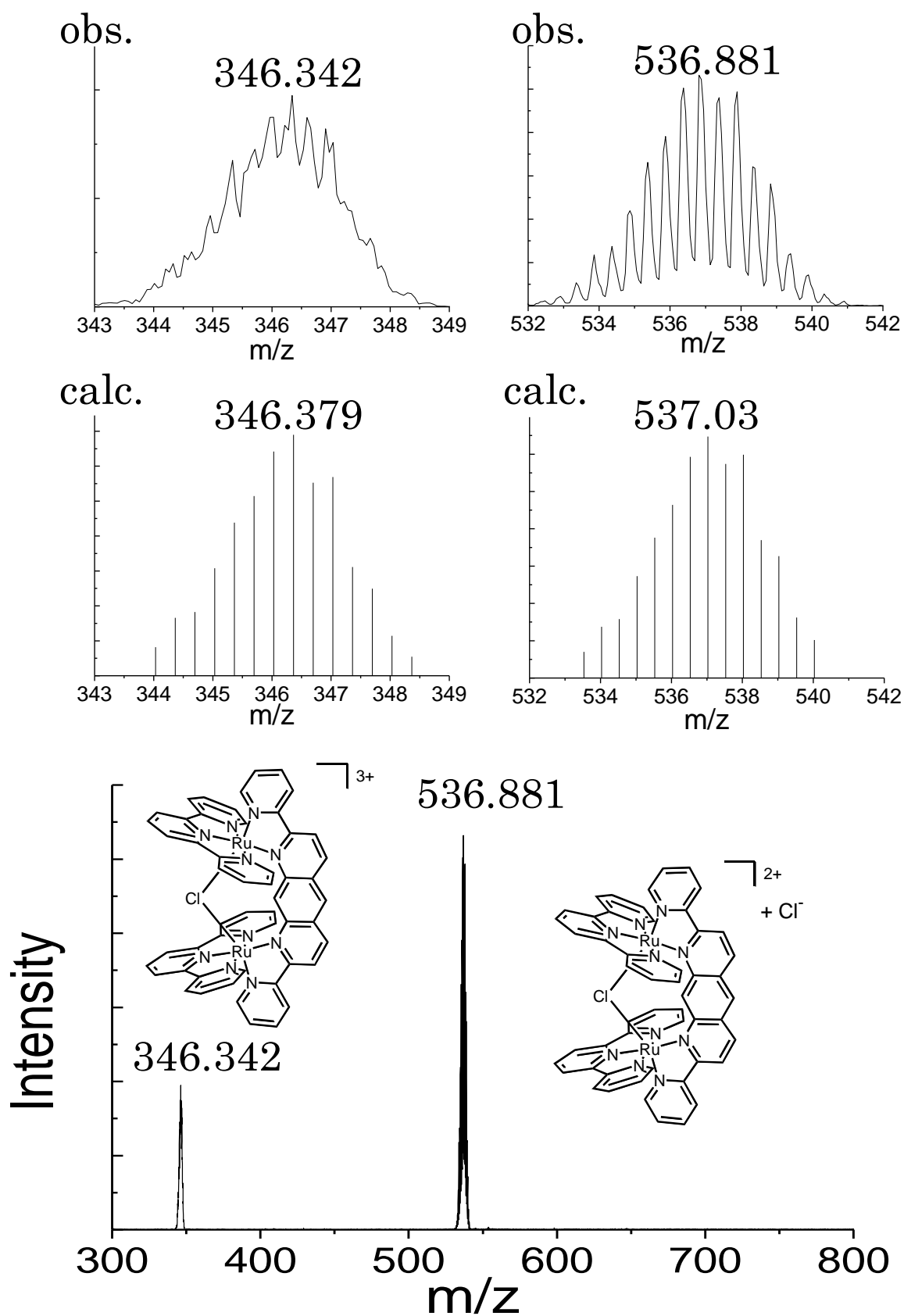


Fig.7  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2,7-dipyridyl-1,8-diazaanthracene(9, dpda)** in  $\text{CDCl}_3$   
 $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.09(s, 1H), 8.84-8.75(m, 4H), 8.64(d,  $J = 8.8\text{Hz}$ , 2H),  
 8.48(d,  $J = 8.8\text{Hz}$ , 2H), 8.42(s, 1H), 7.94(t,  $J = 7.2\text{Hz}$ , 2H), 7.42(m, 2H)

Fig.8 ESI MS of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$

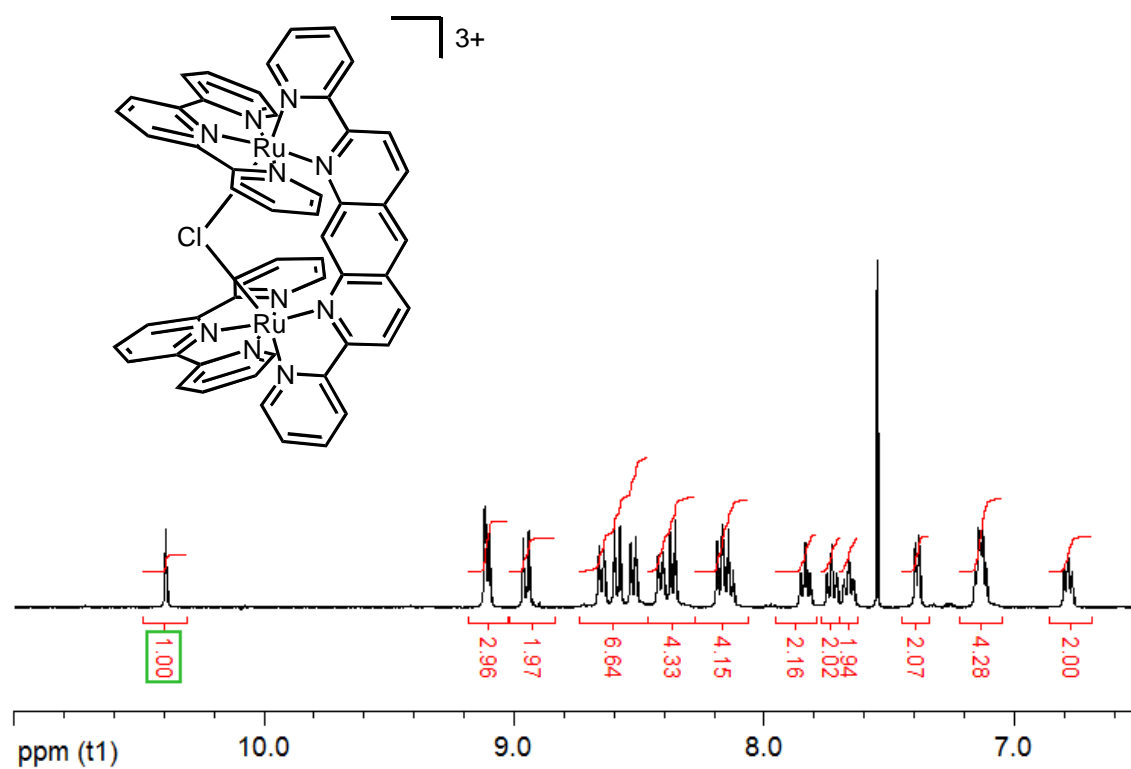


Fig.9  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$

$^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  10.39(s, 1H), 9.11(m, 3H), 8.95(d,  $J = 9.0\text{Hz}$ , 2H), 8.68-8.50(m, 6H), 8.45-8.34(m, 4H), 8.21-8.11(m, 4H), 7.83(t,  $J = 7.6$ , 7.6Hz, 2H), 7.73(t,  $J = 7.6$ , 7.6Hz, 2H), 7.66(t,  $J = 7.6$ , 7.6Hz, 2H), 7.39(d,  $J = 5.5\text{Hz}$ , 2H), 7.18-7.10(m, 4H), 6.78(t,  $J = 6.4$ , 6.4Hz, 2H), 6.15(d,  $J = 5.4\text{Hz}$ , 2H)

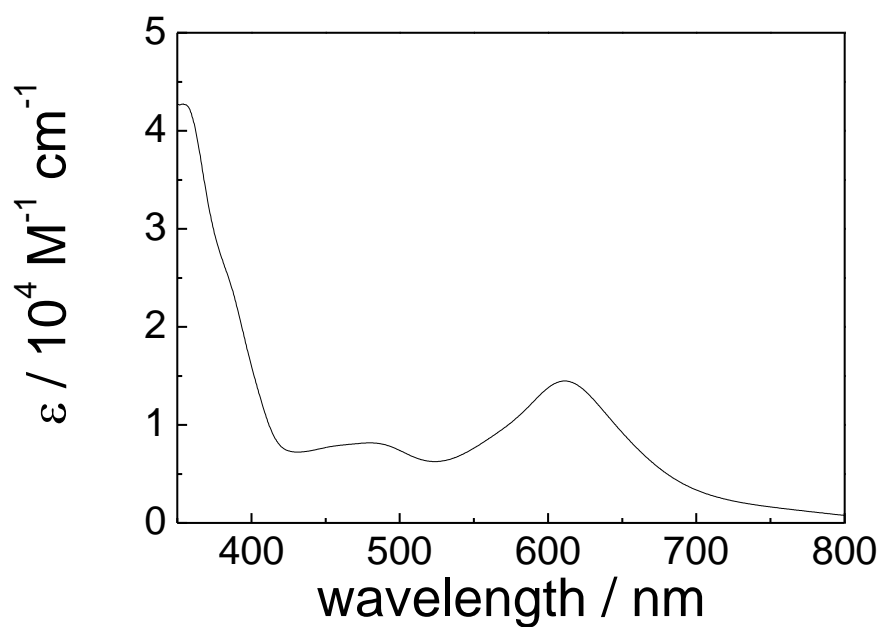
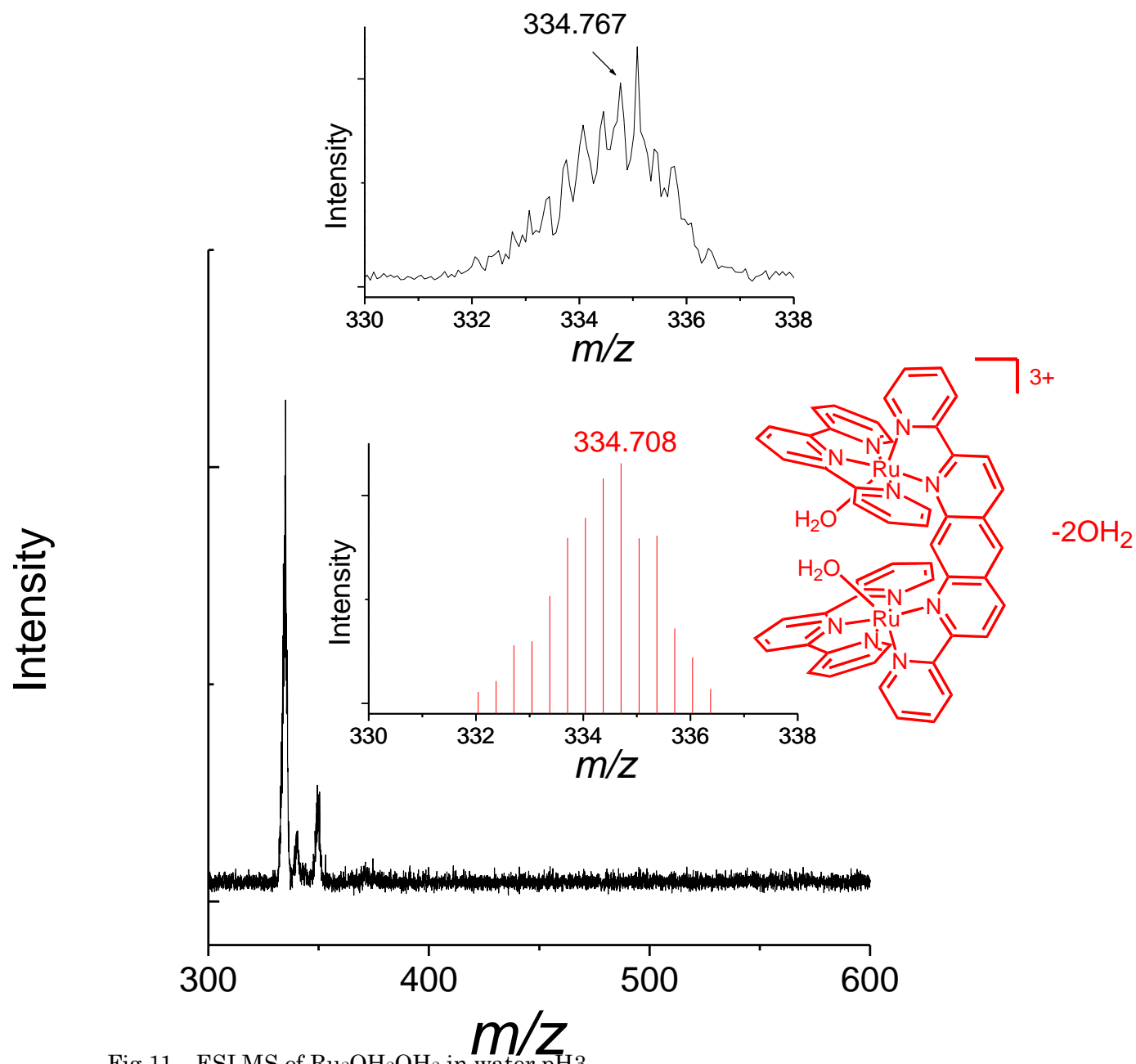


Fig.10 UV-visible absorption of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$  in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$

Table1 Spectral data for  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-Cl})]\text{Cl}_3$

$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\varepsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
480, 611	8000, 14000



Fig.11 ESI MS of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  in water pH3

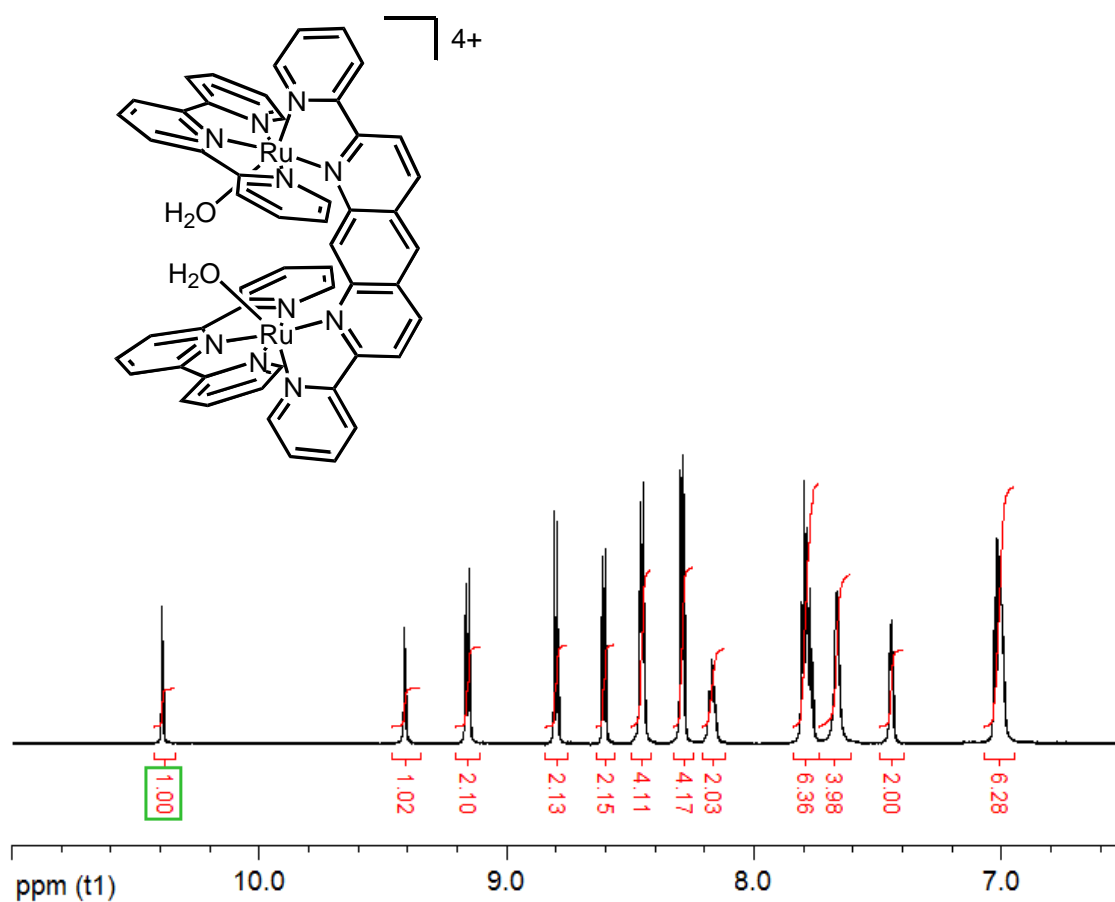


Fig.12  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$

$^1\text{H}$  NMR(700MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  10.39 (s, 1H), 9.41 (s, 1H), 9.16 (d,  $J = 9.1\text{Hz}$ , 2H), 8.80 (d,  $J = 9.1\text{Hz}$ , 2H), 8.61 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 2H), 8.46 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 4H), 8.29 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 4H), 8.17 (t,  $J = 7.9, 7.9\text{Hz}$ , 2H), 7.81-7.76 (m, 6H), 7.66 (s, 2H), 7.44 (d,  $J = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 7.03-6.99 (m, 6H)

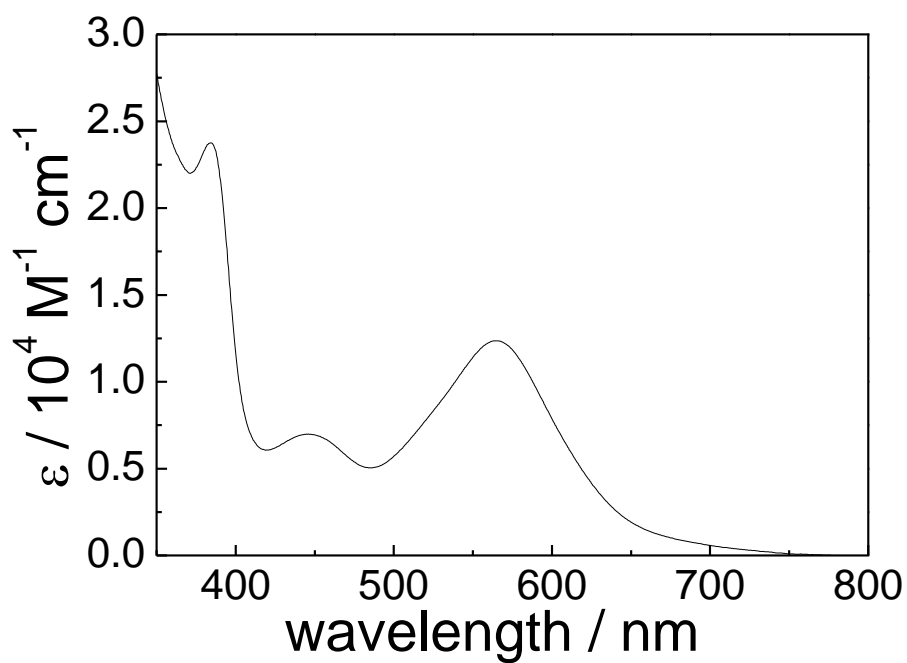


Fig.13 UV-visible absorption spectrum of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$

Table2 Spectral data for  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$

$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
446, 565	7000, 12000

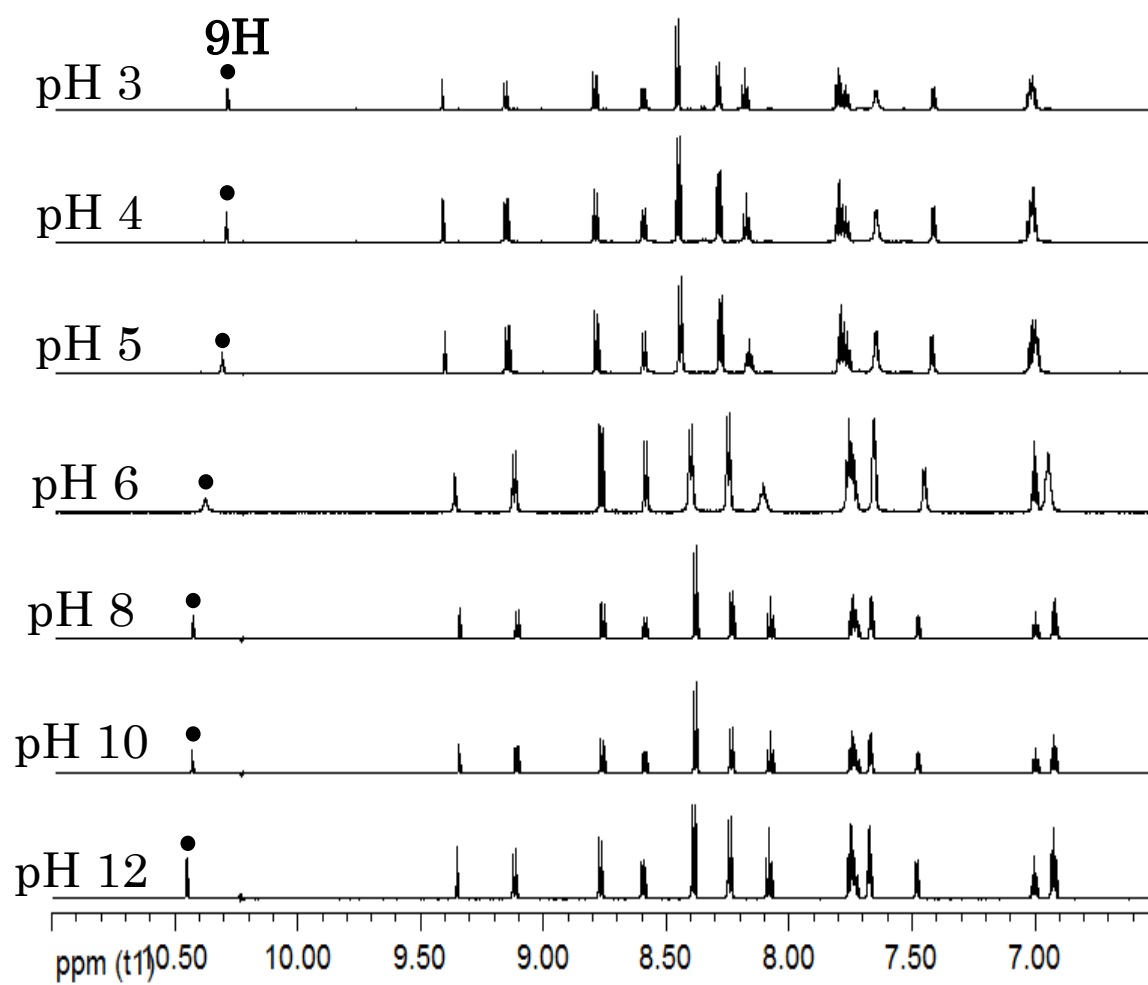


Fig.14 pH dependence of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 2-12)

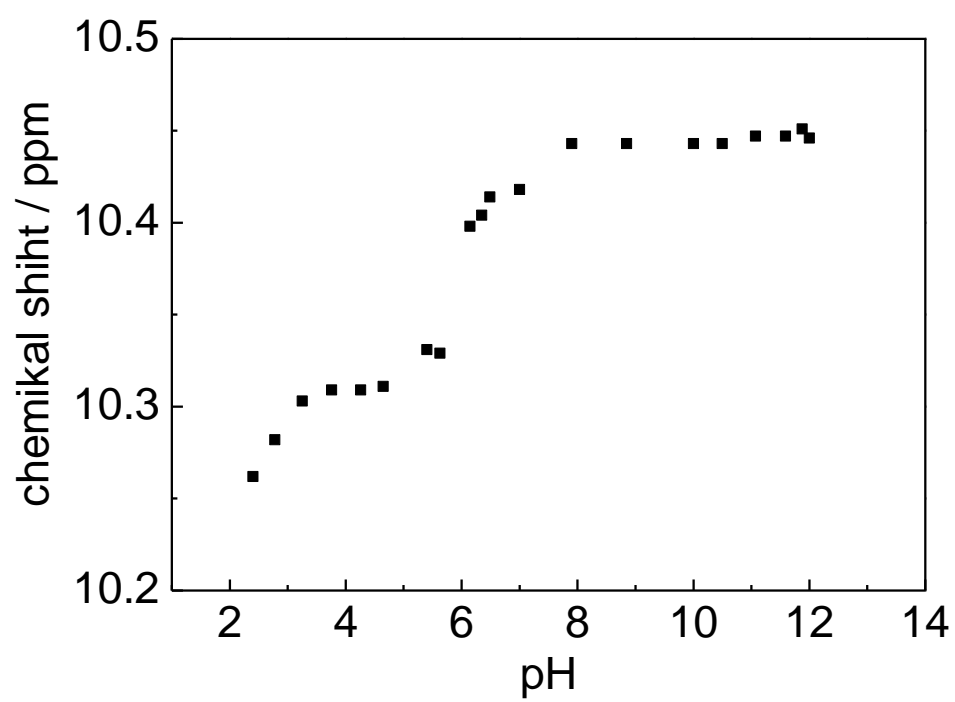


Fig.15 pH dependence of chemical shift of **aquo complex** in D<sub>2</sub>O

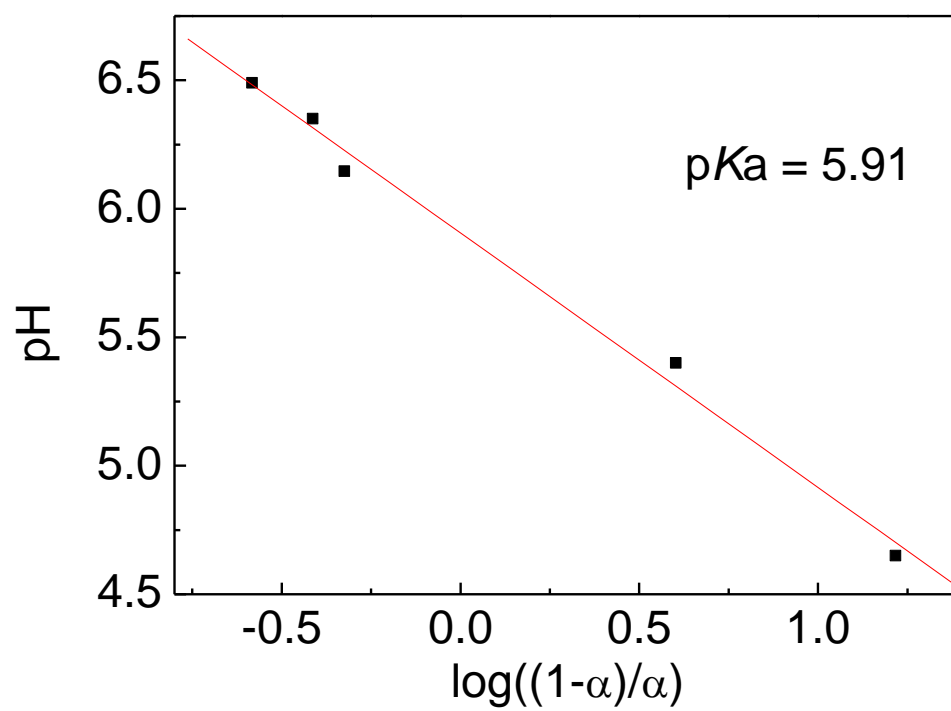


Fig.16 pH versus  $\log((1-\alpha)/\alpha)$  of **aquo complex** in  $D_2O$

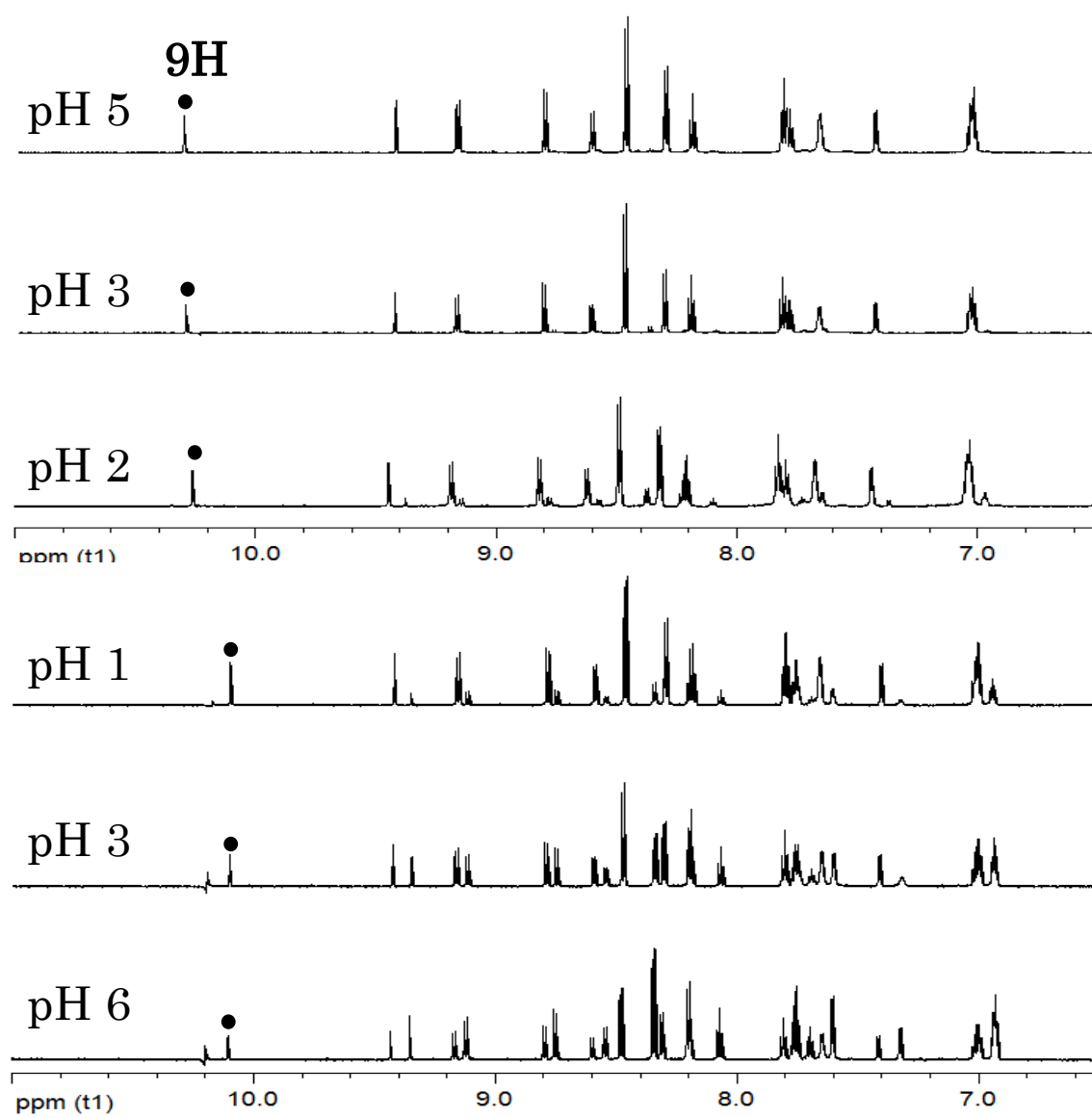


Fig.17 pH dependence of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 5 $\rightarrow$ 1 $\rightarrow$ 6)

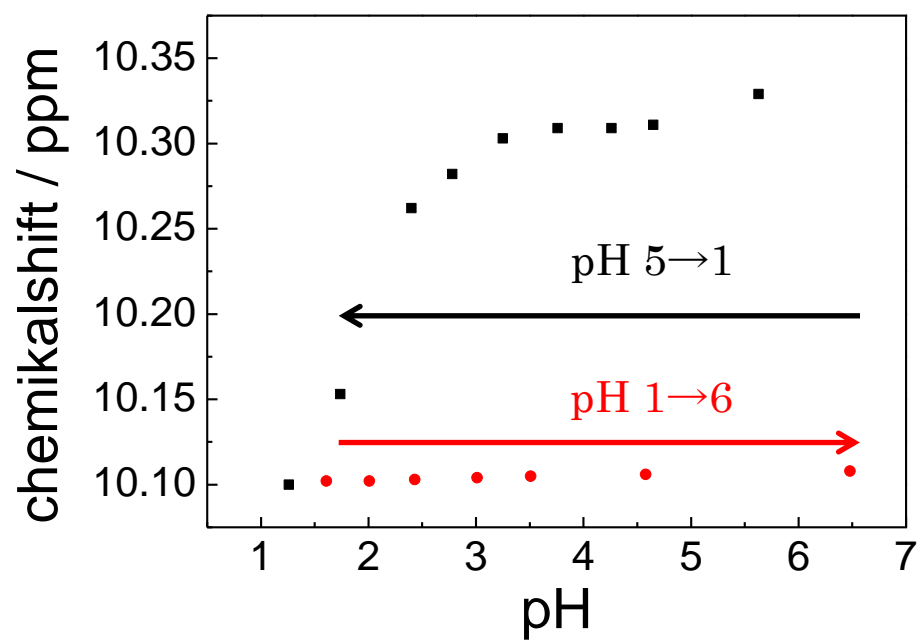


Fig.18 pH dependence of chemical shift of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 5→1→6)



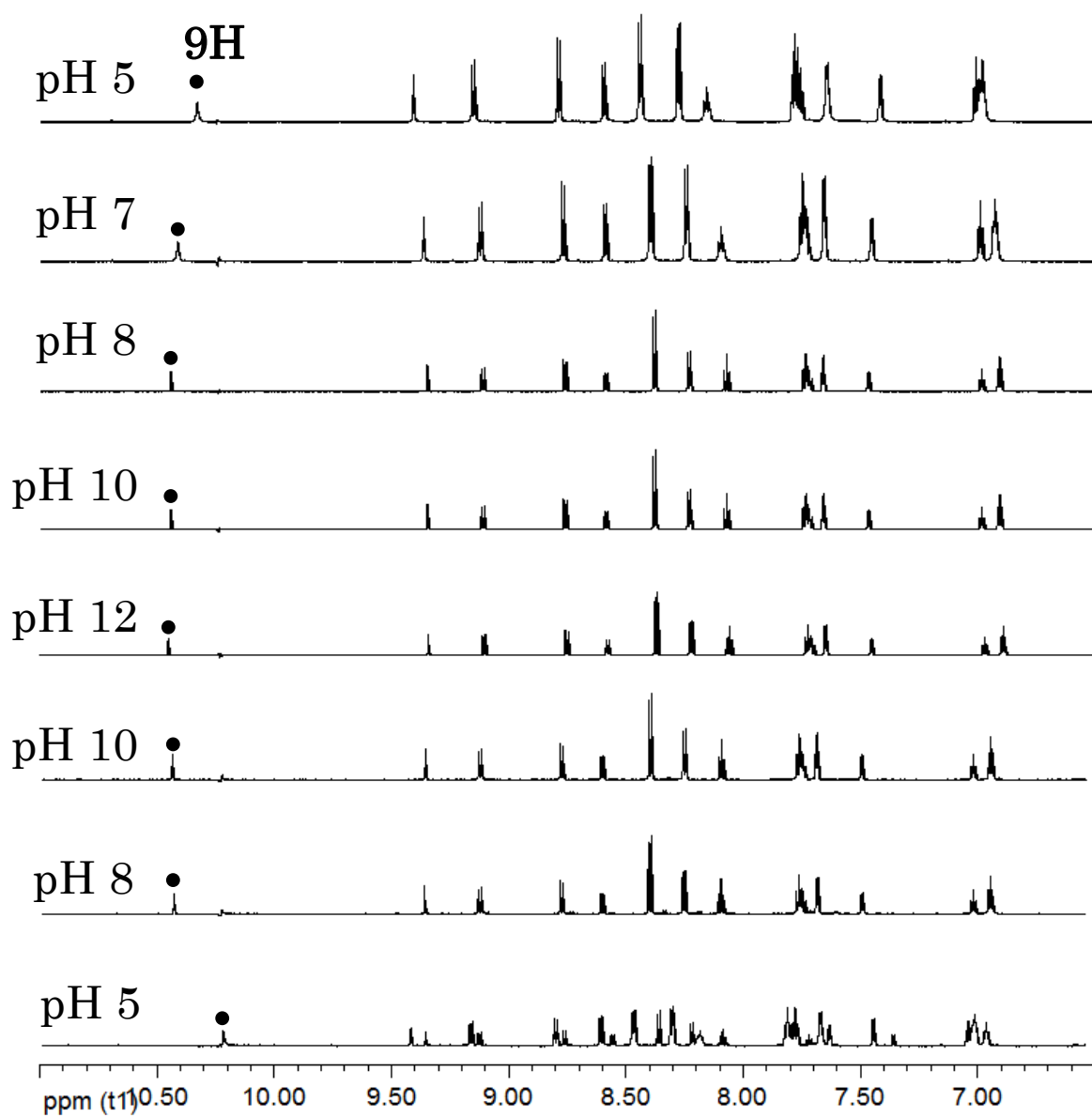


Fig.19 pH dependence of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 5 $\rightarrow$ 14 $\rightarrow$ 5)

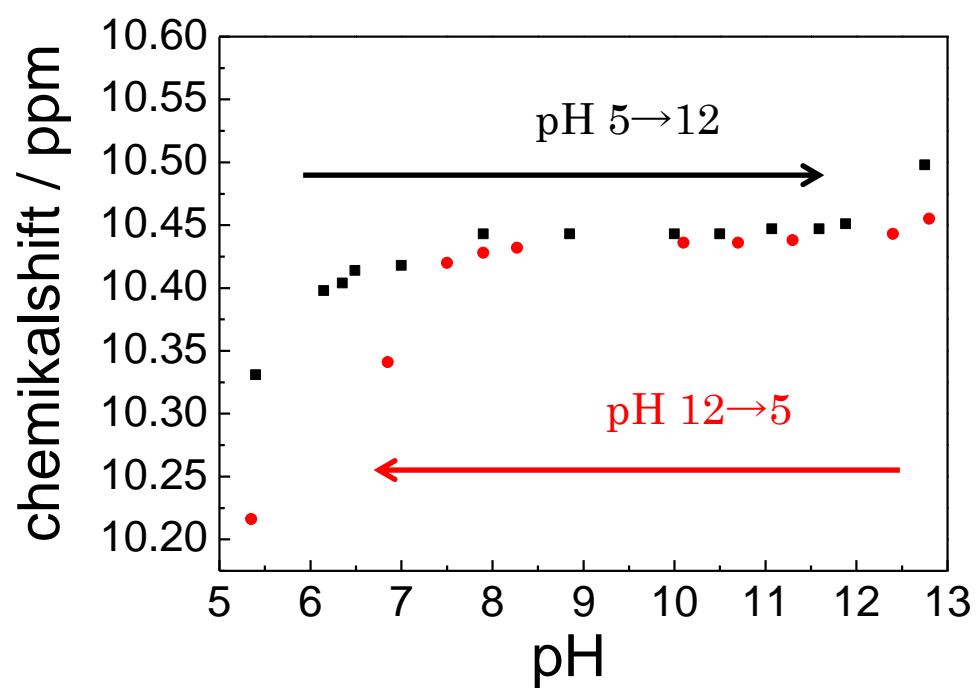


Fig.20 pH dependence of chemical shift of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$

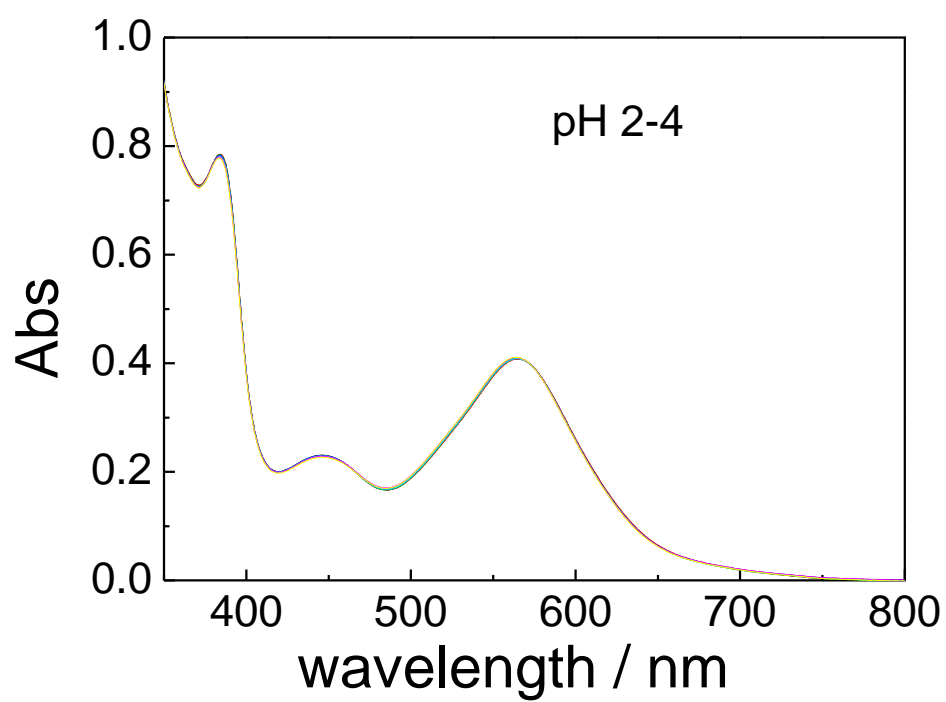


Fig.21 UV-visible absorption spectral change of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in titration with NaOH,  $\text{HNO}_3$  (pH 2-4)

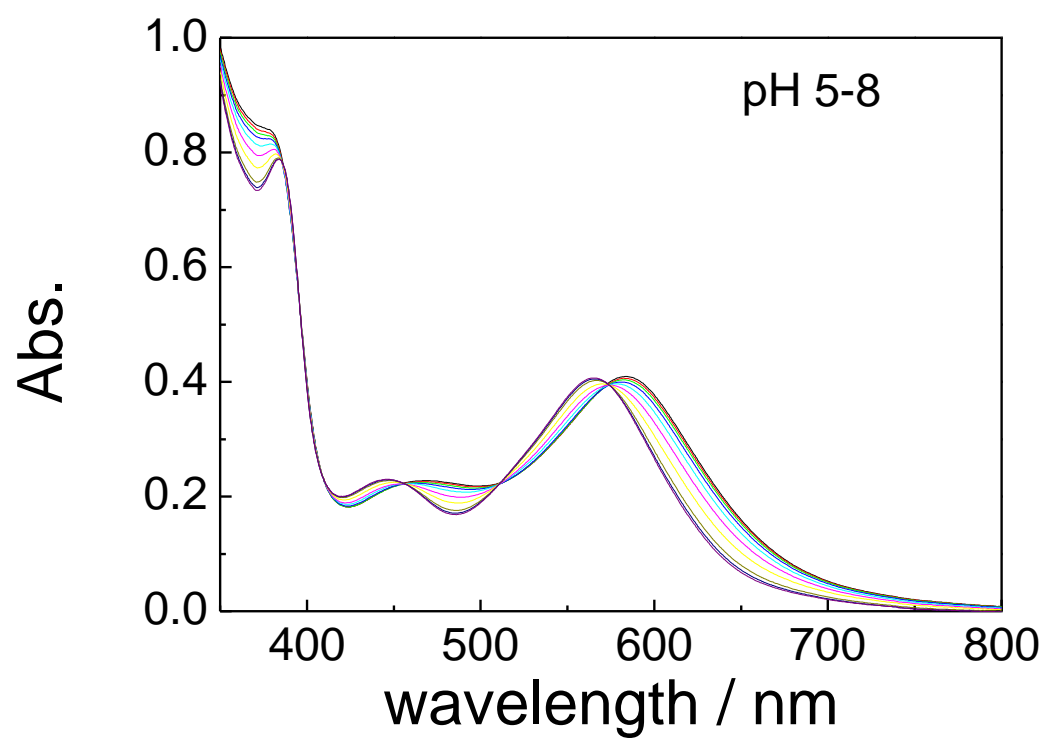


Fig.22 UV-visible absorption spectral change of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in titration with NaOH,  $\text{HNO}_3$  (pH 5-8)

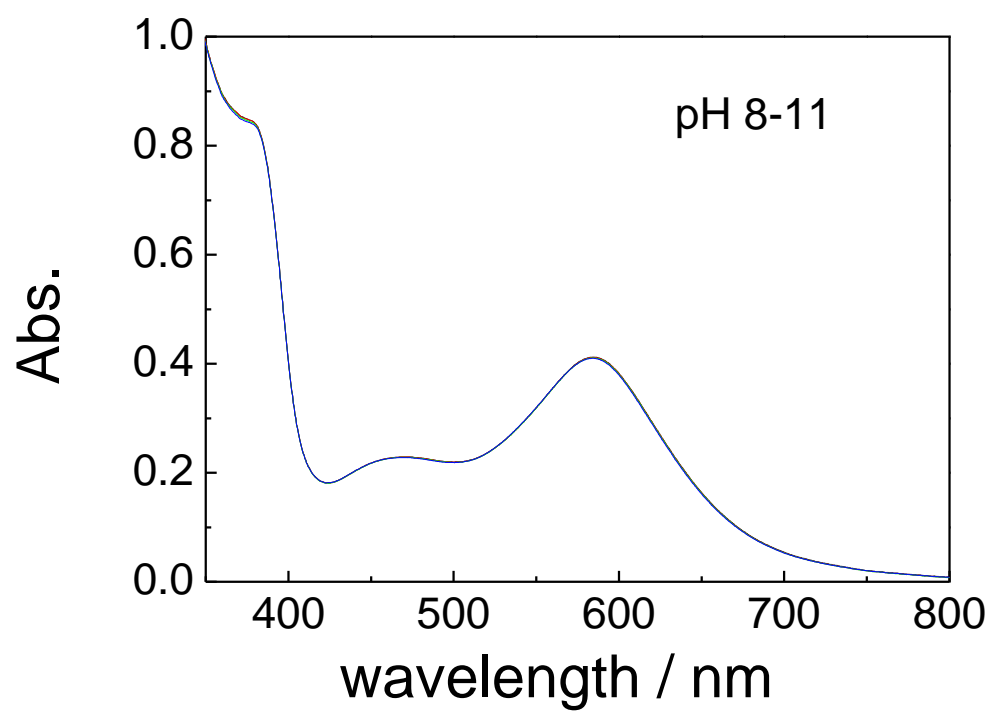


Fig.23 UV-visible absorption spectral change of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  in titration with NaOH,  $\text{HNO}_3$  (pH 8-11)

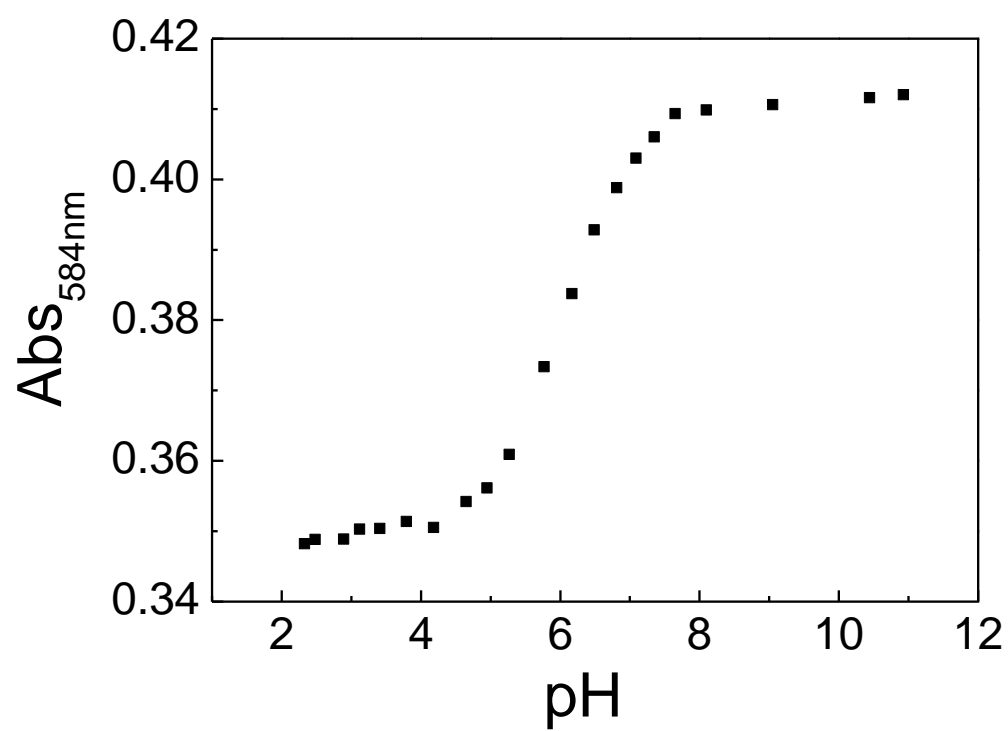


Fig.24 pH dependence of absrbance at 584nm of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$

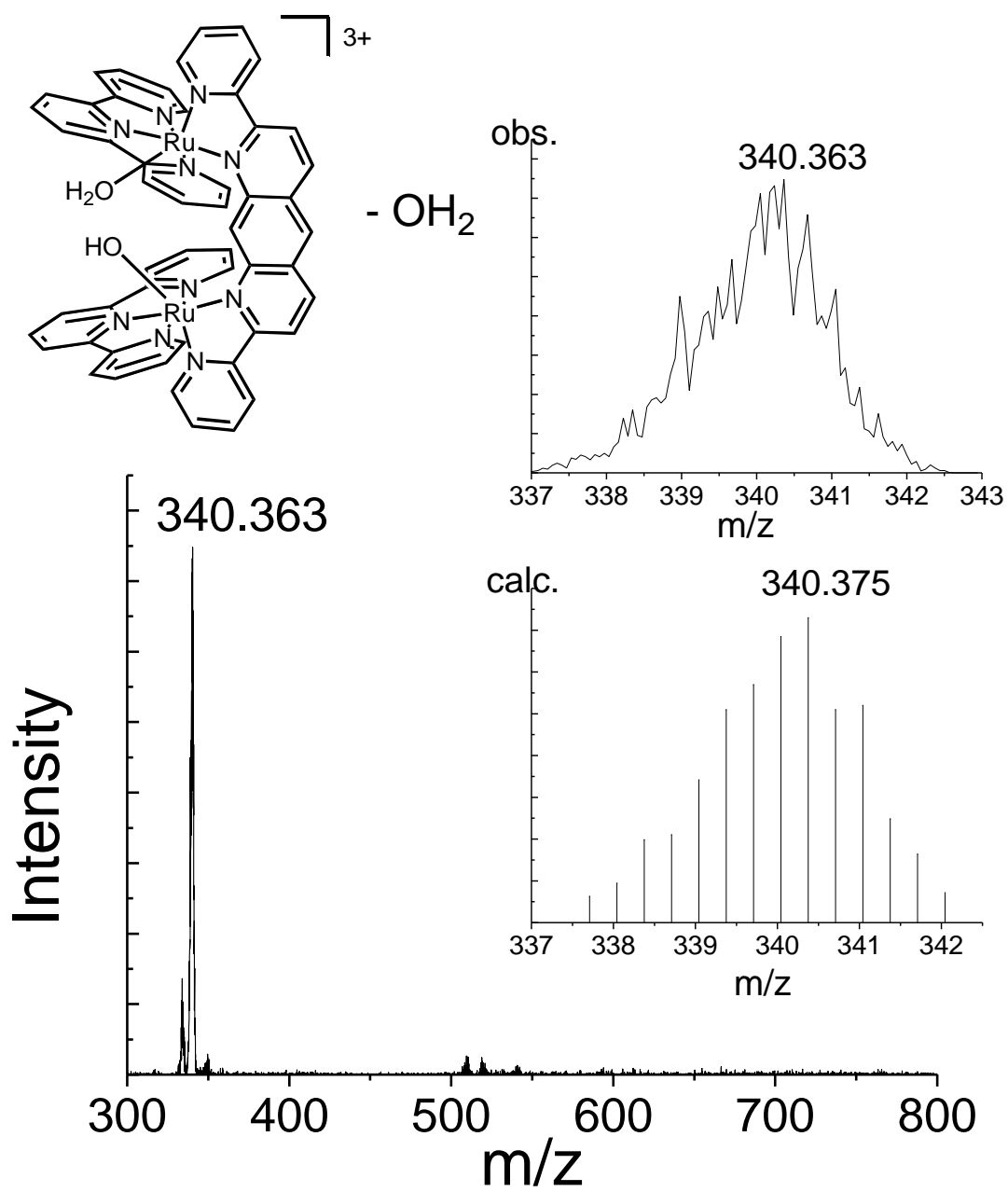


Fig.25 ESI MS of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$

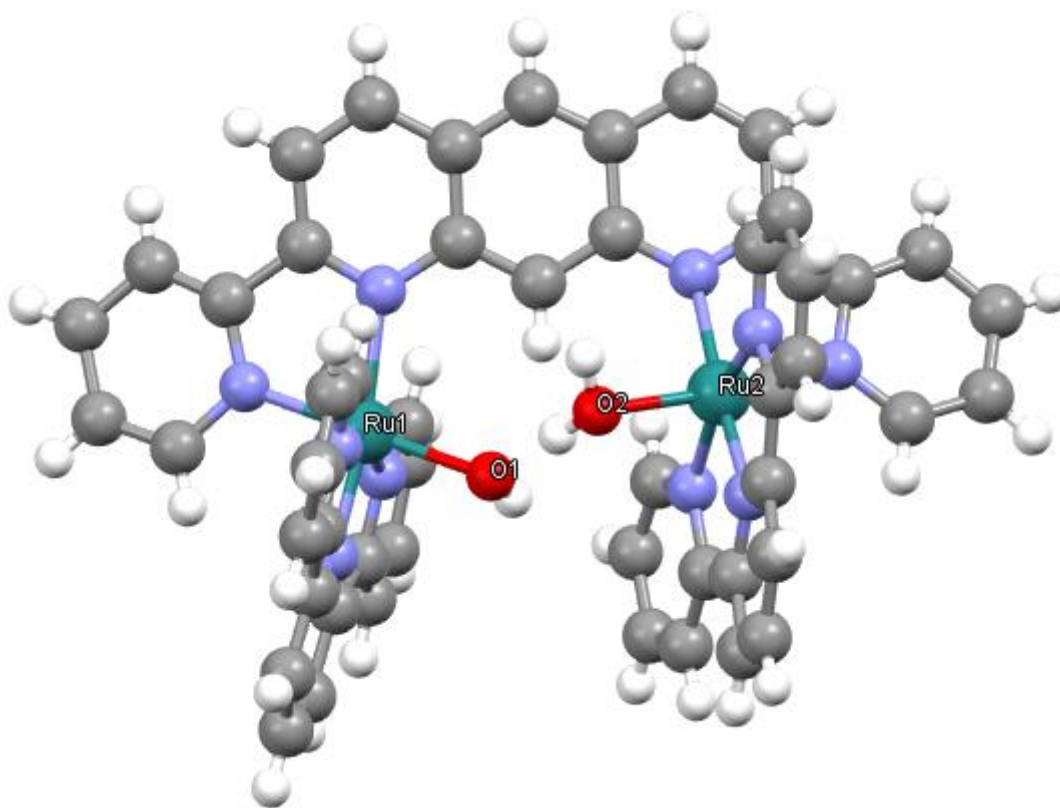


Fig.26 Crystal structure of  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$

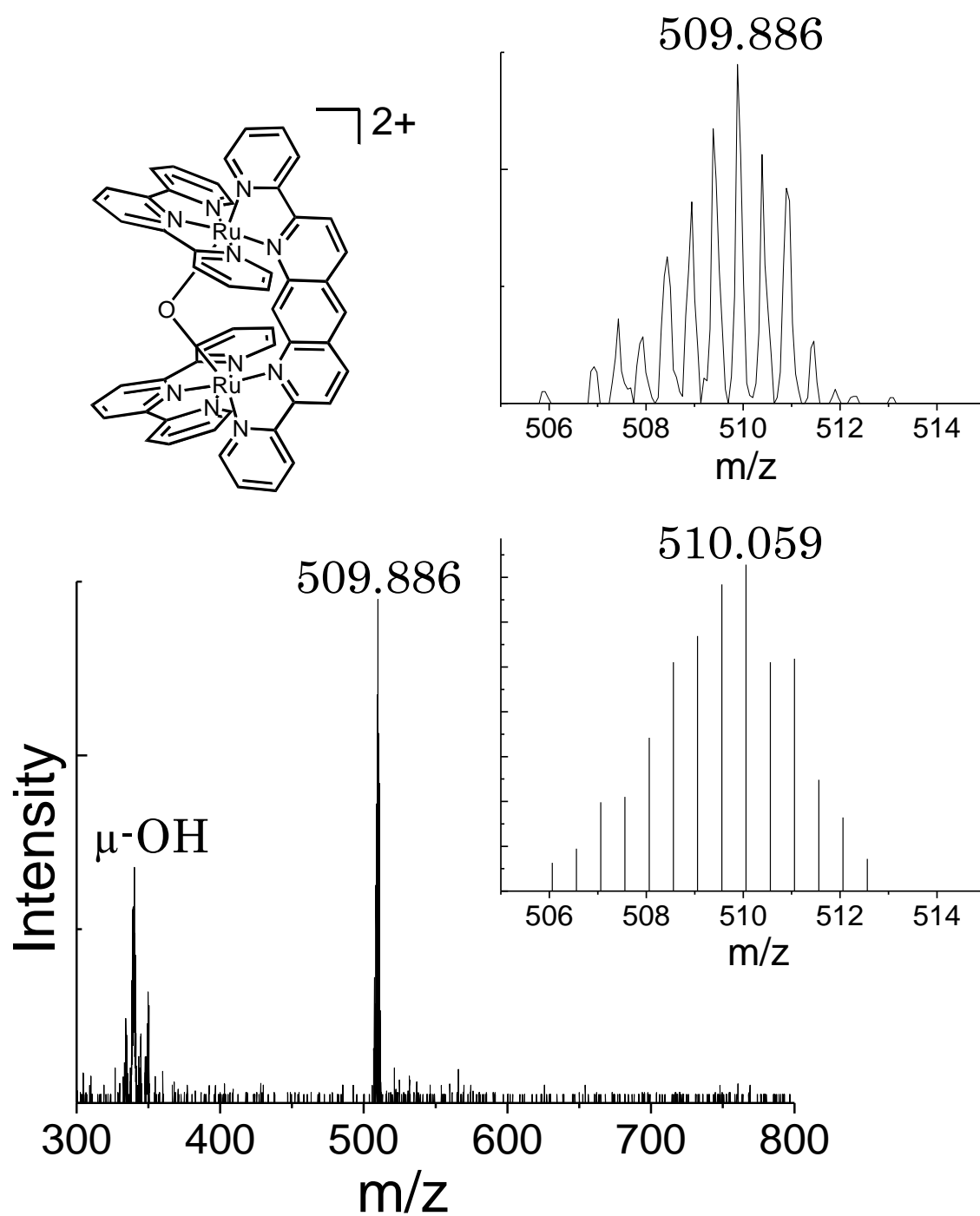


Table3 Crystallographic data of Ru<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(OH)

Compound	[Ru <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(OH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>10</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
fw	739.63
radiation	Mo K $\alpha$
crystal symmetry	triclinic
space group	$\bar{A}$
$a$ , Å	13.0714(2)
$b$ , Å	13.2819(2)
$c$ , Å	17.9626(3)
$\alpha$ , deg	85.7576(10)
$\beta$ , deg	80.2363(10)
$\gamma$ , deg	67.3884(9)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2837.00
$Z$	2
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	6.305
$T$ , K	100
$d_{\text{cal}}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.653
$T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.487, 0.751
$N_{\text{ref}}$	10258
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0505
$wR(F^2)$	0.1521
GOF	1.063

Table4 Selected bond distance and angle

Ru <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(OH)	
Ru1-O1	2.099
Ru2-O2	2.110
Ru1-Ru2	5.550
O1-H1	0.937
O2-H2	0.936
O1-O2	2.448
O1⋯Hc	1.499
Hc-O2	0.951
O1-Hc-O2	175.75

Fig.27 ESI MS of  $\mu$ -O in  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 11)

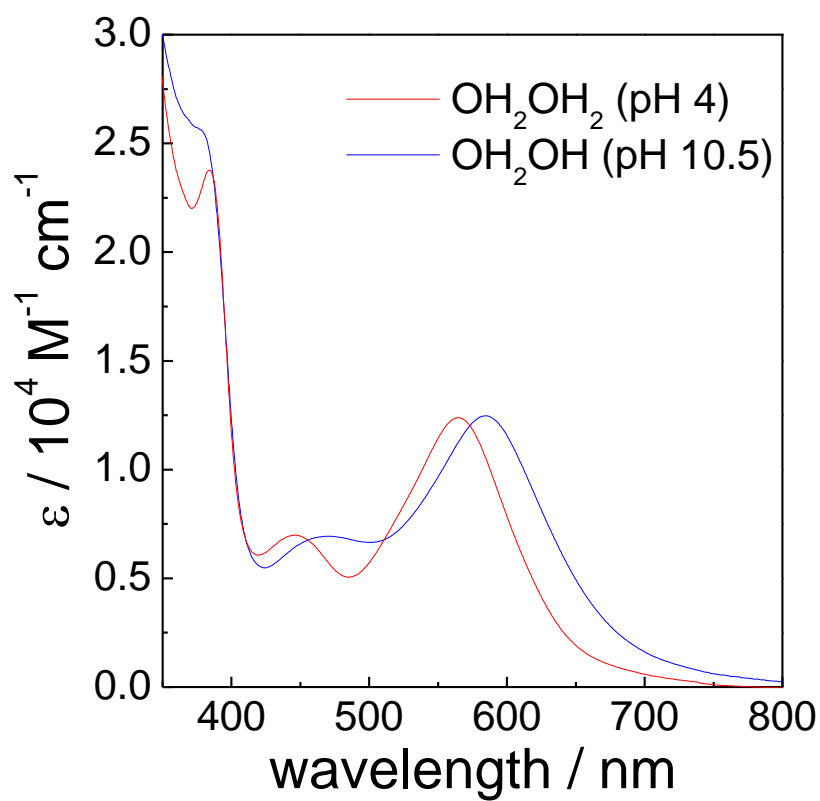


Fig.28 UV-visible absorption spectra of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  and  $\text{OH}_2\text{OH}$

Table5 Spectral data for  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  and  $\text{OH}_2\text{OH}$

complex	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\text{OH}_2\text{OH}_2$ (pH 4)	446, 565	7000, 12000
$\text{OH}_2\text{OH}$ (pH 10.5)	470, 584	7000, 12000

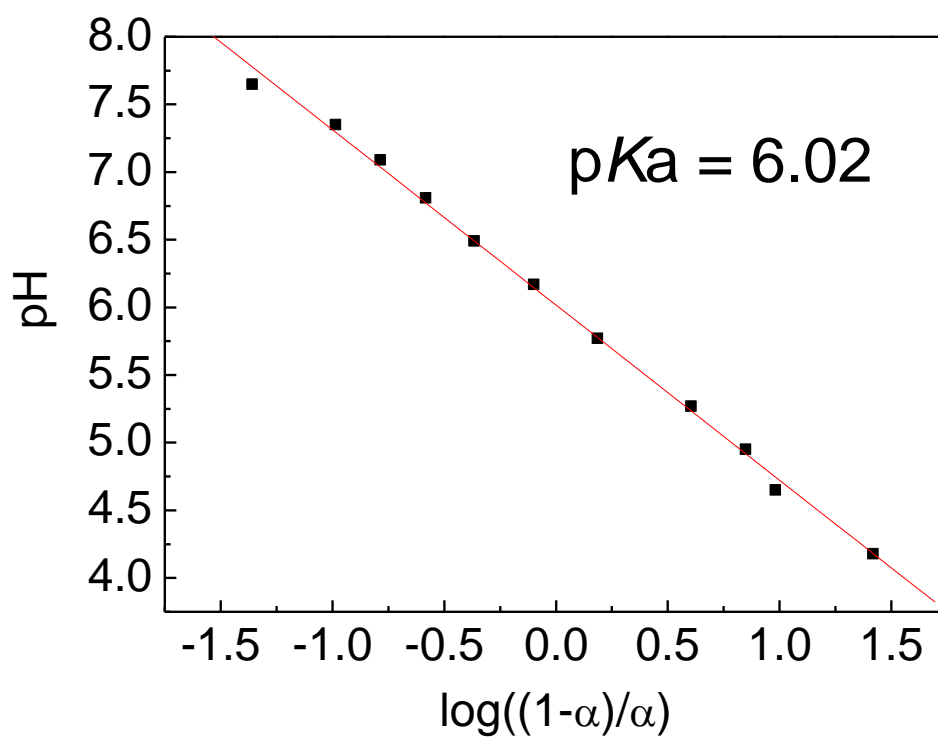
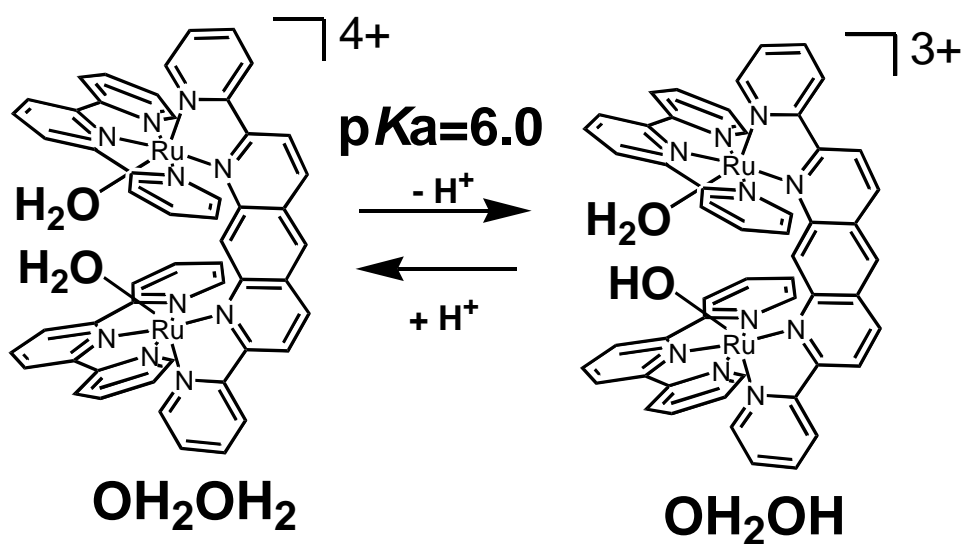
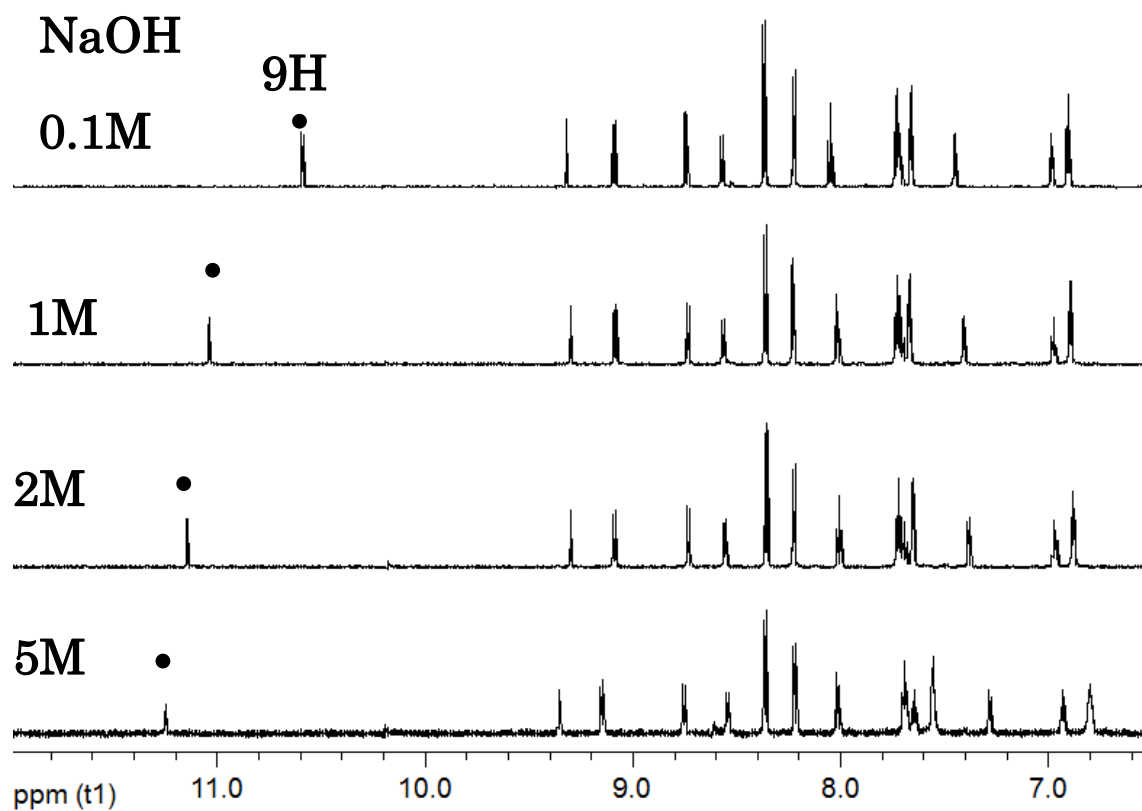


Fig.29 pH versus  $\log((1-\alpha)/\alpha)$  at 584nm of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$



Scheme3 Reaction scheme of  $\text{OH}_2\text{OH}_2$

Fig.30 pH dependence of  $^1\text{H}$  NMR spectral change of  $\text{Ru}_2\text{L}'$

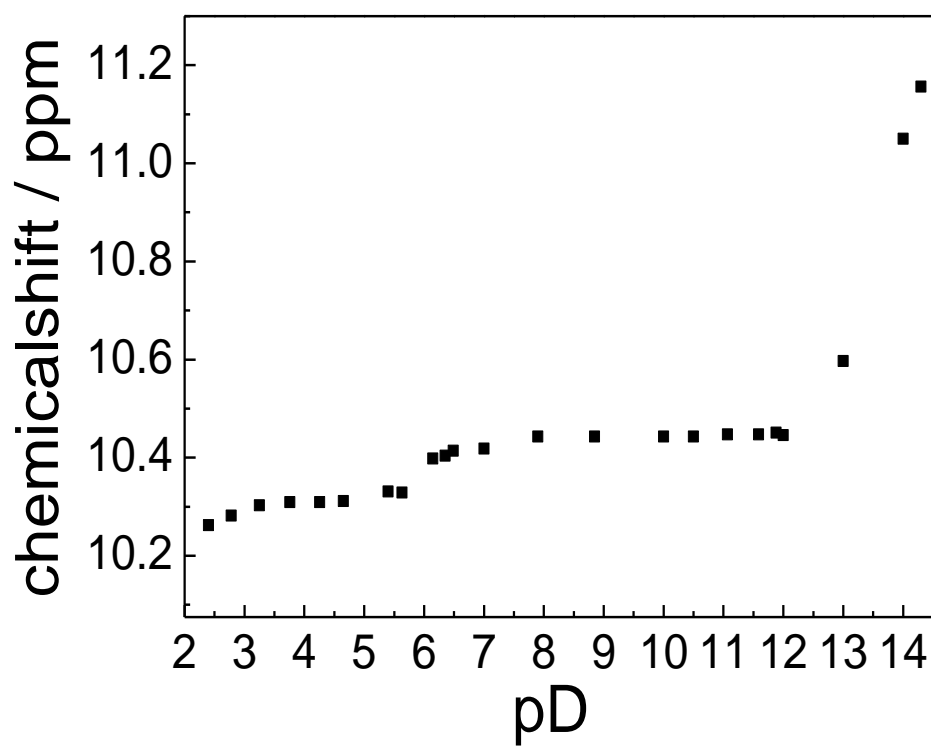


Fig.31 pH dependence of chemical shift of 9H

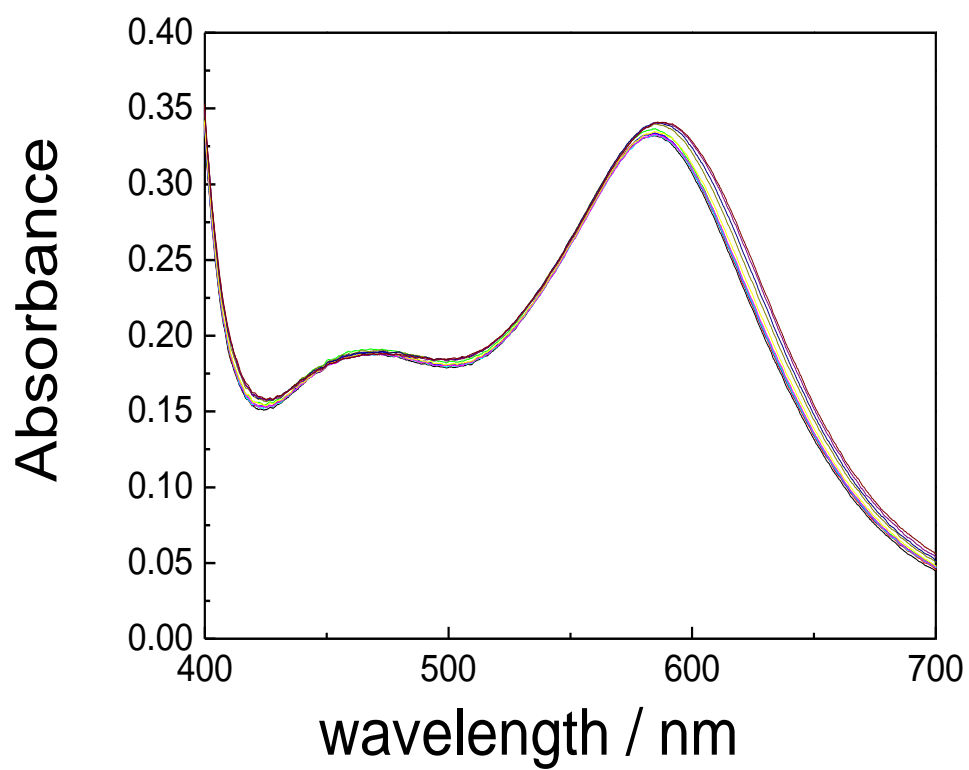


Fig.32 pH dependence of UV-vis spectral change (pH10 to 14)



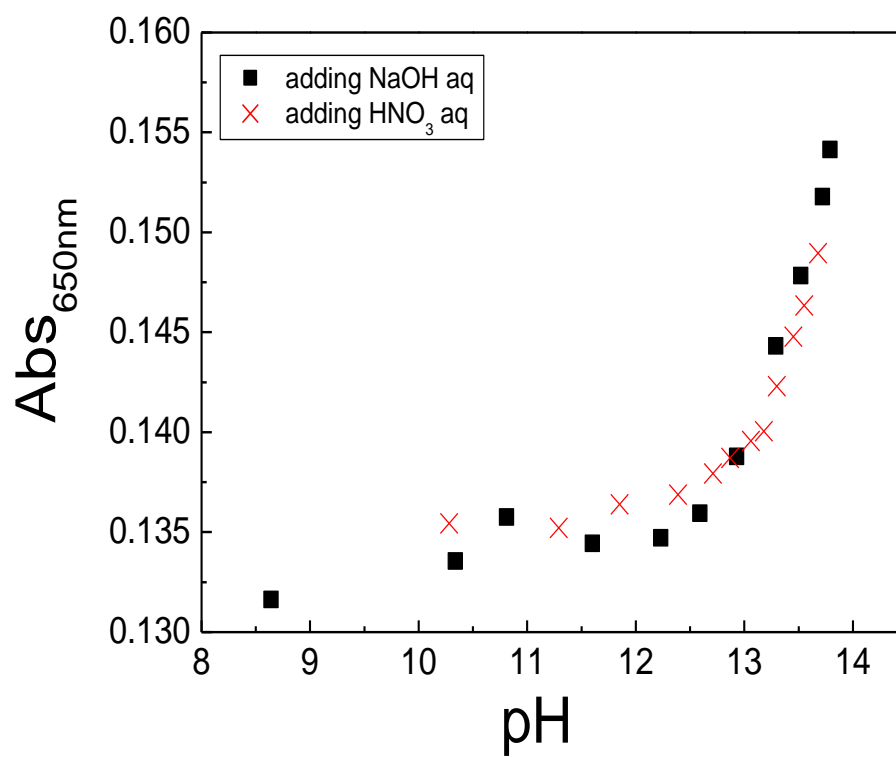


Fig.33 pH dependence of Abs. at 650nm (pH10 to 14)

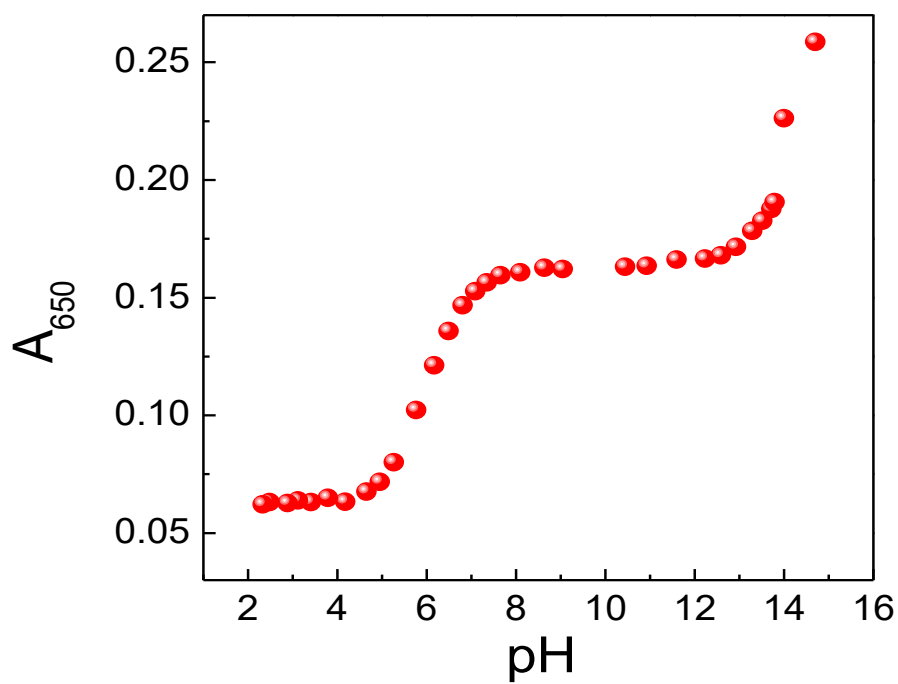
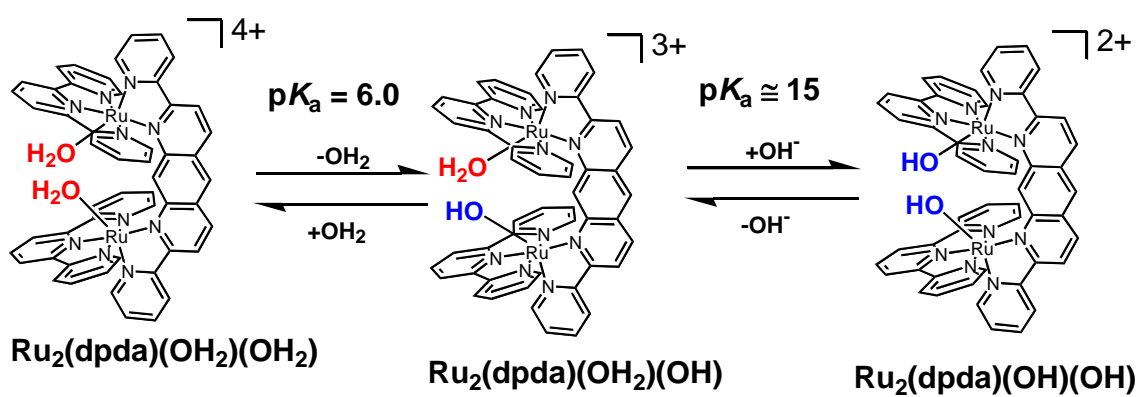
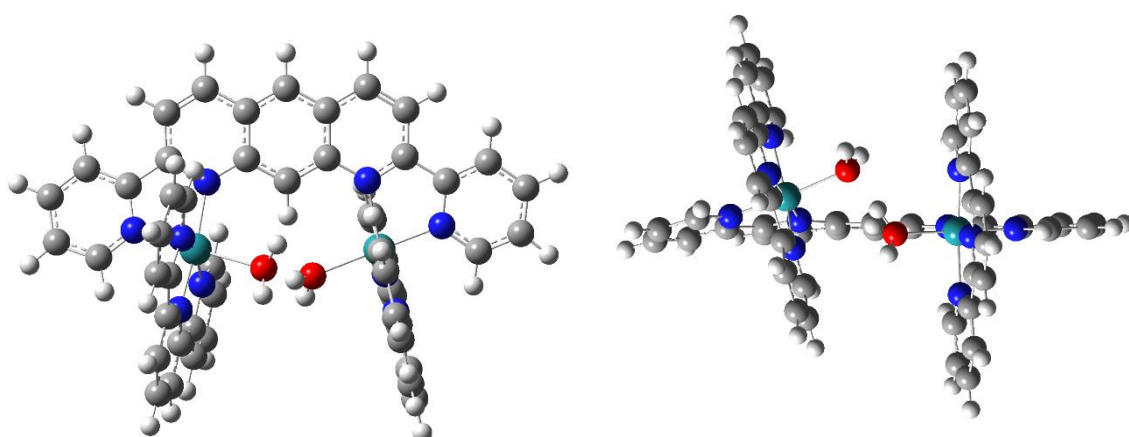
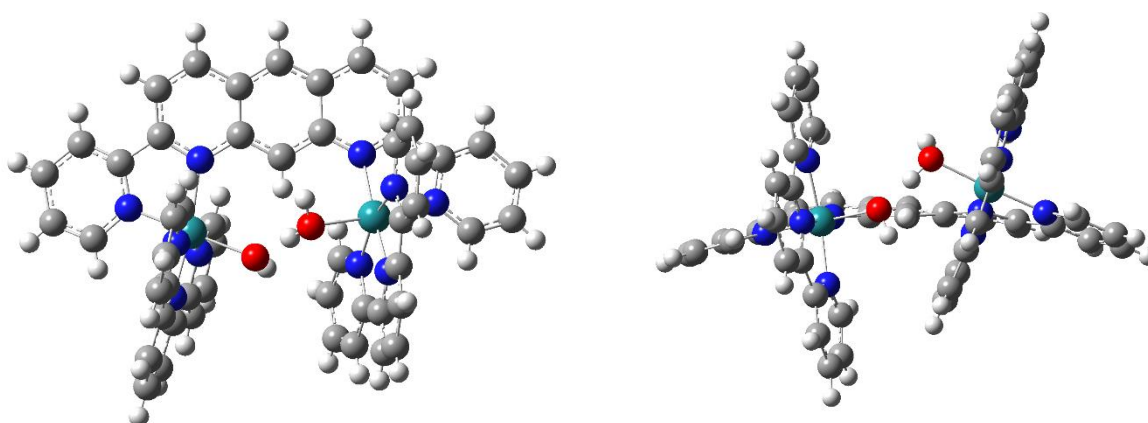


Fig.34 pH dependence of Abs. at 650nm

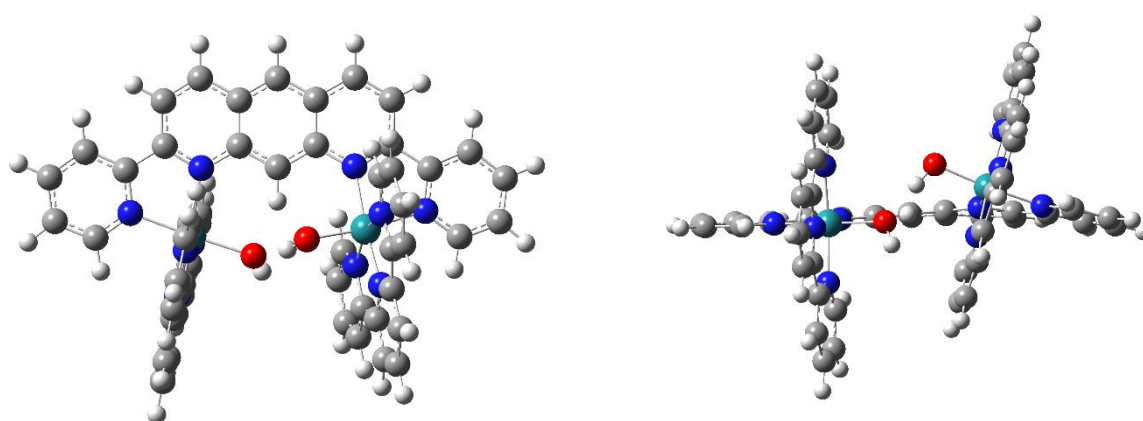




Ru<sub>2</sub>L'-(OH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)

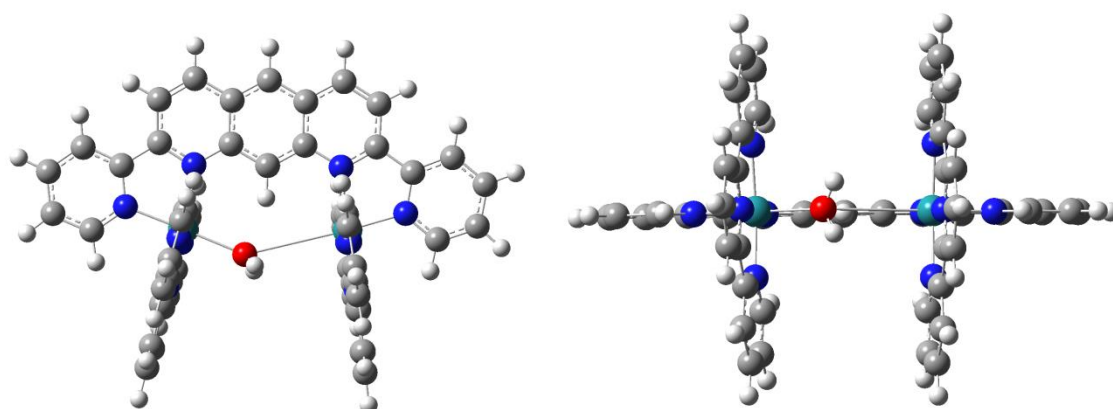


Ru<sub>2</sub>L'-(OH<sub>2</sub>)(OH)

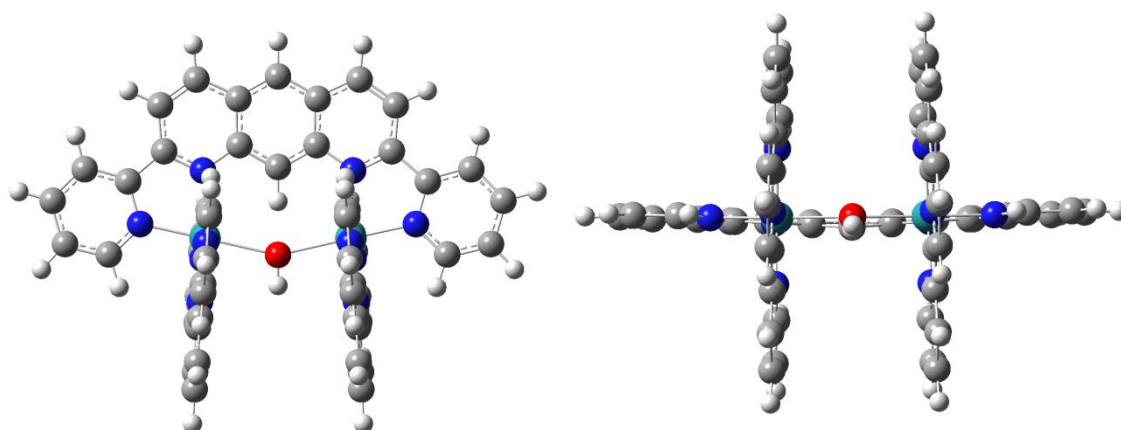


Ru<sub>2</sub>L'-(OH)(OH)

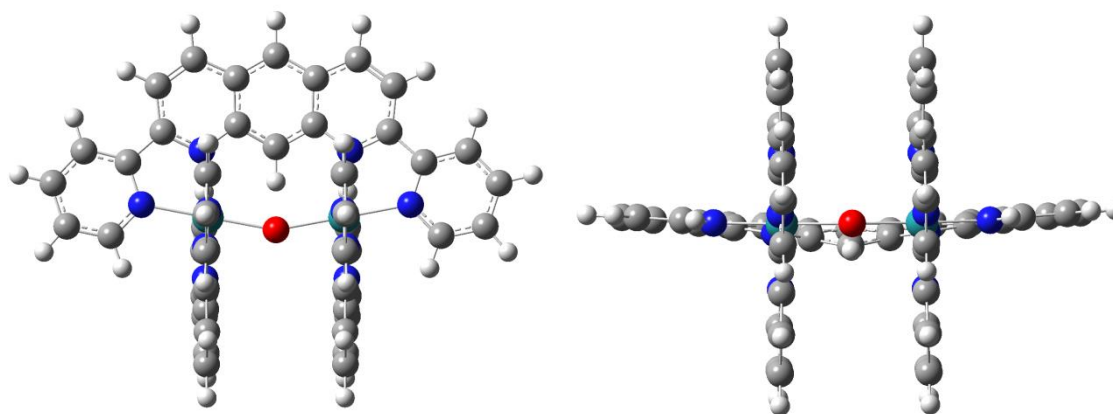
Fig.35 Optimized structures of Ru<sub>2</sub>L'-(OH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>), Ru<sub>2</sub>L'-(OH<sub>2</sub>)(OH) and Ru<sub>2</sub>L'-(OH)(OH)



$\text{Ru}_2\text{L}'(\mu\text{-OH}_2)$



$\text{Ru}_2\text{L}'(\mu\text{-OH})$



$\text{Ru}_2\text{L}'(\mu\text{-O})$

Fig.36 Optimized structures of  $\text{Ru}_2\text{L}'(\mu\text{-OH}_2)$ ,  $\text{Ru}_2\text{L}'(\mu\text{-OH})$  and  $\text{Ru}_2\text{L}'(\mu\text{-O})$

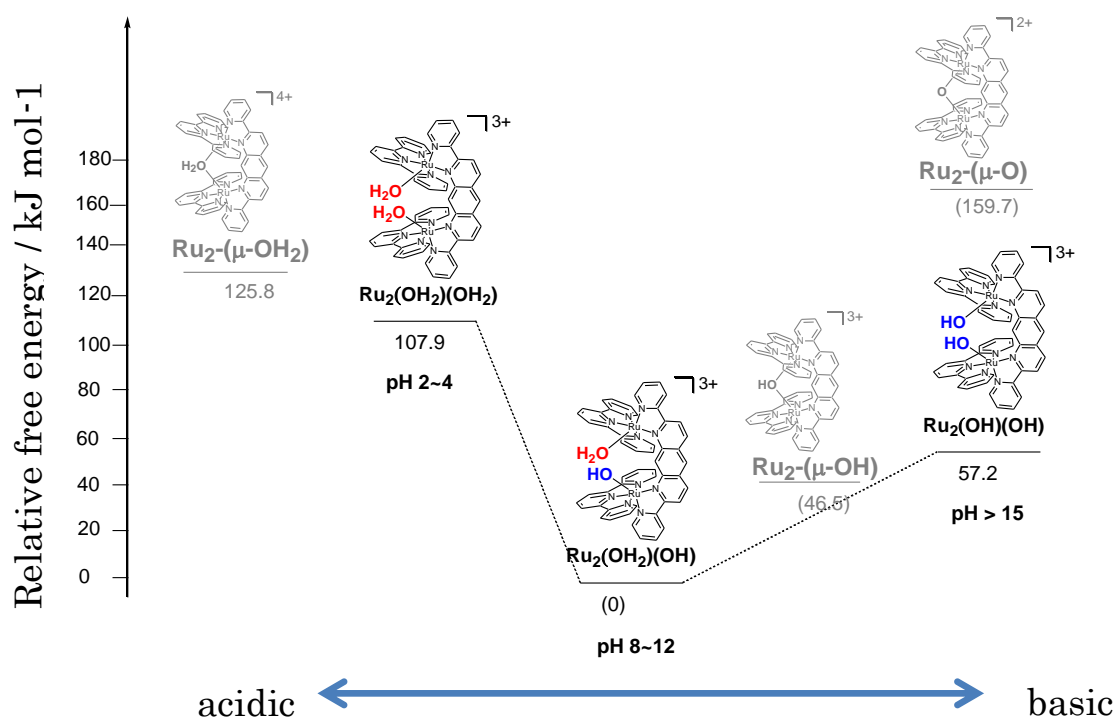
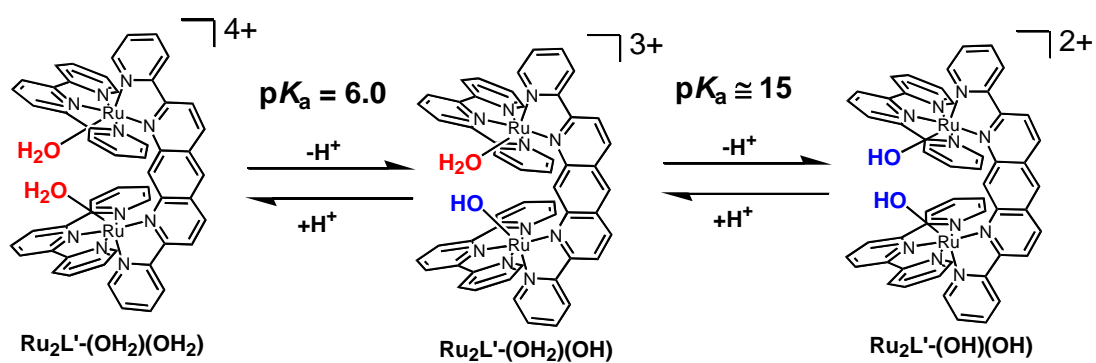


Fig.37 Profile of Gibbs free energies (kJ mol<sup>-1</sup>) of Ru<sub>2</sub> aquo complexes based on DFT calculations

Table6 pKa balue Ru<sub>2</sub>L'-(μ-OH<sub>2</sub>) to Ru<sub>2</sub>L'-(μ-OH) and Ru<sub>2</sub>L'-(μ-OH) to Ru<sub>2</sub>L'-(μ-O)

	pKa	
	1st step	2nd step
experiment	6.0	≈ 15
calculation	-14.1	14.8



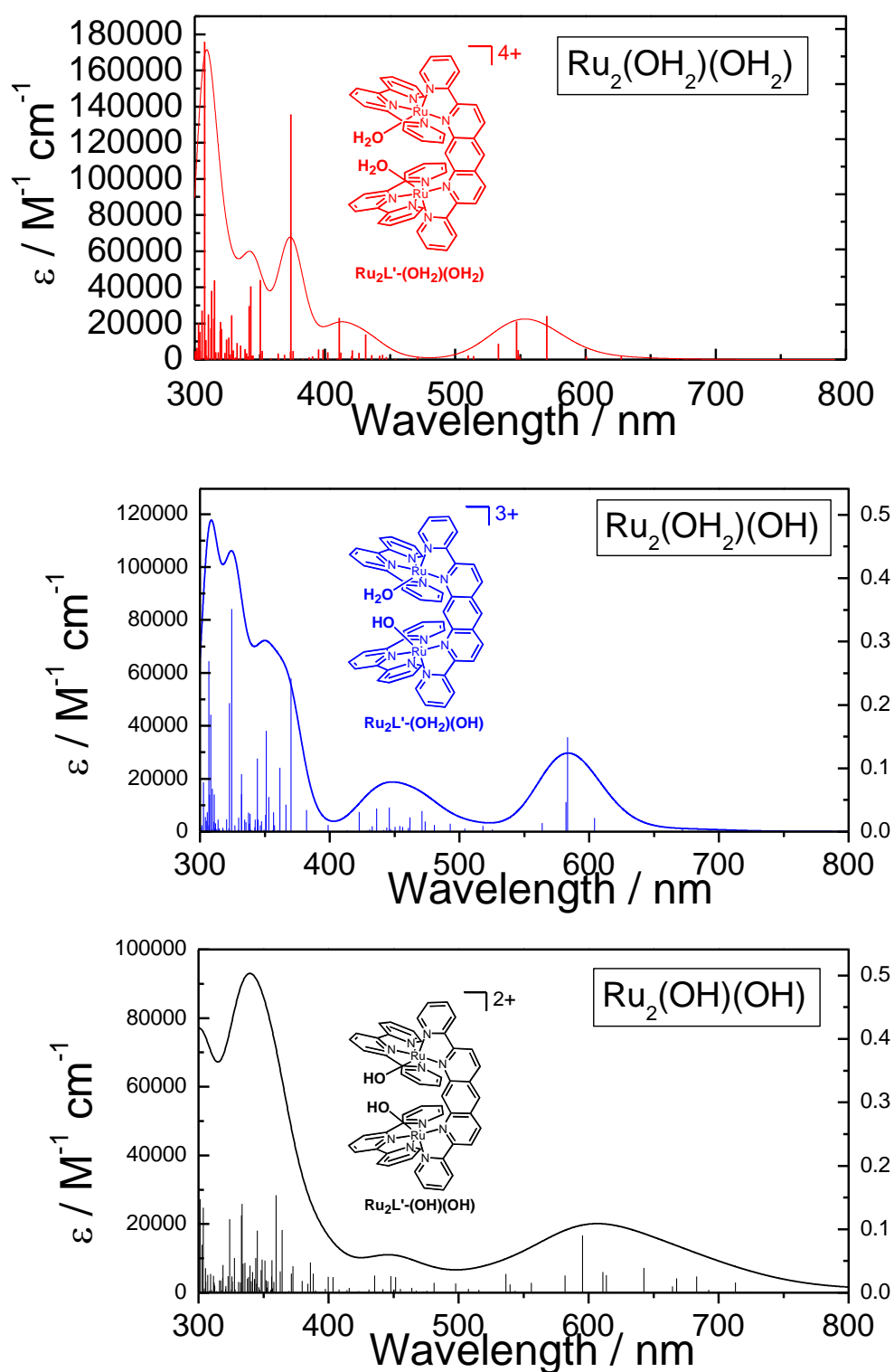


Fig.38 The calculated absorption spectra of Ru<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>), Ru<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(OH) and Ru<sub>2</sub>(OH)(OH) by using the TD-DFT calculation in water.

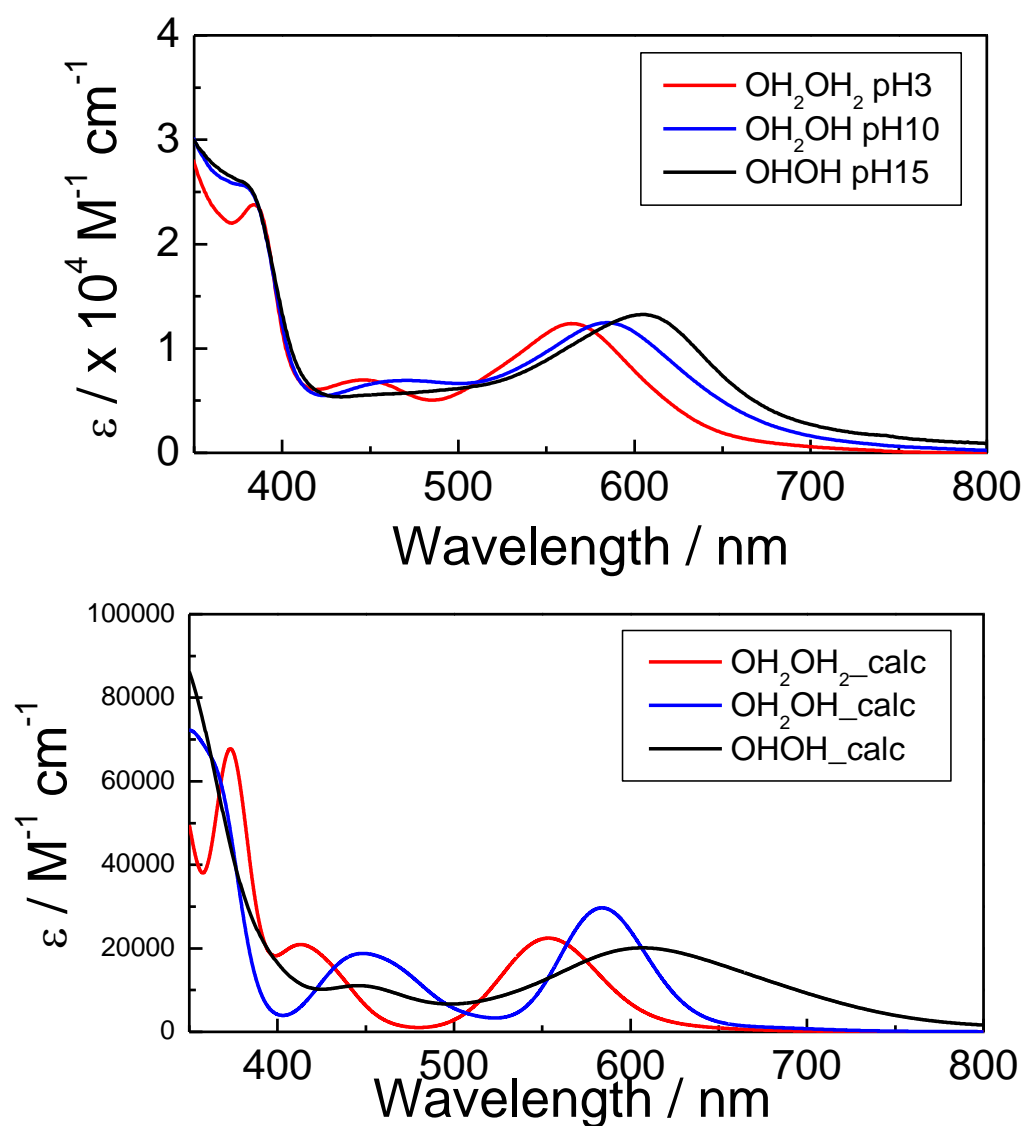


Fig.38 UV-vis absorption spectra of dinuclear Ru aquo complexes in water at pH 3, 10 and 15. The calculated absorption spectra of  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$ ,  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$  and  $\text{Ru}_2(\text{OH})(\text{OH})$  by using the TD-DFT calculation in water.

Table 7 UV-vis spectral data of aquo complexes.

	$\lambda_{\text{max1}}, \lambda_{\text{max2}} / \text{nm}$		
	$(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$	$(\text{OH}_2)(\text{OH})$	$(\text{OH})(\text{OH})$
obs	446, 565	470, 584	no data, 605
calc	413, 553.5	448.5, 584	445.5, 606.5



## 第 6 章 ジアザアントラセン骨格を有する二核ルテニウム錯体のアニオン性無機イオン配位錯体の合成

### 実験

#### 試薬・材料

本研究で使用した試薬・材料を以下に示した。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (F.W. 142.04 : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (F.W. 136.09 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (F.W. 141.96 : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{NaNO}_3$  (F.W. 84.99)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{NaNO}_2$

アセトニトリル (F.W. 41.05 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$

第 5 章と同様の操作により錯体を合成した。

### 結果考察

#### アニオン架橋錯体の合成

##### ・硫酸架橋錯体 $\mu\text{-SO}_4$ の単離

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  は硫酸イオンと配位子交換反応を起こし  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)]$  を生成するが、水溶液中だと平衡状態となって  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体が生成してしまうので、なるべく水の少ない条件にすることで  $\mu\text{-SO}_4$  錯体の単離を試みた。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  にメタノールと少量の水を加えて加熱攪拌した。加熱前の溶液は赤紫色だが、加熱後は青色になった。溶液をディスクフィルターでろ過し、濾液をセファデックス LH-20 (溶媒：メタノール) を用いて精製した。下から薄ピンク色、青色のバンドに分かれたので分取した。ESI MS を測定すると薄ピンク色は  $\mu\text{-Cl}$ 、

青色は  $\mu\text{-SO}_4$  であることが確認された。この青色のメタノール溶液濃縮し貧溶媒であるヘキサンを加えて沈殿を生じさせ濾過で回収した。収率は 90% となった。元素分析よりカウンターイオンは硫酸イオンとなった  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)](\text{SO}_4)$  であることが確認された。溶媒にメタノールを用い UV-vis 吸収スペクトルを測定した。極大吸収波長は 458nm ( $\epsilon = 8200$ ), 590nm ( $\epsilon = 16000$ ) に観測された。重メタノールに溶解させ  $^1\text{H}$  NMR を測定した。プロトン数の測定値は 36 プロトンで目的物と一致した。不純物のピークも見られないため、これらの結果より硫酸架橋錯体  $\mu\text{-SO}_4$  を単離することに成功したといえる。

#### ・リン酸架橋錯体 $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$ の単離

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  と  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  にメタノールと少量の水を加えて加熱攪拌した。加熱前の溶液は赤紫色だが、加熱後は青色になった。溶液をディスクフィルターでろ過し、濾液をセファデックス LH-20 を用いて精製した。下から青色、オレンジ色のバンドに分かれたので分取した。青色は  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$ 、オレンジ色は単核錯体であった。青色の溶液の UV-vis 吸収スペクトルを測定した。極大吸収は 474, 593nm に観測された。その後溶液を乾固し重メタノールに溶解させ  $^1\text{H}$  NMR を測定した。メインピークのプロトン数の測定値は 36 プロトンで目的物と一致した。しかし、メインピークのほかに小さなピークも確認できる。原因としては ESI MS では  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  のほかにプロトンが一つはずれた  $\mu\text{-HPO}_4$  も検出されていたので、それらが別のピークを示すということが考えられる。今回は完全には単離することはできなかった。

#### ・亜硝酸架橋錯体 $\mu\text{-NO}_2$ の単離

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  (9.5mg, 7.7  $\mu\text{mol}$ ) を水 1ml に溶かし 0.1M  $\text{NaNO}_2$  水溶液 (80  $\mu\text{l}$ , 8.0  $\mu\text{mol}$ ) を加えて 2 時間室温で攪拌した。飽和  $\text{NaNO}_3$  水溶液を数滴加えて冷蔵庫で静置させた。生じた沈殿を濾過しアセトンで洗浄し真空乾燥した。赤みを帯びた黒色の粉体を得た。収量 8.6mg (7.0  $\mu\text{mol}$ ) 収率 90% だった。

#### ・溶液中におけるギ酸架橋錯体 $\mu\text{-HCOO}$ の生成

アコヒドロキソ錯体を重水に溶解させそこへギ酸を錯体に対して 100 等量加えた。NMR スペクトルを測定すると反応前後で変化が見られ、特徴的なものとして 6.65ppm に新たなシングレットピークが観察された。積分比は 1 プロトンであるため錯体に配位したギ酸由来のピークであると示唆される。溶液中において過剰量のギ酸を加えることでギ酸配位錯体が生成することを明らかにした。

#### ・X 線結晶構造解析

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)](\text{SO}_4)$  の X 線結晶構造解析に成功した。構造をみると硫酸イオンが

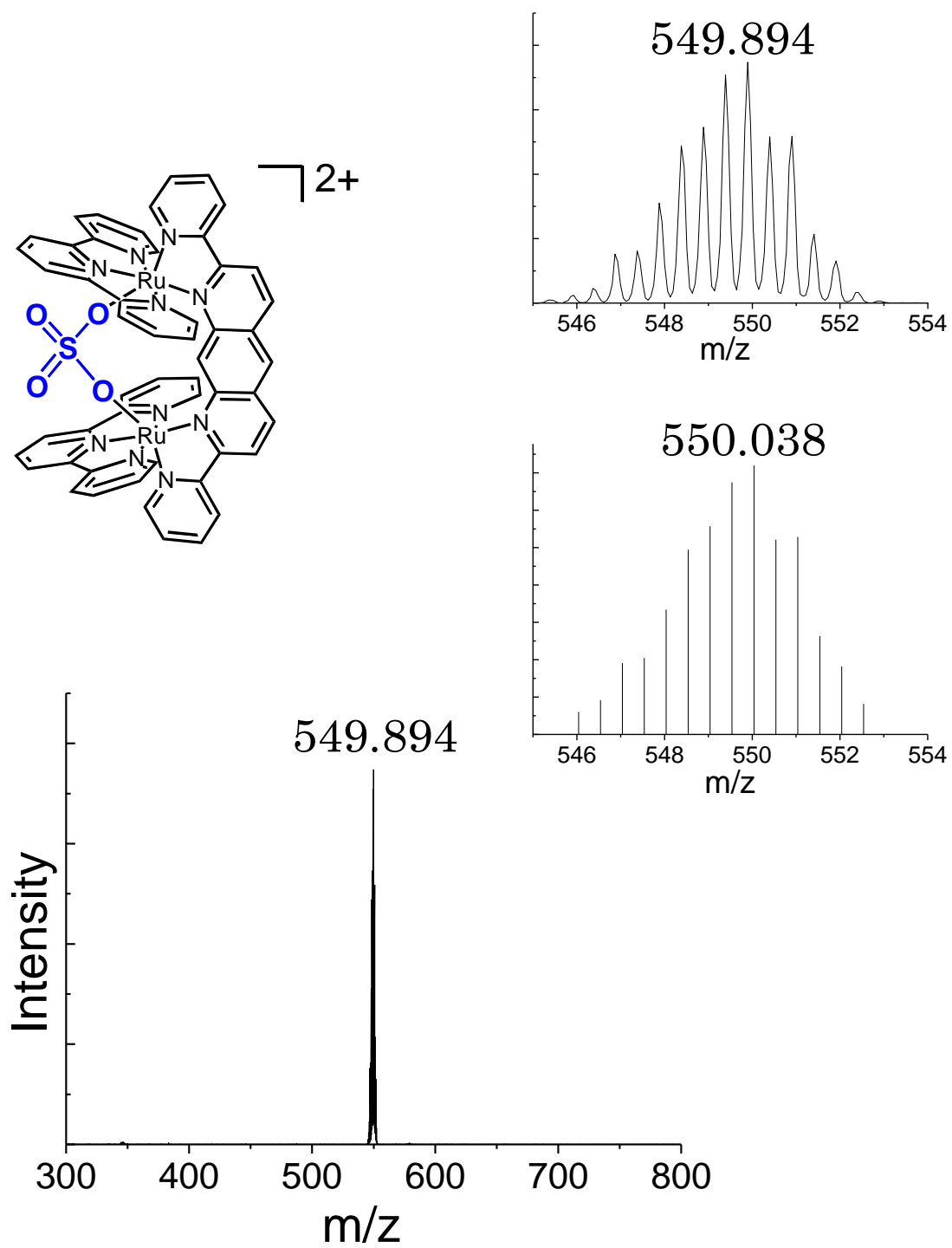
上側に偏った位置に配位していて、それにより  $\text{tpy}$  がハの字に歪んでいることがわかる。 $\text{Ru-O}$  の距離は 2.144, 2.110 Å であり  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$  錯体(2.110, 2.099 Å)より若干長くなっている。 $\text{Ru-Ru}$  間の距離は 5.625 Å でこちらも  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$  錯体(5.55 Å)より広がっている。硫酸イオンの嵩高さによってより開いた構造になっていると考えられる。この構造だと錯体の対称性は高くないように見えるが、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは非常に高い対称性 ( $\text{C}_{2v}$ ) を示している。溶液中では配位した硫酸イオンが上下に振動していて、それにより平均化された構造が  $^1\text{H}$  NMR スペクトルに現れ高い対称性を示していると考えられる。

## 結言

硫酸架橋錯体  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)]$ 、リン酸架橋錯体  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)]$  はメタノール中で合成し、セファデックス LH-20 カラムを用いることで単離に成功した。亜硝酸錯体  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-NO}_2)](\text{NO}_3)_3$  は水溶液中ではほぼ化学量論的に生成され単離に成功した。水溶液中で錯体に対してギ酸を過剰量加えることで 6.65 ppm に 1 プロトンのピークが新たに出現した。水溶液中においてギ酸錯体の合成に成功した。

硫酸錯体の X 線結晶構造解析に成功した。硫酸イオンが中心ではなく上に偏った位置で安定化されていた。 $\text{Ru-O}$  の結合長、 $\text{Ru-Ru}$  間の距離はどちらも  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$  に比べて長くなっていた。

ジアザアントラセン骨格の二核錯体は様々なアニオンが配位することが明らかになった。これはアンチリジン骨格の二核錯体では見られない反応である。この反応性の違いは骨格の違いによる反応空間の広さに影響していると考えられる。アンチリジン骨格では中心が N 原子であるためジアザアントラセンの C 原子の場合よりも結合が短くなるため  $\text{Ru-Ru}$  間の距離が狭くなっている。そのため硫酸イオン等が配位するには適していないと考えられる。

Fig.1 ESI MS of  $\mu\text{-SO}_4$

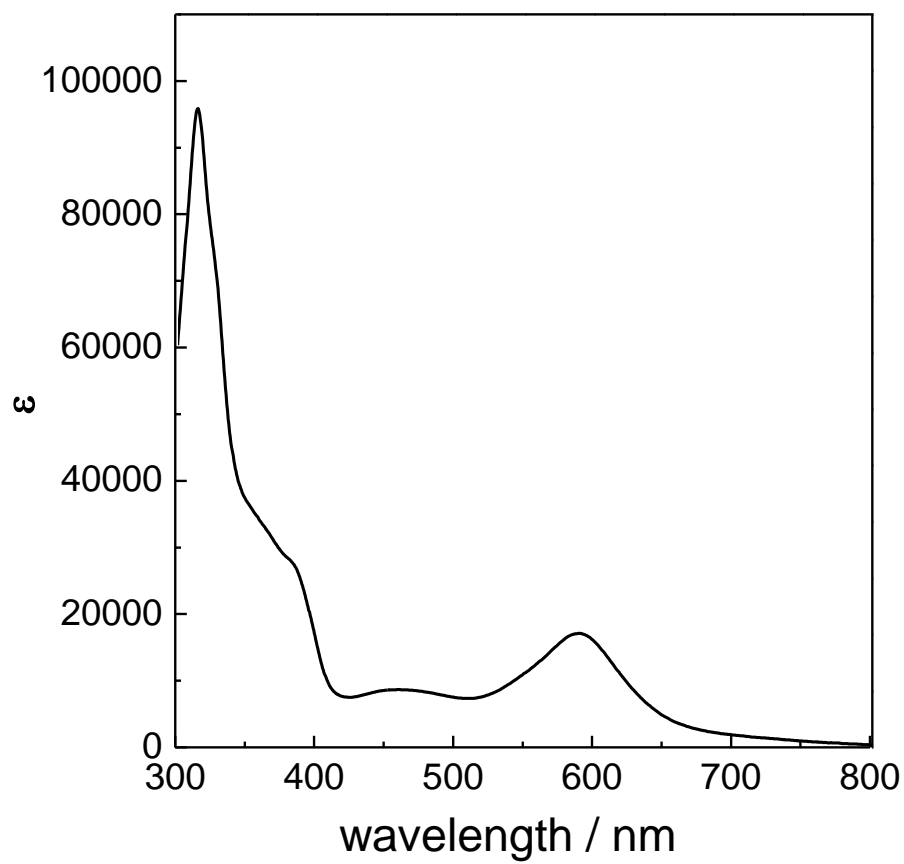


Fig.2 UV-visible absorption of  $\mu\text{-SO}_4$  in MeOH

Table1 Spectral data for  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)]$

$\lambda \text{ max / nm}$				
$\text{Ru}_2\text{SO}_4$	314	384	458	589.5

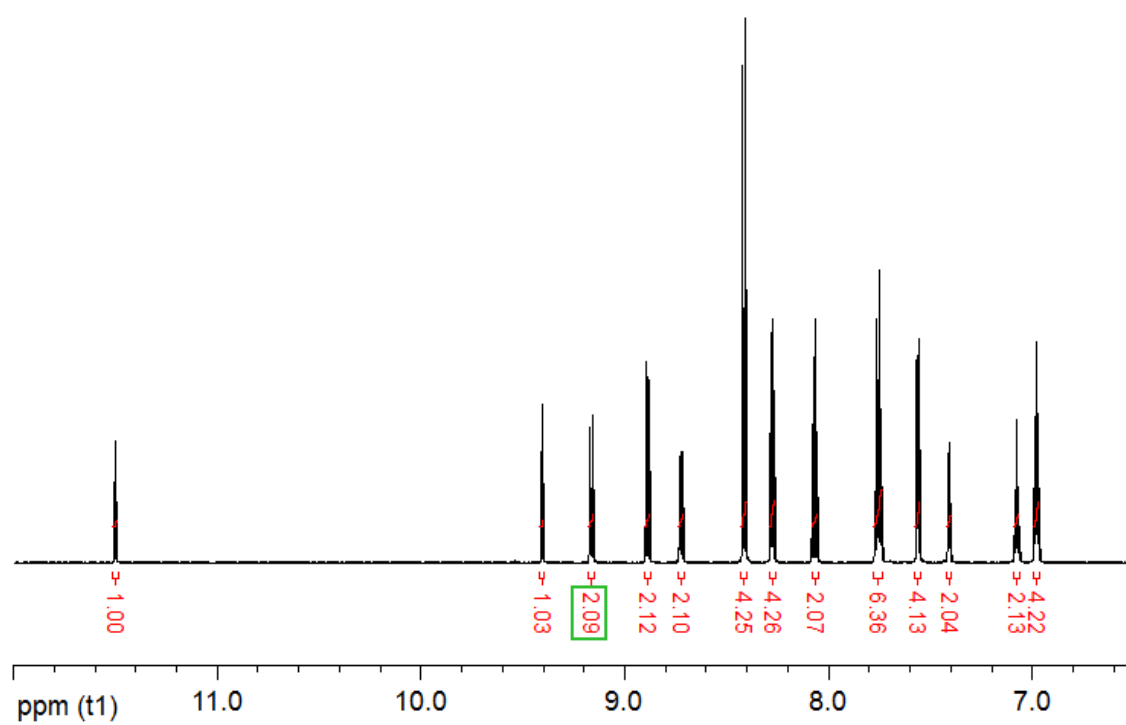


Fig.3  $^1\text{H}$  NMR of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)]$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$

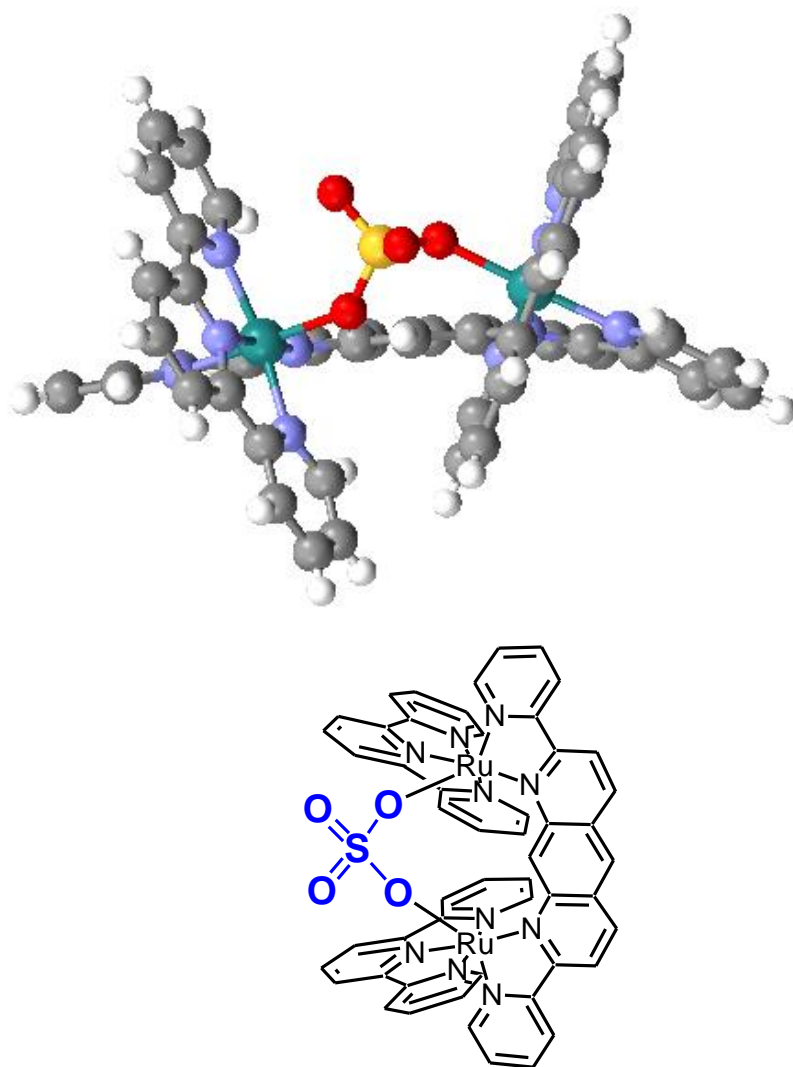


Fig.4 X-ray crystal structure of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)$

Table2 Crystallographic parameter of  $\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)$ 

Compound	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)](\text{PF}_6)_2$
empirical formula	$\text{Ru}_2\text{SO}_6\text{N}_{11}\text{C}_{57}\text{H}_{49}\text{P}_2$
fw	1389.04
radiation	Mo $\text{K}\alpha$
crystal symmetry	triclinic
space group	$P\bar{1}$
$a$ , Å	12.6423(2)
$b$ , Å	14.9893(2)
$c$ , Å	16.3677(3)
$\alpha$ , deg	80.0376(7)
$\beta$ , deg	87.1272(7)
$\gamma$ , deg	68.4046(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2840.15
$Z$	2
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.729
$T$ , K	273
$d_{\text{cal}}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.763
$T_{\text{min}}$ , $T_{\text{max}}$	0.670, 0.747
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0345
$wR(F^2)$	0.0904
GOF	1.073



Table3 Selected crystallographic parameters

	$\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)$	$\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$
Ru1-O1	2.110	2.099
Ru2-O2	2.144	2.110
Ru1-Ru2	5.626	5.550
O1-O2	2.424	2.448

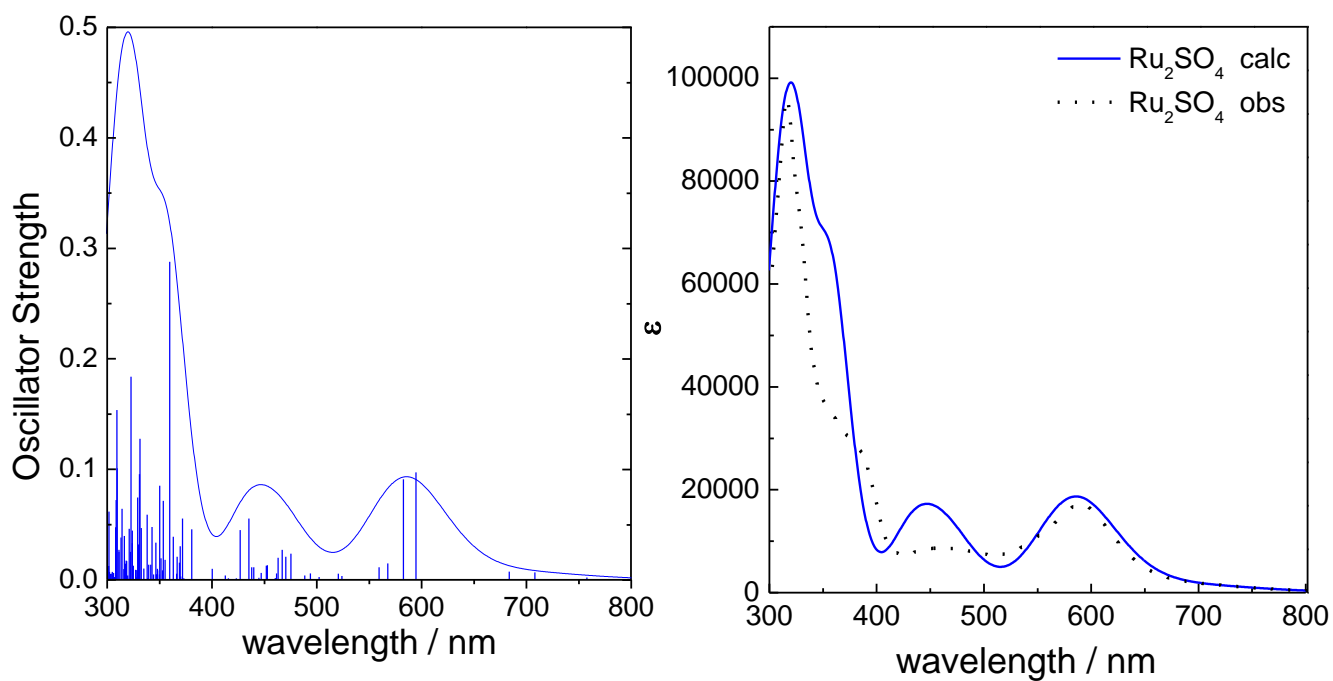


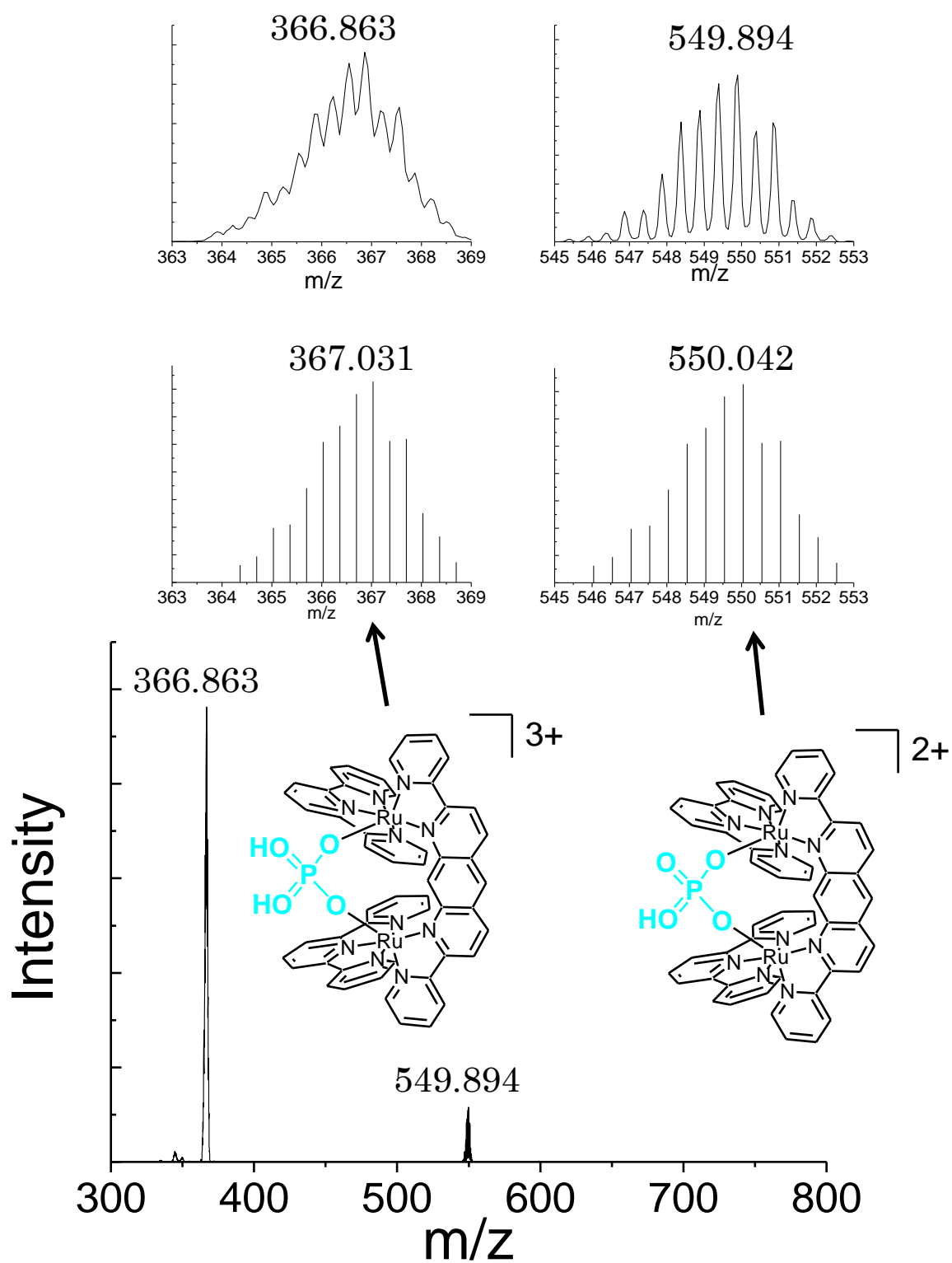
Fig.5 The calculated absorption spectra of  $\text{Ru}_2\text{SO}_4$  by using TD-DFT in MeOH.

Table4 Spectral data for  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)]$

$\text{Ru}_2\text{SO}_4$		$\lambda \text{ max / nm}$		
calcd.	320	350	447.5	586
obsd.	314	384	458	589.5

Table5 Selected list of TD-DFT energies of Ru<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in MeOH)

Excited State	$\lambda$ /nm	f	Transitions	CI coef  (>0.25)
5	594.63	0.0973	238 $\rightarrow$ 244 (HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO)	0.4446
			239 $\rightarrow$ 244 (HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO)	0.39886
6	582.68	0.0909	238 $\rightarrow$ 244 (HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO)	0.45833
			239 $\rightarrow$ 244 (HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO)	0.44734
26	435.29	0.0555	238 $\rightarrow$ 245 (HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+1)	0.32488
			238 $\rightarrow$ 247 (HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+3)	0.36656
			239 $\rightarrow$ 248 (HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+4)	0.30657
49	359.7	0.2878	233 $\rightarrow$ 244 (HOMO-10 $\rightarrow$ LUMO)	0.36717
			242 $\rightarrow$ 250 (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+6)	0.29974
68	331.24	0.1276	237 $\rightarrow$ 245 (HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO+1)	0.298
79	322.63	0.1838	237 $\rightarrow$ 247 (HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO+3)	0.41728
94	309.55	0.1009	234 $\rightarrow$ 246 (HOMO-9 $\rightarrow$ LUMO+2)	0.25041
			238 $\rightarrow$ 251 (HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+7)	0.32523
			239 $\rightarrow$ 252 (HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+8)	0.27009
95	309.26	0.1536	234 $\rightarrow$ 246 (HOMO-9 $\rightarrow$ LUMO+2)	0.32593

Fig.6 ESI MS of  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$

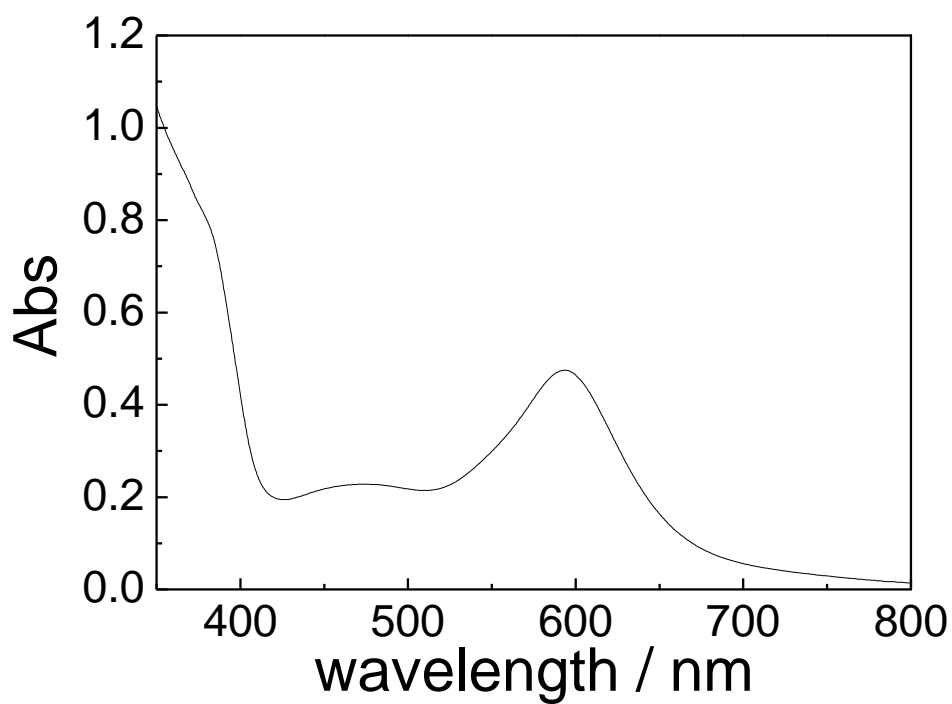


Fig.7 UV-visible absorption of  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  in MeOH

Table6 Spectral data for  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)]$

complex	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
$\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$	474, 593

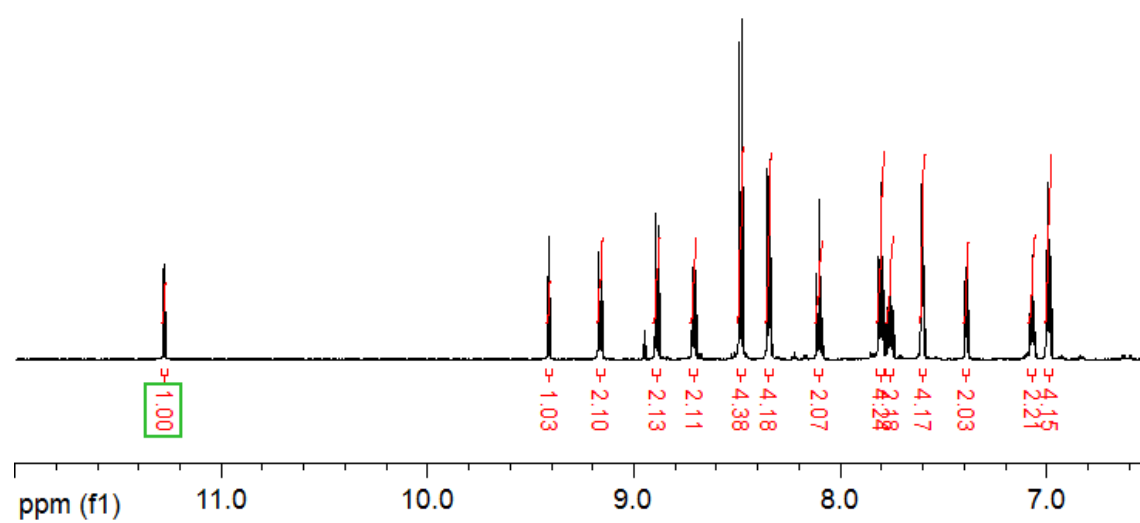
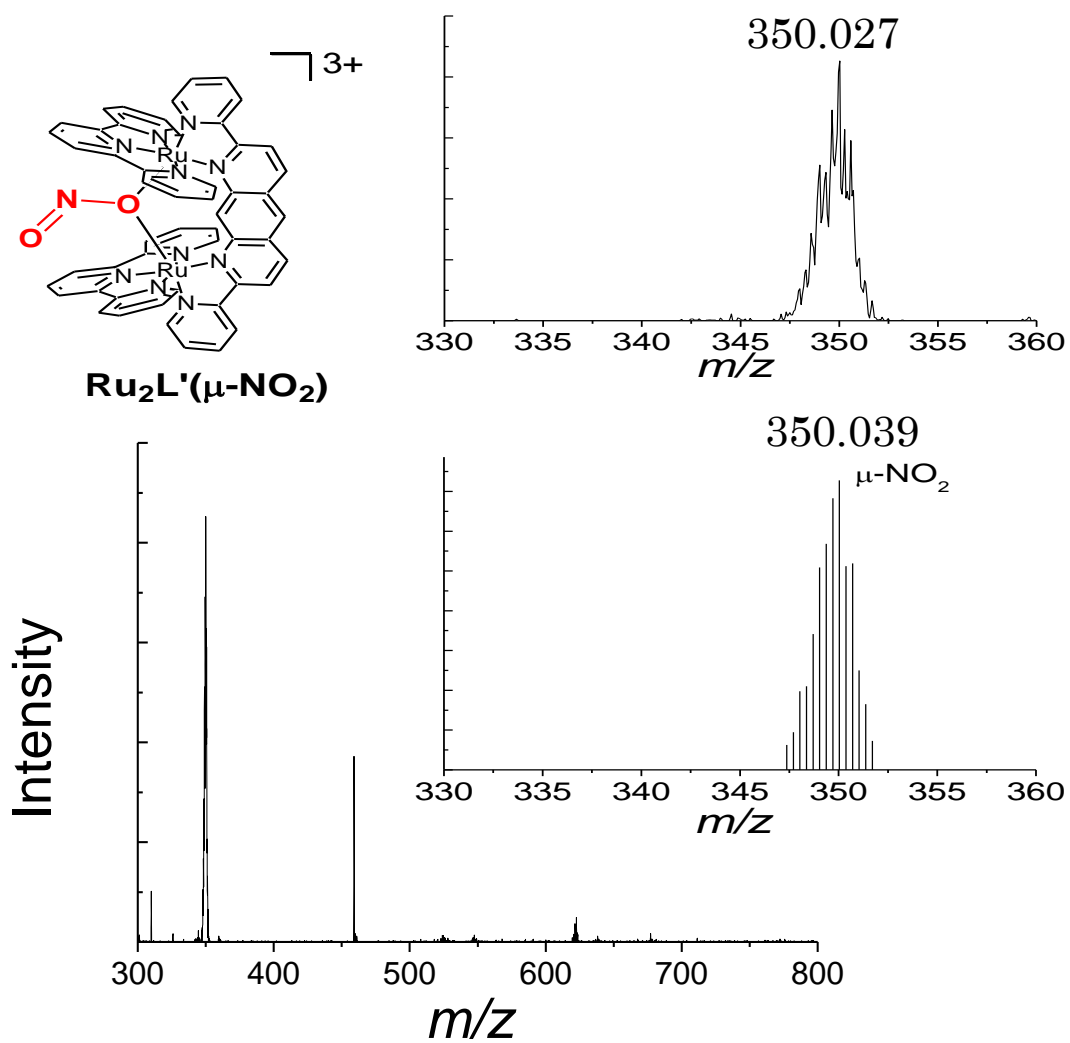


Fig.8  $^1\text{H}$  NMR of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)]$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$

Fig.9 ESI MS of  $\mu\text{-NO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$

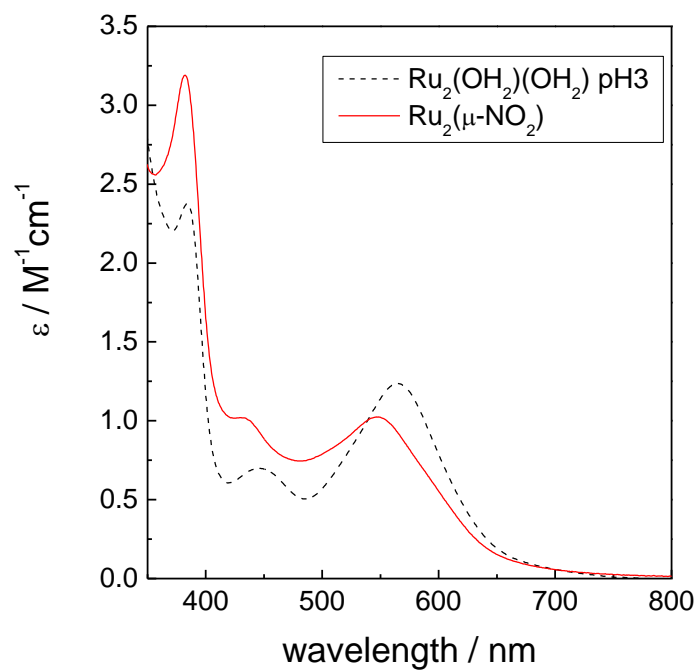


Fig.10 UV-visible absorption of  $\mu\text{-NO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$

complex	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\varepsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$\mu\text{-NO}_2$	430, 547	10000, 10000
$\text{OH}_2\text{OH}_2$	446, 565	7000, 12000



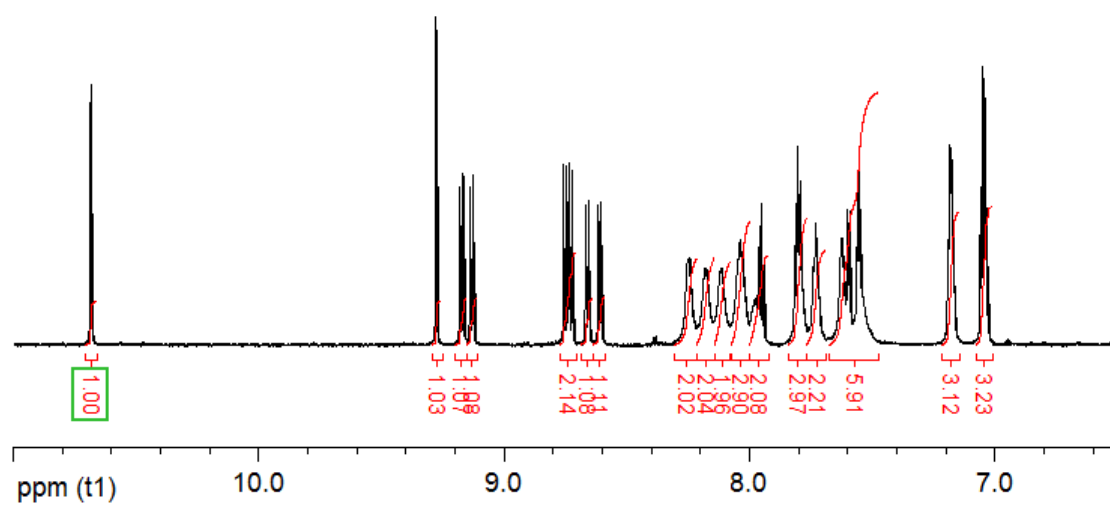


Fig.11  $^1\text{H}$  NMR of  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-NO}_2)]$  in  $\text{D}_2\text{O}$

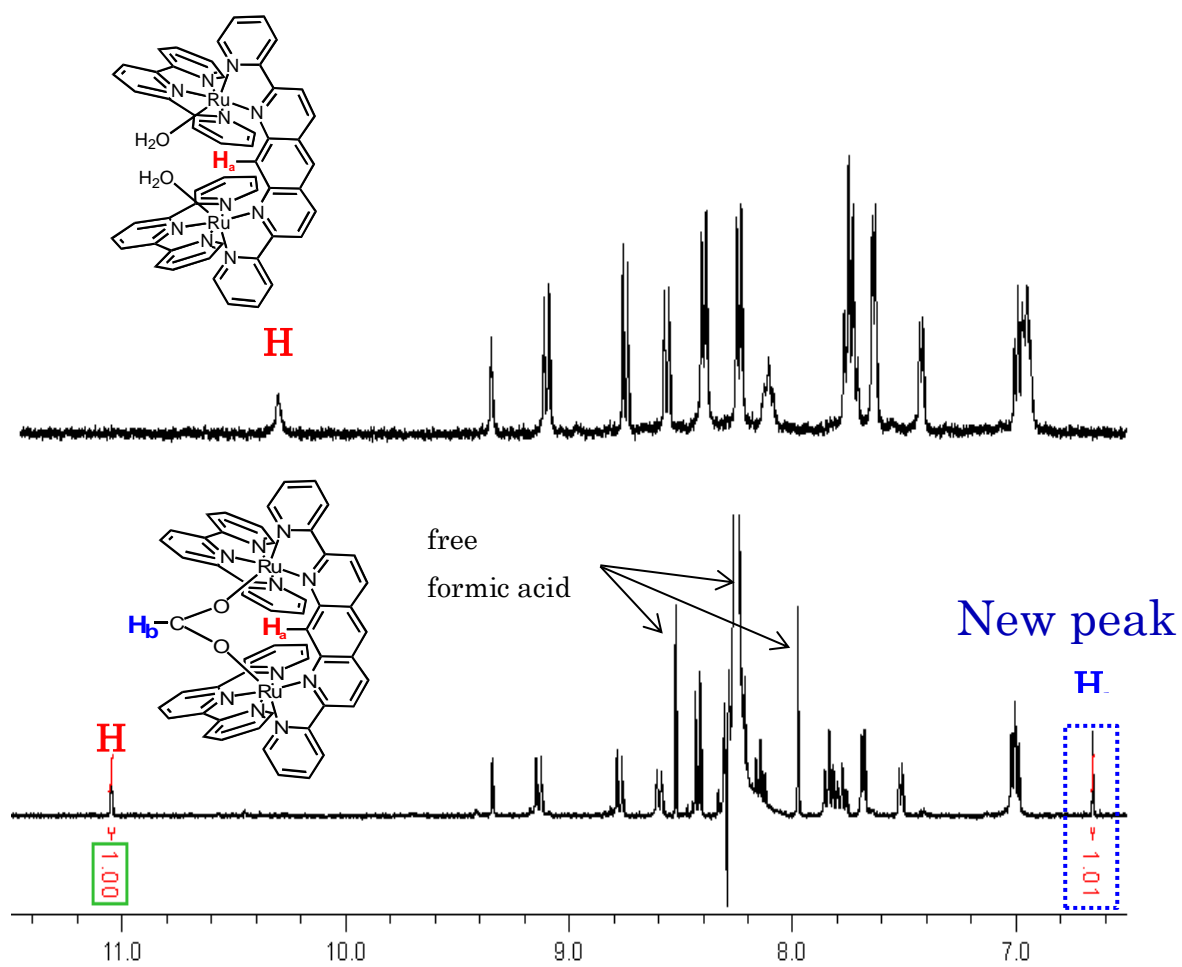
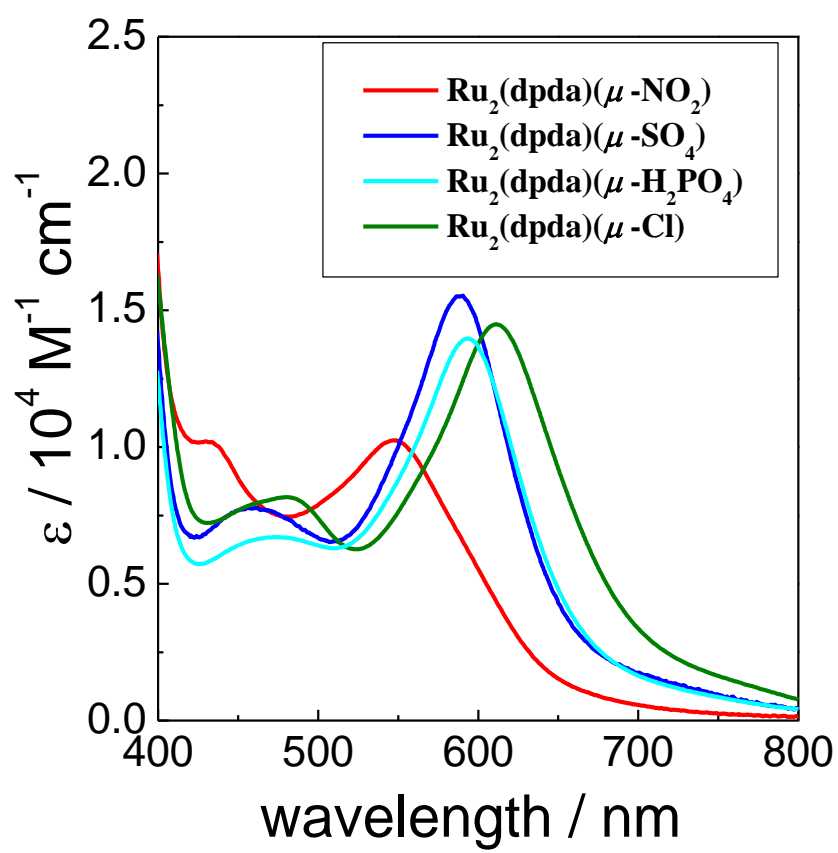


Fig.12 Synthesis of Ru<sub>2</sub>(μ-HCOO) by adding formic acid to Ru<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>) in D<sub>2</sub>O

Fig.13 UV-visible absorption of  $\mu\text{-X}$  in MeOH

## 第 7 章 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$ のアニオン性無機イオンとの 架橋配位子交換反応

### 試薬・材料

本研究で使用した試薬・材料を以下に示した。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (F.W. 142.04 : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (F.W. 136.09 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (F.W. 141.96 : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{NaNO}_3$  (F.W. 84.99)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{NaNO}_2$

アセトニトリル (F.W. 41.05 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$

第 5 章と同様の操作により錯体を合成した。

### 結果・考察

#### $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$ の配位子交換反応

##### A) リン酸イオン

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  の配位子交換反応を観察するため、 $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体を重水へ溶解させ、そこへ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  重水溶液を加え  $^1\text{H}$  NMR 測定で経時変化を追跡した。条件は  $\mu\text{-OH}$  錯体 1.5mM、溶液 600 $\mu\text{l}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  150mM(100 当量)、温度 25 $^\circ\text{C}$ 、pH 4 で測定を行った。反応直後の 3min の時点で **dpda** の 9 位 H に帰属されるピークが 10.38ppm

から高磁場側へシフトしており、その後ピーク位置に変化はなかった。また  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  と類似した二核錯体由来と思われるピークが新たに観測された。これはリン酸が配位した錯体だと考えられ、9 位 H に帰属されると思われるピークは 11ppm 付近に観測された。時間経過とともに  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  由来のピークは減少していき、リン酸錯体由来のピークは増大していった。反応は約 2 時間ほどで収束した。また見た目だけの判断ではあるが、溶液の色も  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  は赤紫色なのだが徐々に青くなっていった。反応終了後の溶液の ESI MS を測定したところ  $m/z$  340.28 と  $m/z$  366.926 にピークが観測された。 $m/z$  340.280 のピークはチャージが 3 プラスで  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$  の計算値  $m/z$  340.375 と値、同位体パターンとも一致した。 $m/z$  366.926 のピークはチャージが 3 プラスで、リン酸イオンが架橋した錯体  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-H}_2\text{PO}_4)]$  の計算値  $m/z$  367.031 と値、同位体パターンとも一致したことから、リン酸イオンが配位子交換反応を起こすことが示された。

配位子交換反応のリン酸イオン濃度依存性を調べた。条件は  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体 1.5mM、溶液 600 $\mu\text{l}$ 、温度 25 $^\circ\text{C}$ 、pH 4 でリン酸イオンを 1.5, 15, 37.5, 75, 112.5, 150mM となるように加え NMR で経時変化を追跡した。反応直後  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  の 9 位 H のピークが高磁場側へシフトし、リン酸イオン濃度が高くなるほどより高磁場側へシフトしていた。時間経過に伴い  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  由来のピークが大きくなり、反応は約 2 時間ほどで収束した。リン酸イオン濃度が高いほどリン酸架橋錯体の生成量も増えていった。しかしリン酸を錯体に対して 100 当量加えても  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体が全てリン酸架橋錯体にはならなかった。また 1 当量の場合では  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  由来のピークが小さすぎて経時変化を観察できなかった。水溶液中では配位子交換反応は平衡反応になっていると推測される。

この配位子交換反応の解析は、 $^1\text{H}$  NMR で追跡した各錯体の 9 位 H のピークの積分比より算出した濃度変化をプロットし、COPASI というソフトを用いてフィッティングを行った。 $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体とリン酸イオンが反応して  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  となり、 $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  が水と反応して  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  に戻る 2 次の可逆反応モデルで解析を行った。解析したところ実験結果とよく適合した。 $\text{OH}_2\text{OH}_2$  の  $\text{OH}_2$  配位子とリン酸イオンが交換されて  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  が生成するみかけの反応速度定数  $k_{\text{obs}}$  とその逆反応の速度定数  $k_{\text{-obs}}$  をそれぞれ算出した (Table 3-1)。 $k_{\text{obs}}$  はリン酸イオン濃度に比例して変化していた。 $k_{\text{-obs}}$  はリン酸イオン濃度によらず一定の値となった。また  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  濃度が 75, 112.5, 150mM のプロットの初期の傾きがほとんど変化していない。

## B) 硫酸イオン

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  を重水へ溶解させ、そこへ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  重水溶液を加え  $^1\text{H}$  NMR 測定で経時変化を追跡した。条件は pH4、溶液温度は 25 $^\circ\text{C}$  で測定を行った。反応直後の 3min の時点で dpda の 9 位 H に帰属されるピークが 10.38ppm から高磁場側へシフトしており、その後ピーク位置に変化はなかった。また  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  と類

似した二核錯体由来と思われるピークが新たに観測された。これは硫酸が配位した錯体だと考えられ、9 位 H に帰属されると思われるピークは 11ppm 付近に観測された。時間経過とともに  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  由来のピークは減少していき、硫酸錯体由来のピークは増大していった。溶液の色も徐々に青くなっていった。反応終了後の溶液の ESI MS を測定したところ  $m/z$  340.280 と  $m/z$  549.894 にピークが観測された。 $m/z$  340.280 のピークはチャージが 3 プラスで  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}+\text{OH}^-$  の計算値  $m/z$  340.375 と値、同位体パターンともに一致した。 $m/z$  549.894 のピークはチャージが 2 プラスで、硫酸イオンが架橋した錯体  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-SO}_4)]$  の計算値  $m/z$  550.038 と値、同位体パターンともに一致した。

配位子交換反応のリン酸イオン濃度依存性を調べた。条件は  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体 1.5mM、溶液 600 $\mu\text{l}$ 、温度 25 $^\circ\text{C}$ 、pH 4 で硫酸イオンを 1.5, 15, 75, 150mM となるように加え NMR で経時変化を追跡した。反応直後  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  の 9 位 H のピークが高磁場側へシフトし、硫酸イオン濃度が高くなるほどより高磁場側へシフトしていた。時間経過に伴い  $\mu\text{-SO}_4$  由来のピークが大きくなり、反応は約 2 時間ほどで収束した。硫酸イオン濃度が高いほど  $\mu\text{-SO}_4$  の生成量も増えていった。しかし硫酸を錯体に対して 100 当量加えても  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体が全て  $\mu\text{-SO}_4$  にはならなかった。水溶液中では配位子交換反応は平衡反応になっていると推測される。

この配位子交換反応の解析は 2 次の可逆反応モデルで解析を行った。解析したところ実験結果とよく適合した。 $\text{OH}_2\text{OH}_2$  の  $\text{OH}_2$  配位子と硫酸イオンが交換されて  $\mu\text{-SO}_4$  が生成するみかけの反応速度定数  $k_{\text{obs}}$  とその逆反応の速度定数  $k_{-\text{obs}}$  をそれぞれ算出した。しかし  $k_{\text{obs}}$ 、 $k_{-\text{obs}}$  ともに信頼できる値は得られなかった。測定時の温度にばらつきがあったためではないかと考えられる。

### C) 硝酸イオン

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  を重水へ溶解させ、そこへ  $\text{NaNO}_3$  重水溶液を加え  $^1\text{H}$  NMR 測定で経時変化を追跡した。条件は pH4、溶液温度は 25 $^\circ\text{C}$  で測定を行った。反応直後の 3min の時点で  $\text{dpda}$  の 9 位 H に帰属されるピークが 10.38ppm から低磁場側へシフトし、その後ピーク位置に変化はなかった。時間が経過しても新たなピークは観測されず、30 分後でも変化は見られなかった。溶液の色も変化はなかった。これらはリン酸イオン、硫酸イオンの時とは異なる変化の様子であった。溶液の ESI MS を測定したところ、 $m/z$  340.408 にチャージが 3 プラスのピークが観測され、 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}+\text{OH}^-$  の計算値  $m/z$  340.375 と値、同位体パターンともに一致した。硝酸架橋錯体  $\mu\text{-NO}_3$  は観測されなかったので、硝酸イオンは配位子交換反応を起こしていないことがわかった。

### D) 亜硝酸イオン

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  を重水へ溶解させ、そこへ  $\text{NaNO}_3$  重水溶液を加え  $^1\text{H}$

NMR 測定で経時変化を追跡した。条件は pH4、溶液温度は 25℃で測定を行った。反応直後 4min の時点で  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  のピークがほとんどなくなり、新たに 10.7ppm に 9 位 H に帰属されるピークが確認され、 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-NO}_2)]$  の生成が示唆された。反応は 13min の時点で収束していた。溶液の色は赤紫色から赤色へと変化していた。反応終了後の溶液の ESI MS を測定したところ  $m/z$  350.029 にピークが観測された。 $m/z$  350.029 のピークはチャージが 3 プラスで  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-NO}_2)]$  の計算値  $m/z$  350.034 と値、同位体パターンとも一致した。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$  由来のピークは確認されなかった。亜硝酸イオンは水溶液中でもほぼ科学両論的に反応しており、リン酸イオン、硫酸イオンとは異なる反応性を示した。

### 配位子交換反応の pH 依存性

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  は水溶液中での pH 滴定の結果より、pH 4 以下では  $\text{OH}_2\text{OH}_2$ 、pH 8~13 では  $\text{OH}_2\text{OH}$  構造となっていることが判明した。本錯体は配位子交換反応を起こすことがわかっているが、この反応が pH に依存するのかを検討するため、pH 10 でアニオンを加え  $^1\text{H}$  NMR 測定を行い pH 4 の結果と比較した。

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  を重水へ溶解させ、NaOH 重水溶液を用いて pH 10 に調整した。そこへ pH 10 に調整した  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  重水溶液を加えて  $^1\text{H}$  NMR で経時変化を追跡した。溶液温度は pH 4 の時と同様の 25℃で測定した。反応直後の 3 分後のスペクトルは反応前と比べ、ピーク位置のシフトや新たなピークの出現などの変化は確認できず、30 分後でも同様に変化はなかった。同様の実験を  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  をリン酸イオン源として行ったが、反応前後で変化は確認できなかった。pH 10 の条件でアニオンを加えていないとき、硫酸イオンを加えた時、リン酸イオンを加えた時の 3 つの NMR スペクトルを比較すると、ピーク位置に変化が見られないことからアニオンと  $\text{OH}_2\text{OH}$  錯体は相互作用していないと考えられる。

また pH 4 で錯体に対して 100 当量の硫酸イオンを加え反応終了後に pH を塩基性側に変化させて  $^1\text{H}$  NMR で経時変化を追跡した。反応直後の 3 分後には  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  のピークがシフトしていることから速やかに  $\text{OH}_2\text{OH}$  へと変化していると思われる。また  $\mu\text{-SO}_4$  のピークにはシフトは見られなかった。時間経過とともに  $\mu\text{-SO}_4$  由来のピークが徐々に減少していき 2 時間後にはほぼ  $\text{OH}_2\text{OH}$  のピークだけとなった。これらのことから pH 10 の  $\text{OH}_2\text{OH}$  構造の時はリン酸、硫酸イオンは配位しないことがわかった。さらに配位していた硫酸イオンも塩基性になると外れていくことがわかった。同様の実験を亜硝酸イオンでも行った。pH 変化前はほぼ 100%  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-NO}_2)]$  が存在していたが、pH 変化直後は新たに 10.15ppm にピークが見られた。積分比は 1:1 であった。時間経過とともにこれら 2 つのピークは減少していき、新たに 10.6ppm に  $\text{OH}_2\text{OH}$  由来のピークが増加していった。反応収束には 3 日以上かかった。

## 考察

Ru2dpda 錯体は pH4 以下の酸性条件下ではアニオンとの配位子交換反応が起き、pH8 以上の塩基性条件下では交換反応は進行しなかった。pH4 では  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  構造をとり、DFT 計算より Ru-Ru 間の距離が  $5.77 \text{ \AA}$  と開いた状態となる。このとき  $\text{OH}_2\text{OH}$  と比べて  $107.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  エネルギー的に不安定である。さらに  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  錯体のトータルの電荷が  $4+$  のためアニオンを配位させてトータルの電荷を下げることで安定化させる作用が働くと考えられる。このとき錯体の Ru-Ru 距離とアニオンの大きさの相性が良かった硫酸イオン、リン酸イオン、亜硝酸イオンが配位可能となった。

一方 pH8 以上では  $\text{OH}_2\text{OH}$  構造へと変化した Ru-Ru 距離が  $5.67 \text{ \AA}$  と狭くなる。このとき  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  の水素結合が形成され、O-O 距離は  $2.39 \text{ \AA}$ 、O-H 結合距離は  $1.15 \text{ \AA}$ 、 $\text{H} \cdots \text{O}$  の距離は  $1.24 \text{ \AA}$  となっている。 $\text{OH}_2\text{OH}_2$  では O-O 距離が  $2.67 \text{ \AA}$ 、 $\text{H} \cdots \text{O}$  距離が  $1.70 \text{ \AA}$ 、一般的な水の水素結合では O-O 距離が約  $2.8 \text{ \AA}$ 、 $\text{H} \cdots \text{O}$  距離は約  $1.8 \text{ \AA}$  であり  $\text{OH}_2\text{OH}$  は非常に O-O 間が狭く H 原子も中心付近に位置していることがわかる。このような対称性の高い水素結合では O-H および  $\text{H} \cdots \text{O}$  どちらも同程度の強さとなり一般的な水素結合より強く結合している。そのため  $\text{OH}_2\text{OH}$  構造は安定性が高くアニオンとの交換反応を起こさないと考えられる。また水溶液中では  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  と  $\mu\text{-SO}_4$  が平衡状態であるため  $\mu\text{-SO}_4$  を塩基性条件下にすると平衡状態の  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  が瞬時に脱プロトン反応が起き安定な  $\text{OH}_2\text{OH}$  となるため  $\mu\text{-SO}_4$  へ戻らず最終的には  $\text{OH}_2\text{OH}$  のみとなる。

## 結言

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4$  とリン酸イオンの配位子交換反応を  $^1\text{H}$  NMR で観察したところ、反応直後に  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  の 9 位 H が高磁場側へシフトした。さらに時間経過とともに  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  のピークが減少していき、新たに  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  のピークが増大していった。反応は約 2 時間で収束していった。リン酸イオン濃度を高くするほど  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  の生成量も増えていったが、錯体に対して 100 当量加えても全てが  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  になるわけではなかった。 $\text{OH}_2\text{OH}_2$  とリン酸イオンが反応して  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$  が生成する 2 次の可逆反応のモデルで解析を行ったところ、実験結果とよく適合を示した。硫酸イオンとの反応でも同様の結果が得られた。しかし硝酸イオンを加えた時は  $\text{OH}_2\text{OH}_2$  の 9 位 H のピークが低磁場側へシフトし、新たなピークは現れなかった。リン酸イオン、硫酸イオンは交換反応を起こし、硝酸イオンでは起きなかった理由として考えられるのは、イオンの立体構造の違いである。リン酸イオン、硫酸イオンは四面体構造になっているため、



酸性条件のジアコ錯体はアコ配位子の配位力が弱く、また Ru-Ru 間が広く水溶液中のアニオンが入ってきやすいため配位子交換反応が進行すると考えられる。その際、アニオンの大きさや結合角度などによって配位しやすさが異なっていると考えられ硫酸イオン、リン酸イオン、亜硝酸イオンが配位可能で硝酸イオンは反応しなかった。塩基性条件ではアコヒドロキソ構造となっており、この時には配位子交換反応は示さなかった。この要因としては水素結合による安定化が影響していると考えられる。DFT 計算よりアコヒドロキソの O-O 間の距離は 2.39 Å であり、一般的な水の水素結合(2.8 Å)より狭くなっている。さらに O-H の距離は 1.24, 1.15 Å で H 原子がほぼ中間に位置している。このような対称性のある水素結合のときは一般的な水素結合よりも強いためこのアコヒドロキソ構造は非常に安定性が高いといえる。この強い水素結合に加え Ru-Ru 間(5.67 Å)も狭くなっているためアニオンが配位しにくくなっていると考えられる。

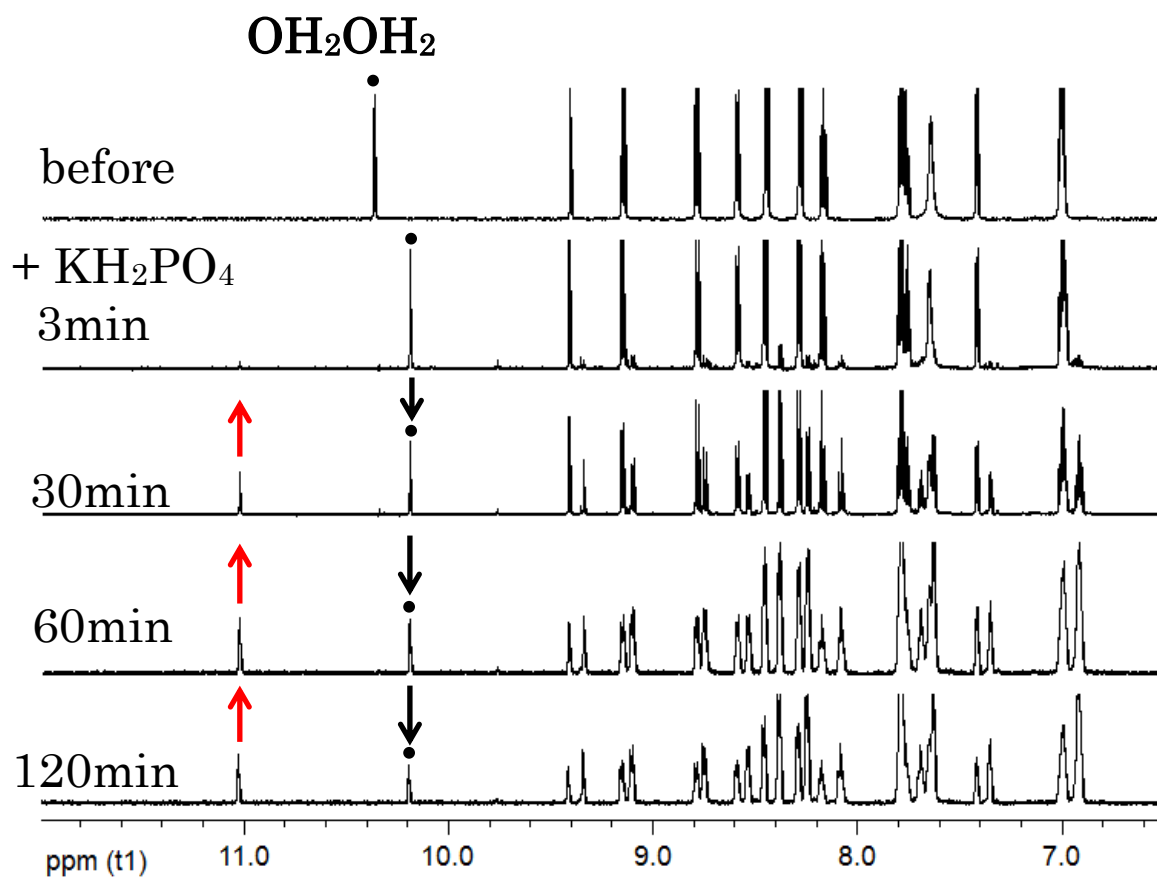
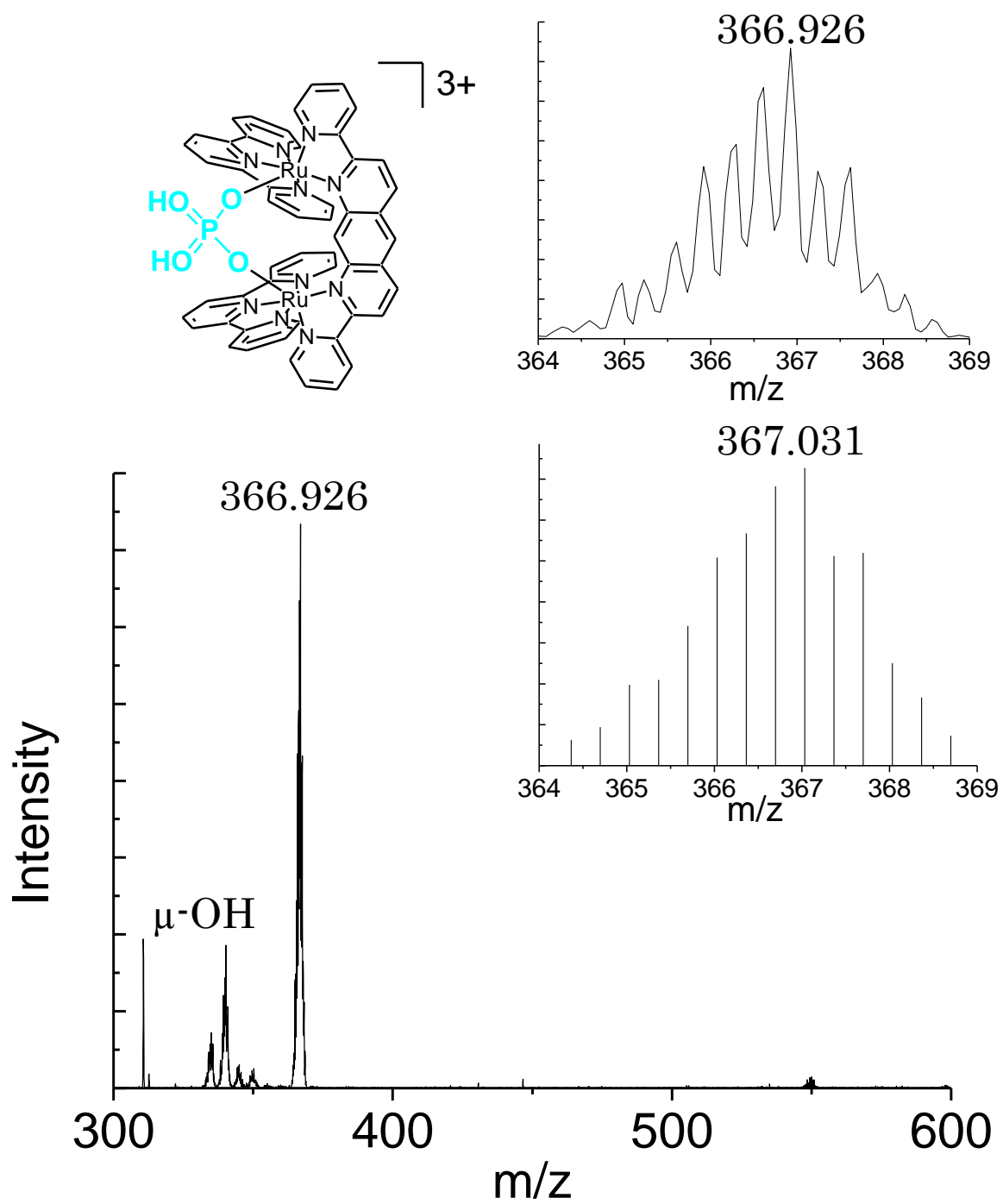


Fig.1 Time course of <sup>1</sup>H NMR of Ru<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub> by adding KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Fig.2 ESI MS of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  with  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

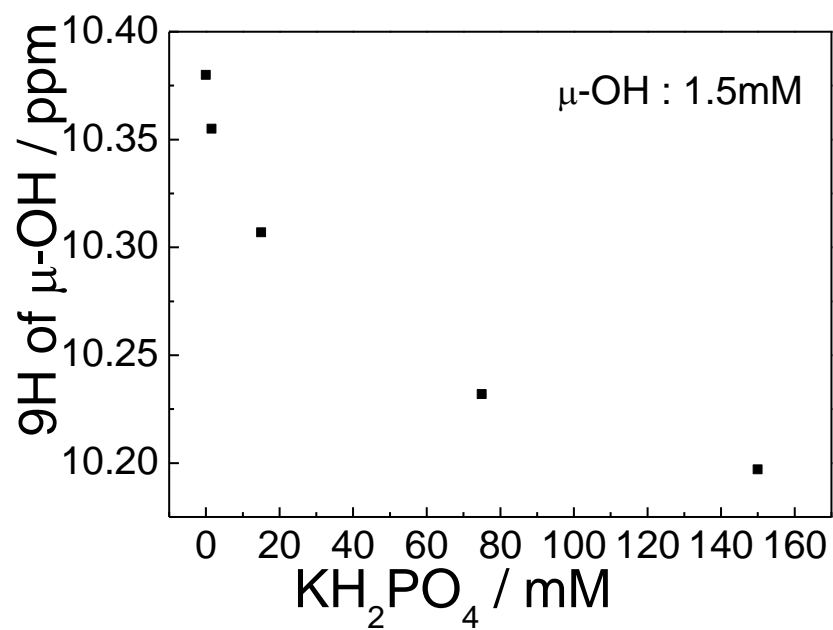
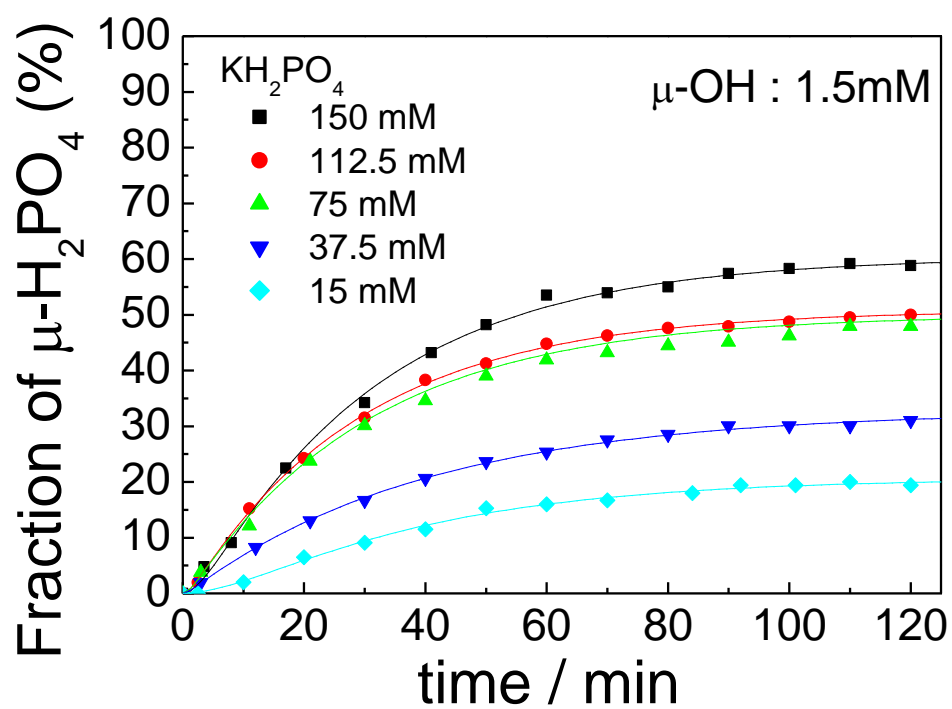
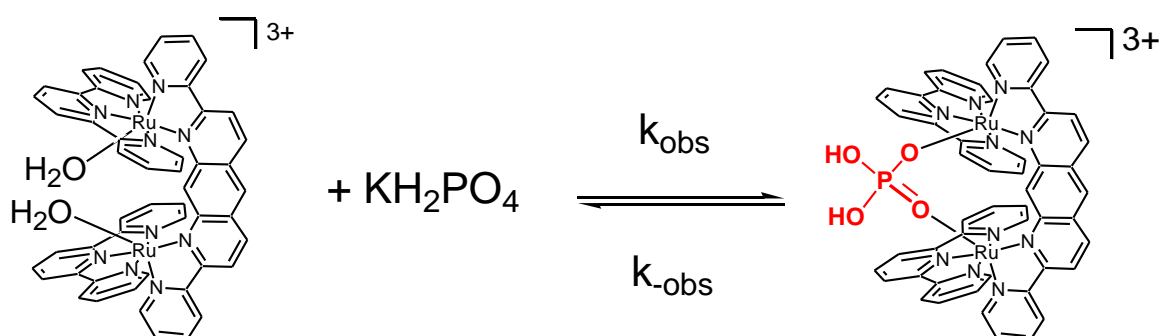
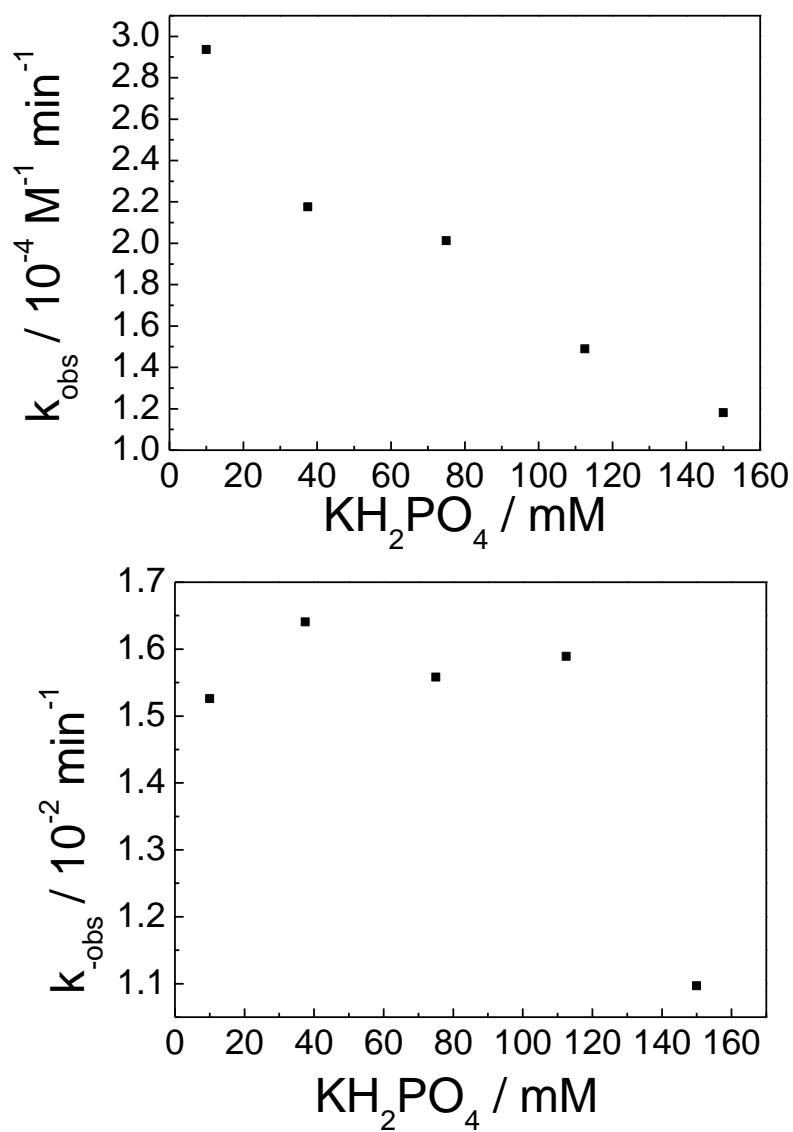


Fig.3  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  concentration dependency for 9H of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$

Fig.4 Time course of fraction of  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$ 

Fig.5  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  concentration dependency  $k_{\text{obs}}$  and  $k_{\text{obs}}$ Table1  $k_{\text{obs}}$ ,  $k_{\text{obs}}$  value of ligand exchange reaction

$\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{mM}$	$k_{\text{obs}} / \text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
150	$1.18 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-2}$
112.5	$1.49 \times 10^{-4}$	$1.59 \times 10^{-2}$
75	$2.01 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-2}$
37.5	$2.18 \times 10^{-4}$	$1.64 \times 10^{-2}$
15	$2.94 \times 10^{-4}$	$1.53 \times 10^{-2}$

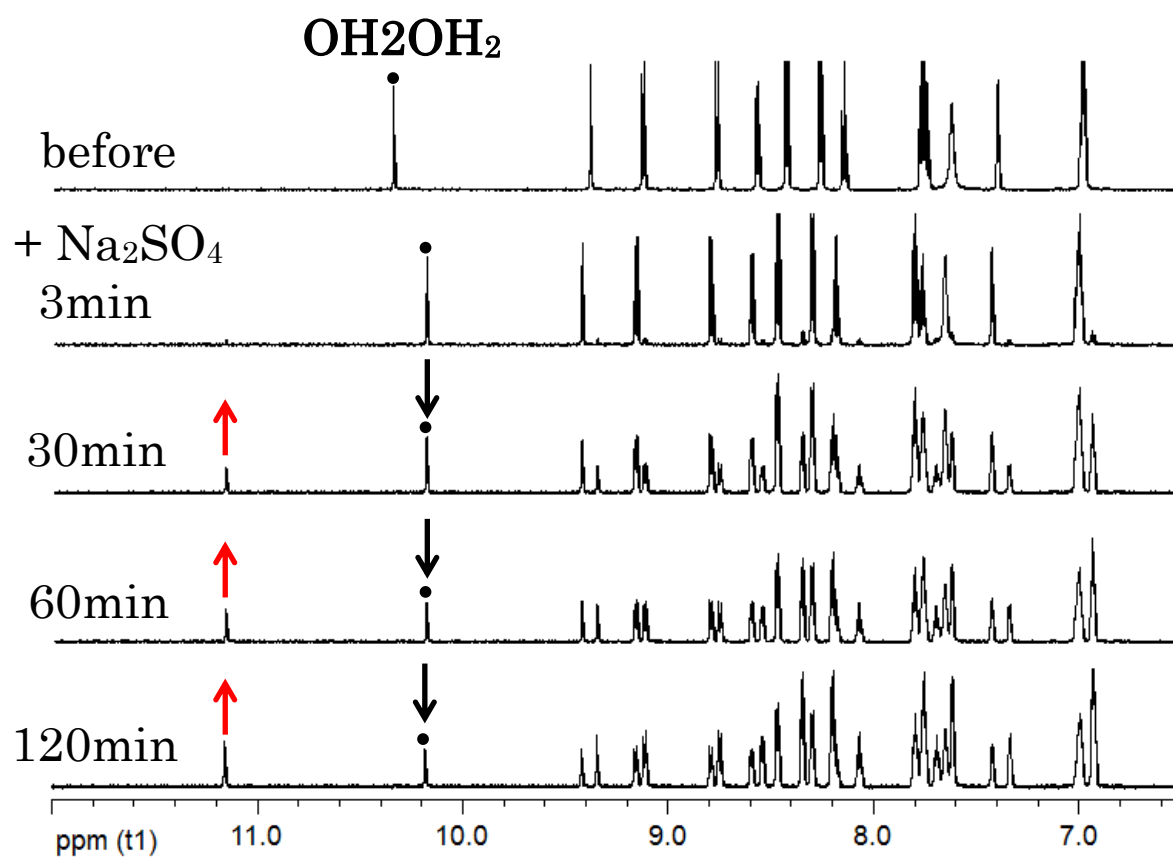
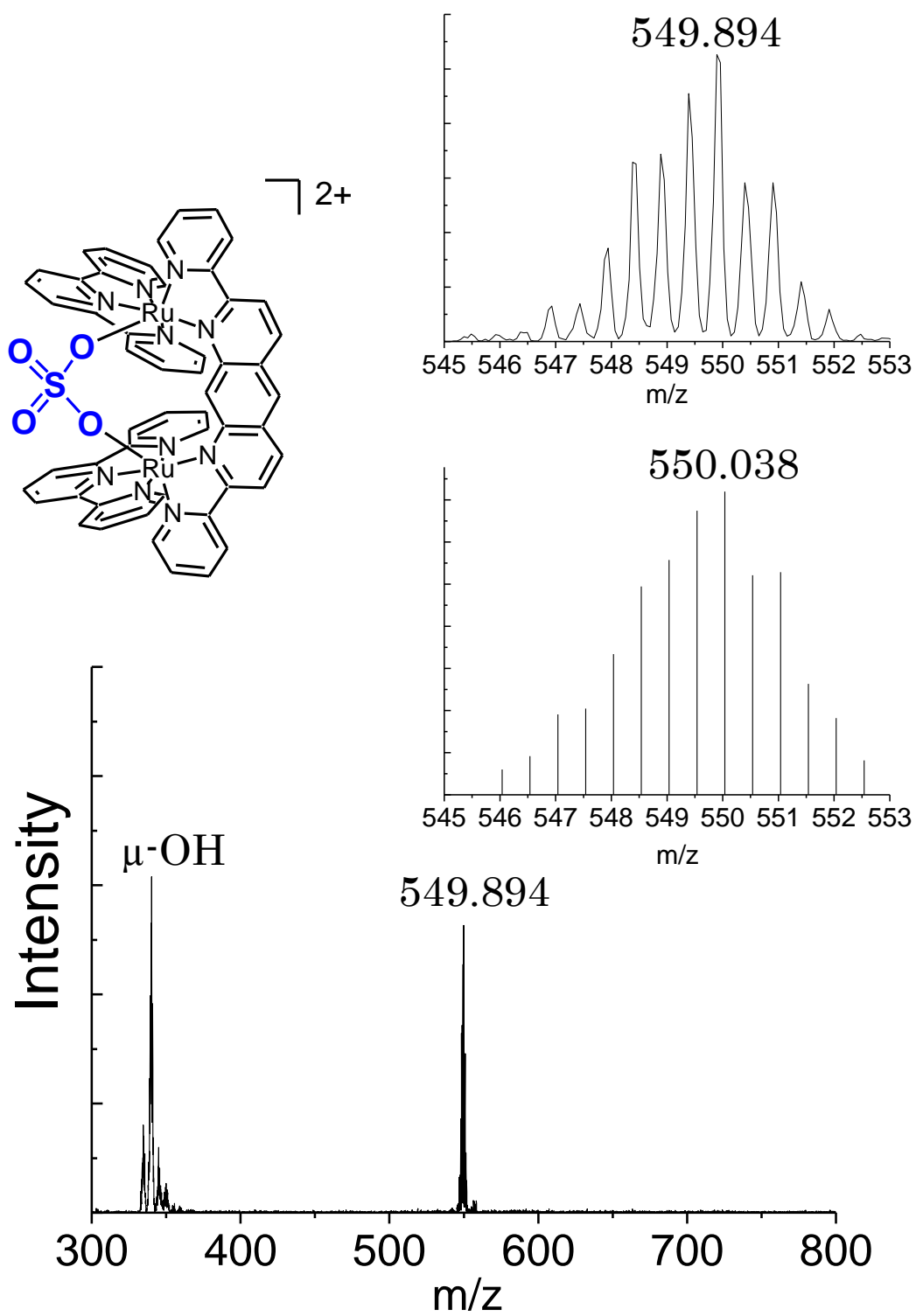


Fig.6 Time course of  $^1\text{H}$  NMR of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  by adding  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fig.7 ESI MS of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



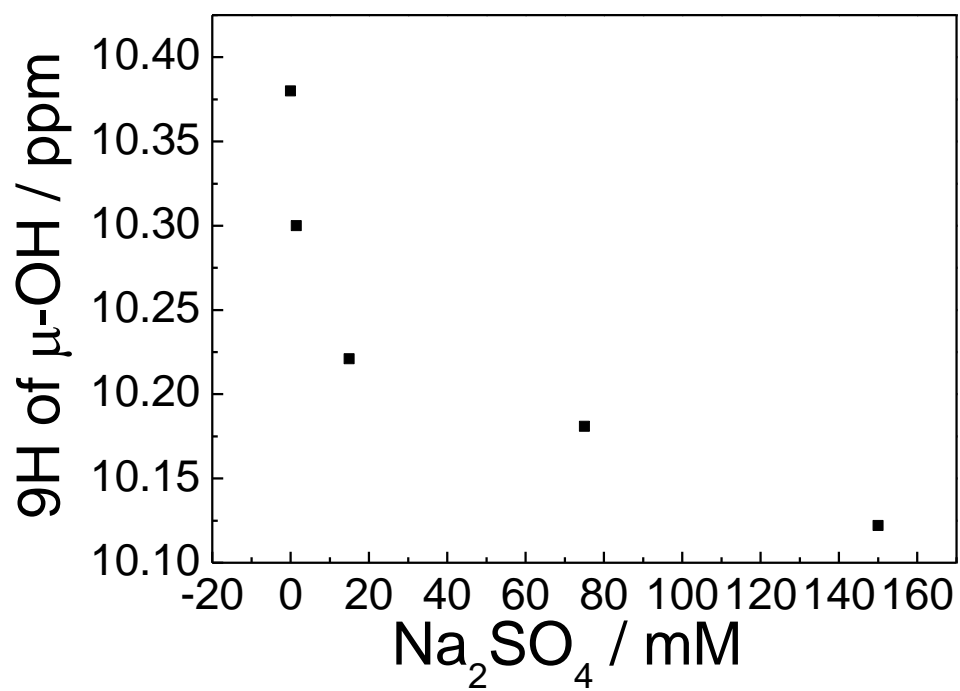
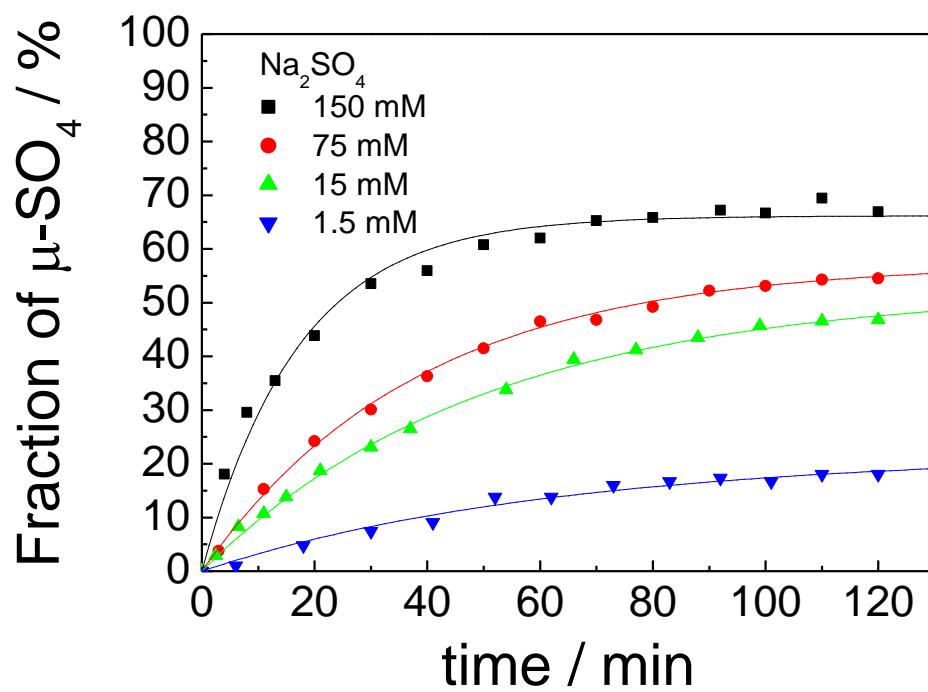
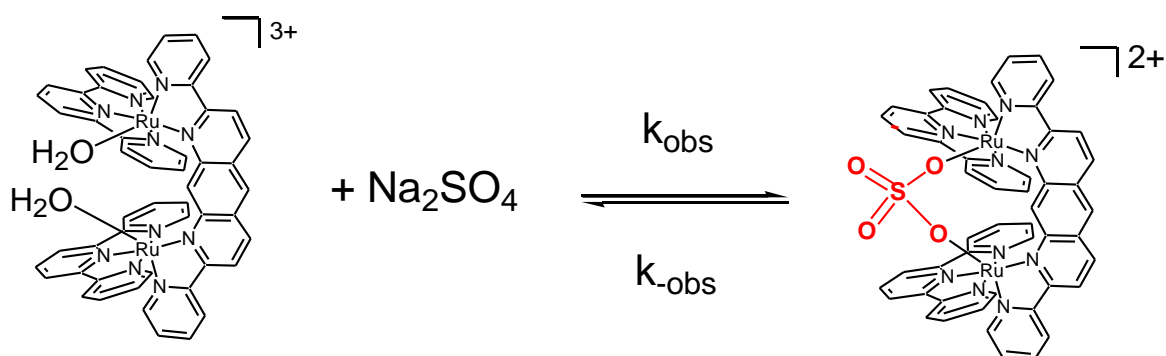
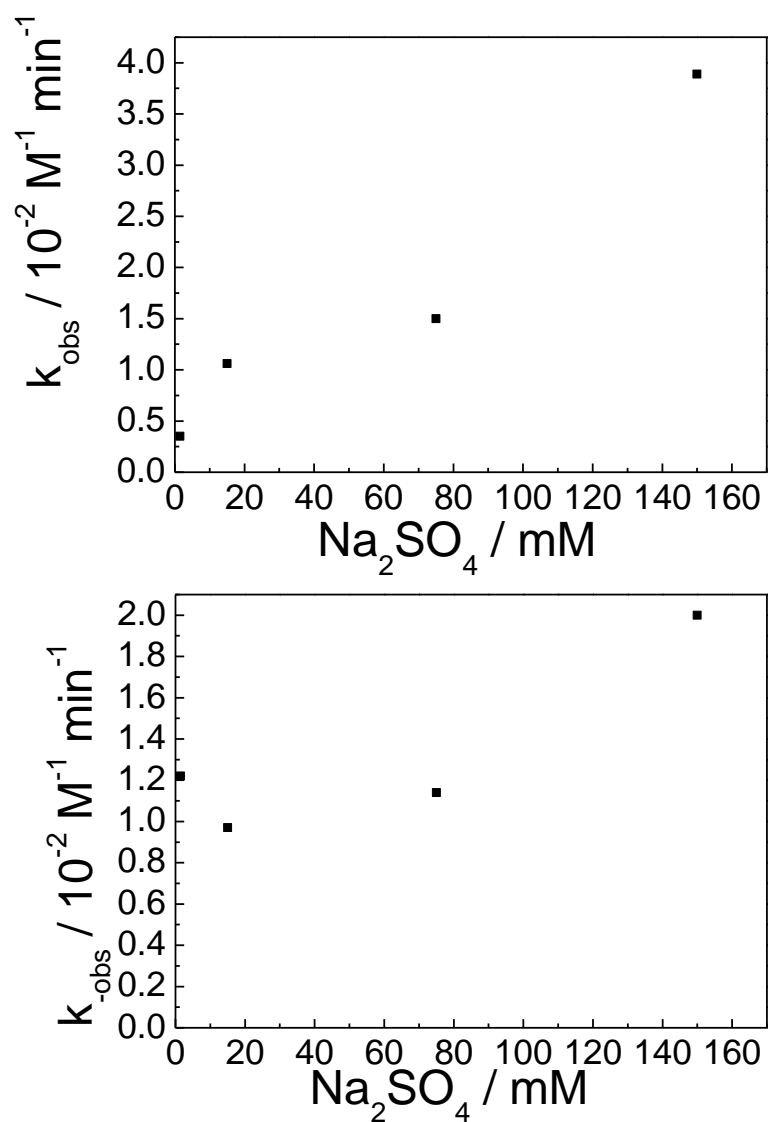
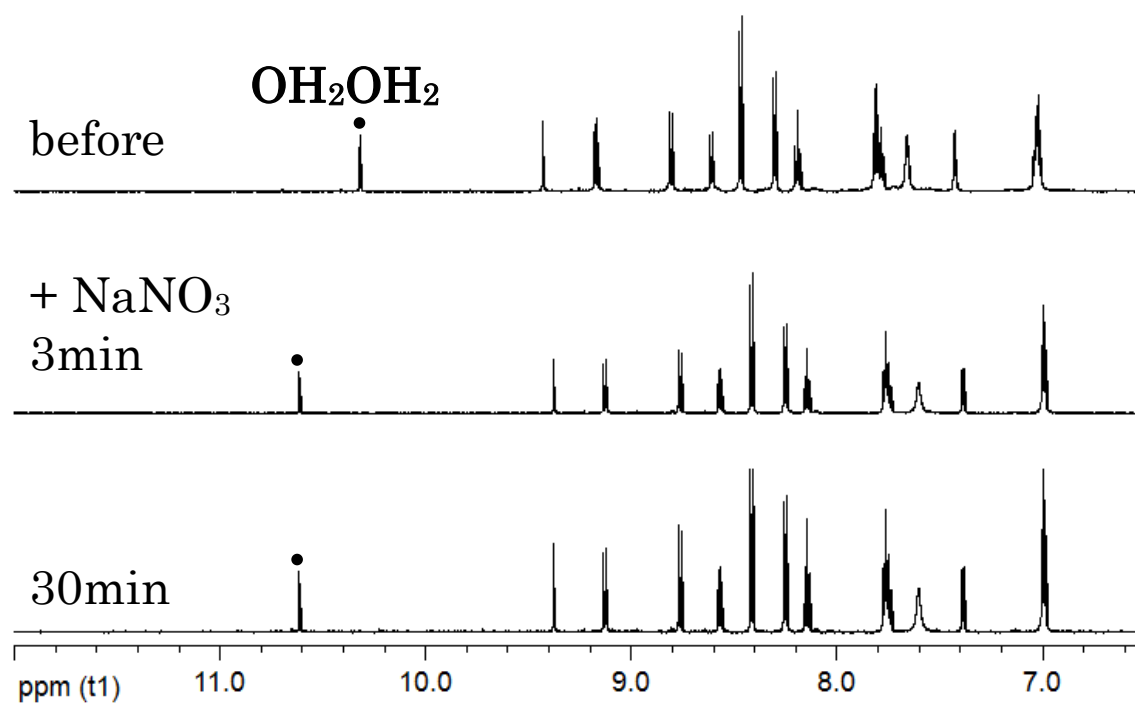


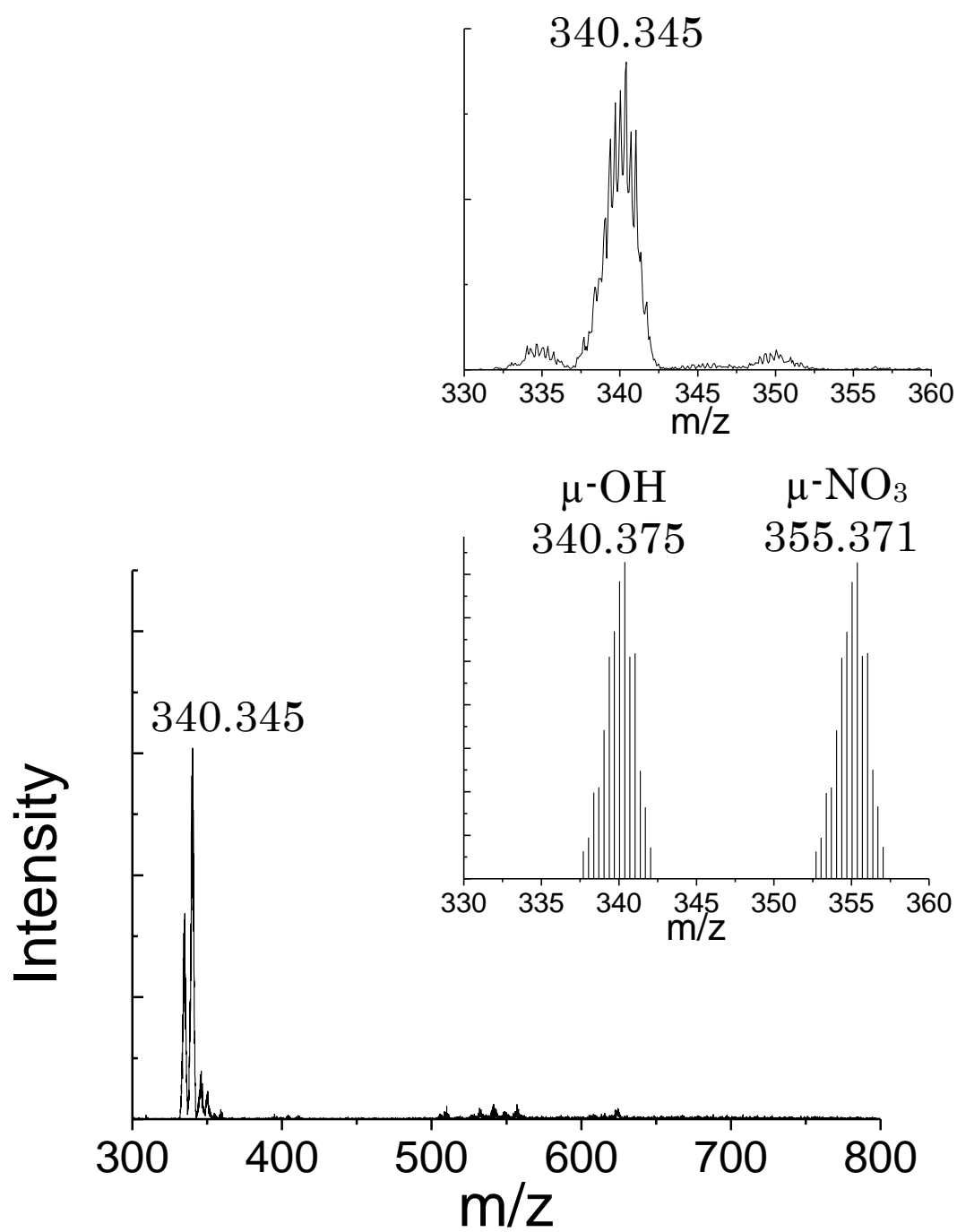
Fig.8  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration dependency for  $9H$  of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$

Fig.9 Time course of fraction of  $\mu\text{-SO}_4$ 

Fig.10  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration dependency of  $k_{\text{obs}}$  and  $k_{\text{obs}}$ Table2  $k_{\text{obs}}$ ,  $k_{\text{obs}}$  value of ligand exchange reaction

$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{mM}$	$k_{\text{obs}} / \text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
150	$3.89 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$
75	$1.50 \times 10^{-2}$	$1.14 \times 10^{-2}$
15	$1.06 \times 10^{-2}$	$0.97 \times 10^{-2}$
1.5	$0.35 \times 10^{-2}$	$1.22 \times 10^{-2}$

Fig.11 Time course of  $^1\text{H}$  NMR of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  by adding  $\text{NaNO}_3$

Fig.12 ESI MS of Ru<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub> with NaNO<sub>3</sub>

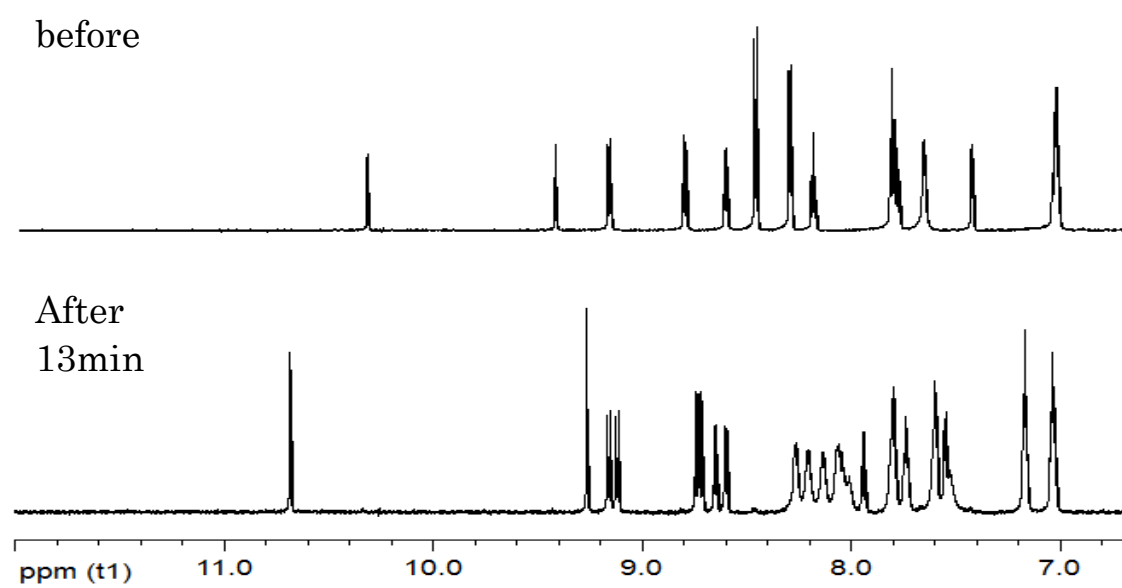
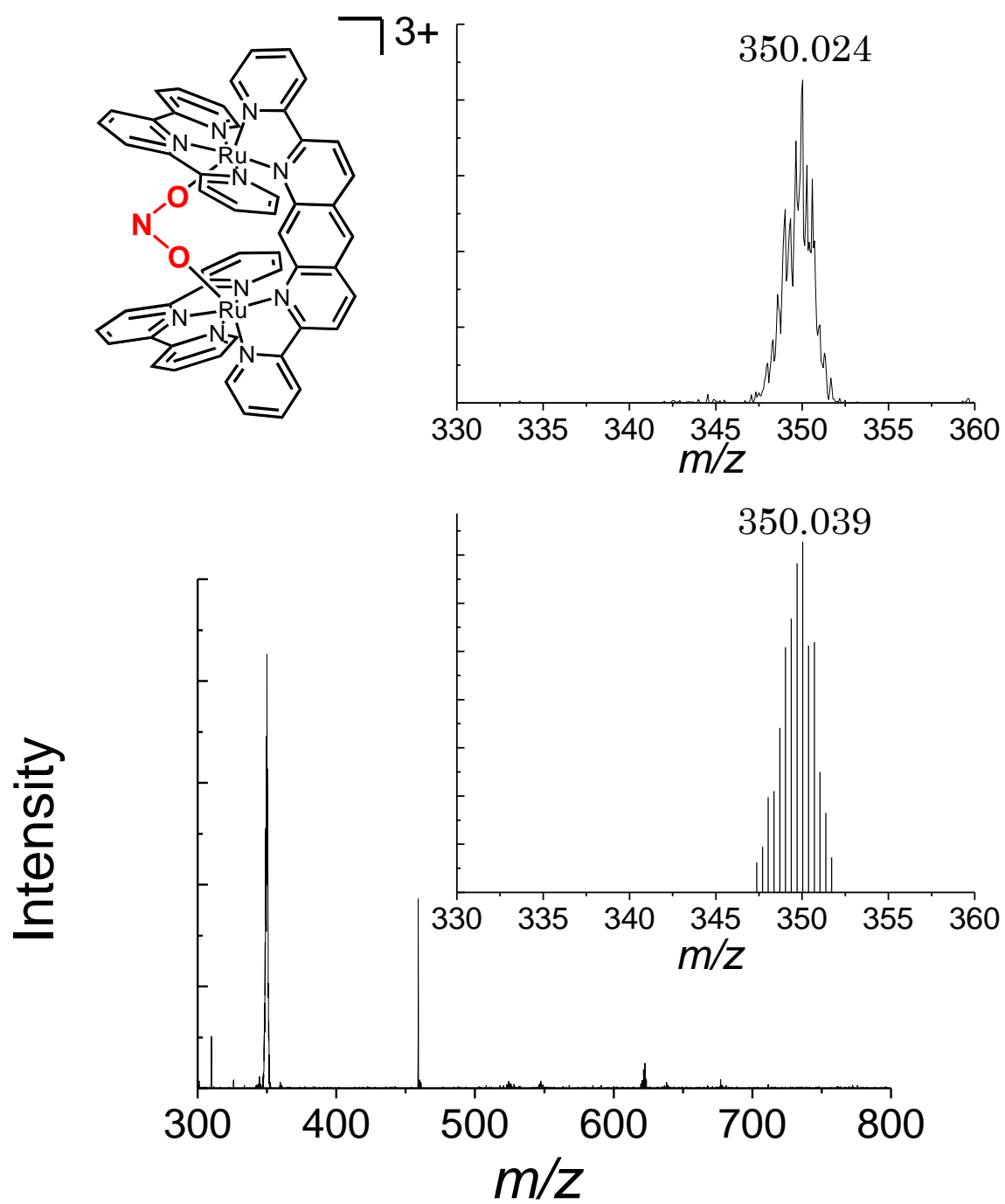


Fig.13  $^1\text{H}$  NMR spectral change of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  by adding  $\text{NaNO}_2$

Fig.14 ESI MS of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  with  $\text{NaNO}_2$

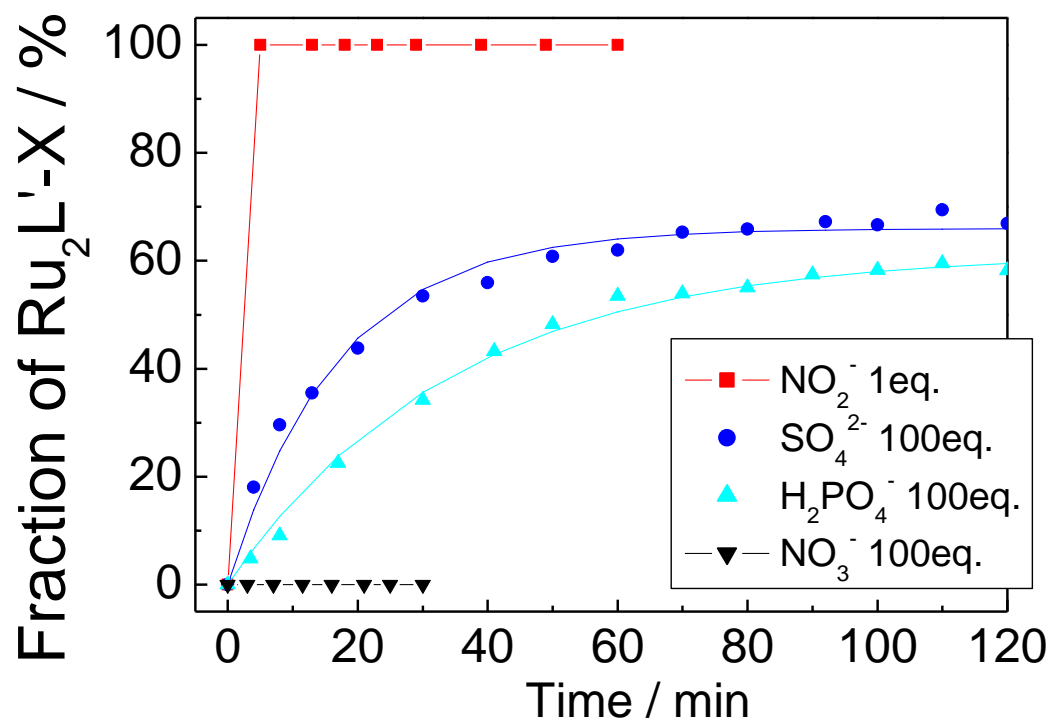


Fig.15 Time course of fraction of  $\mu\text{-SO}_4$ ,  $\mu\text{-H}_2\text{PO}_4$ ,  $\mu\text{-NO}_3$  and  $\mu\text{-NO}_2$



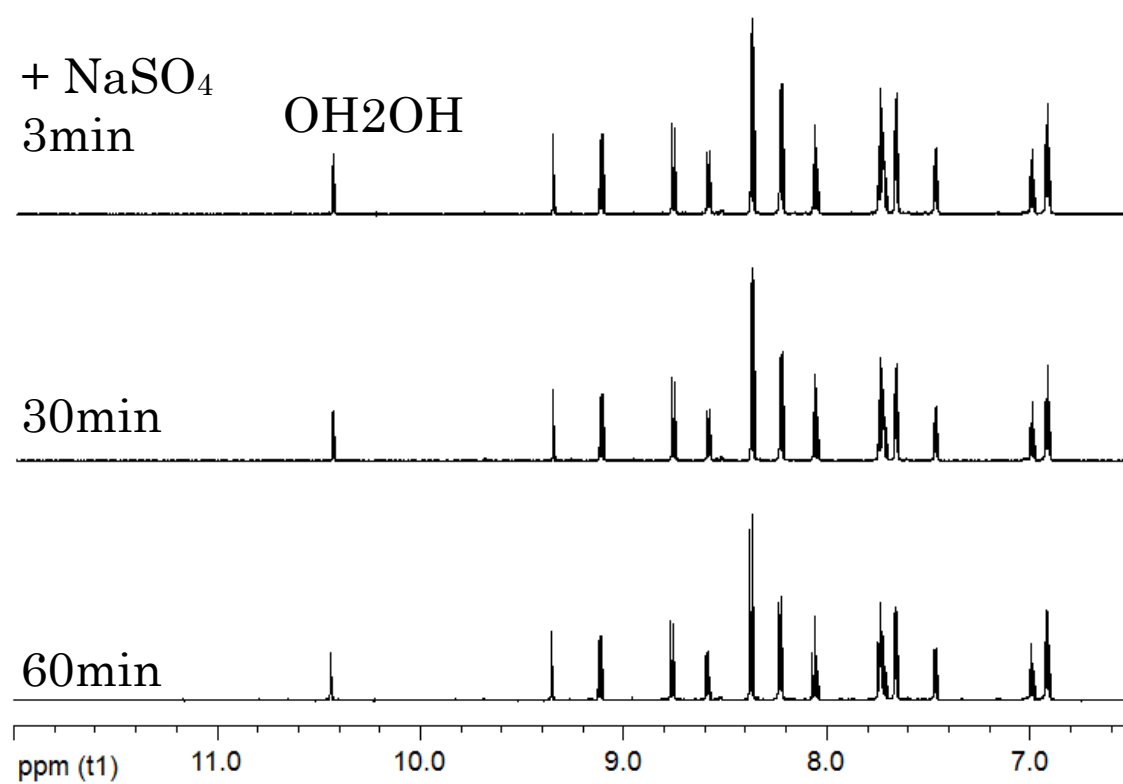


Fig.16 Time course of  $^1\text{H}$  NMR of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}$  (pH 10) by adding  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

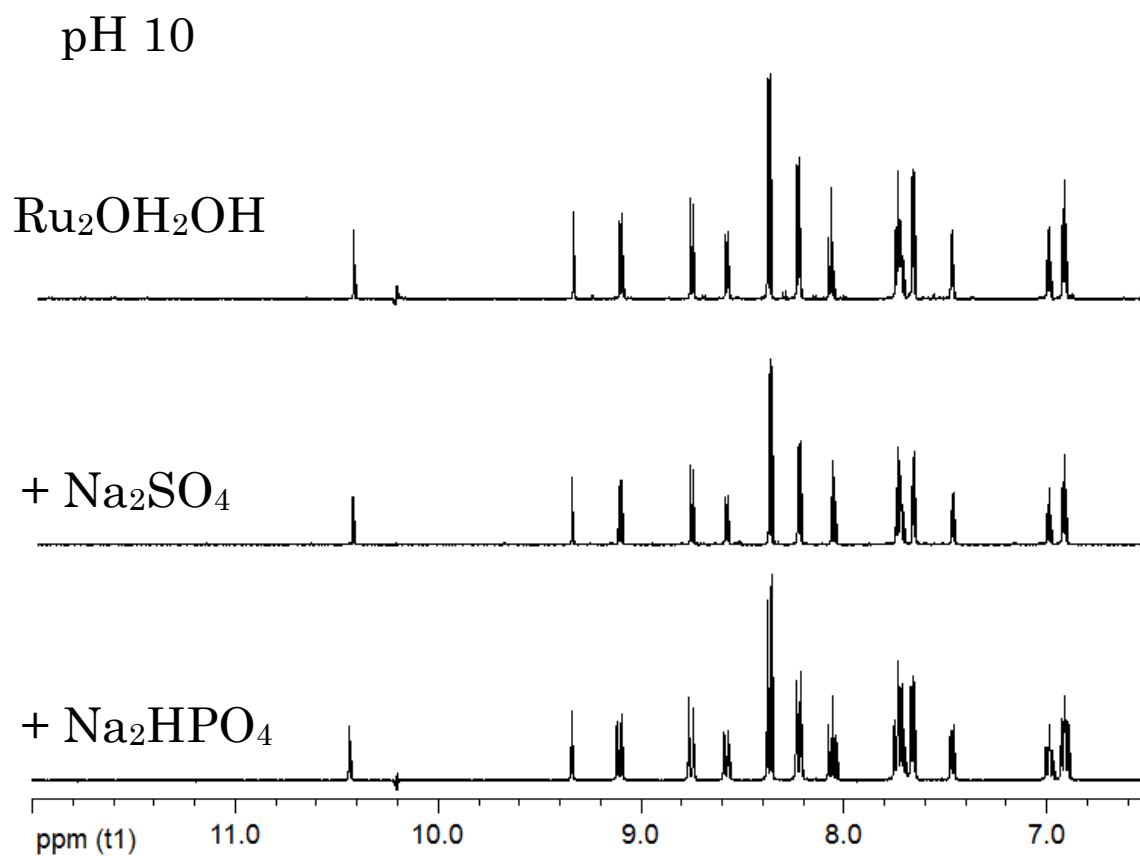


Fig.17  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}$ , with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , with  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  at pH 10

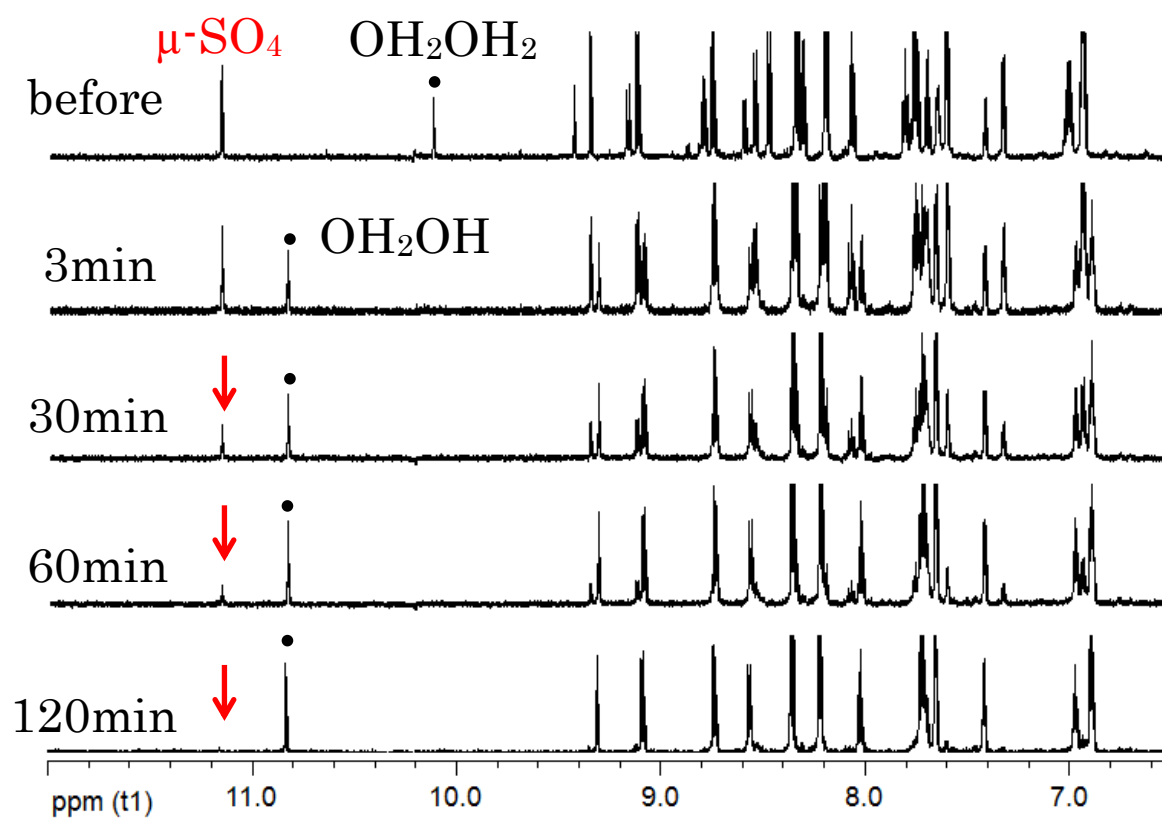


Fig.18 Time course of  $^1\text{H}$  NMR of  $\mu\text{-OH}$  with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  by changing from pH 4 to 14

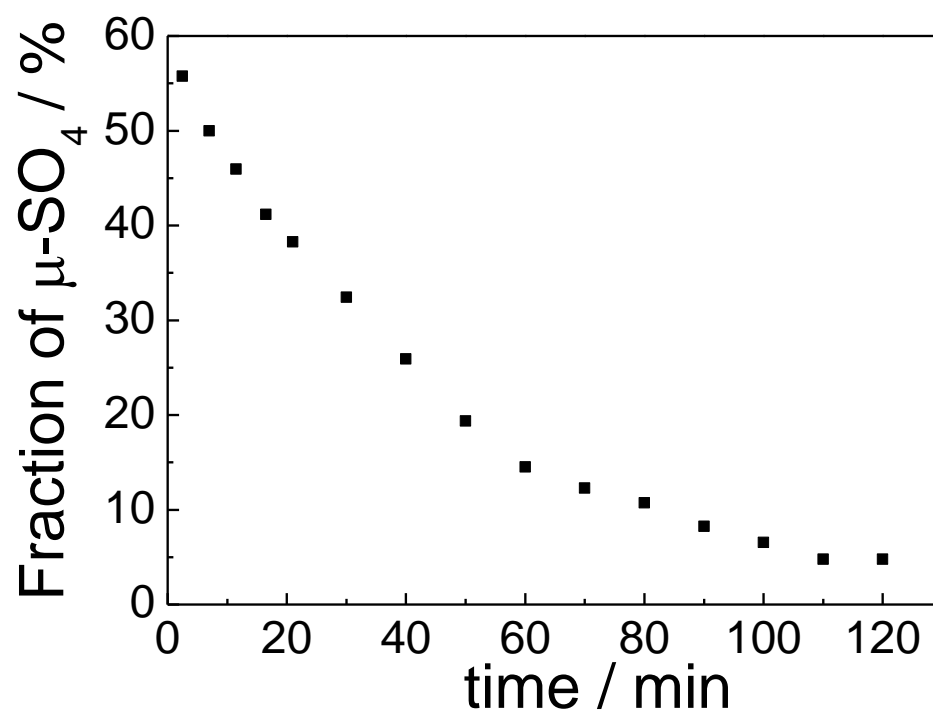


Fig.19 Time course of fraction of  $\mu\text{-SO}_4$  by changing from pH 4 to 14

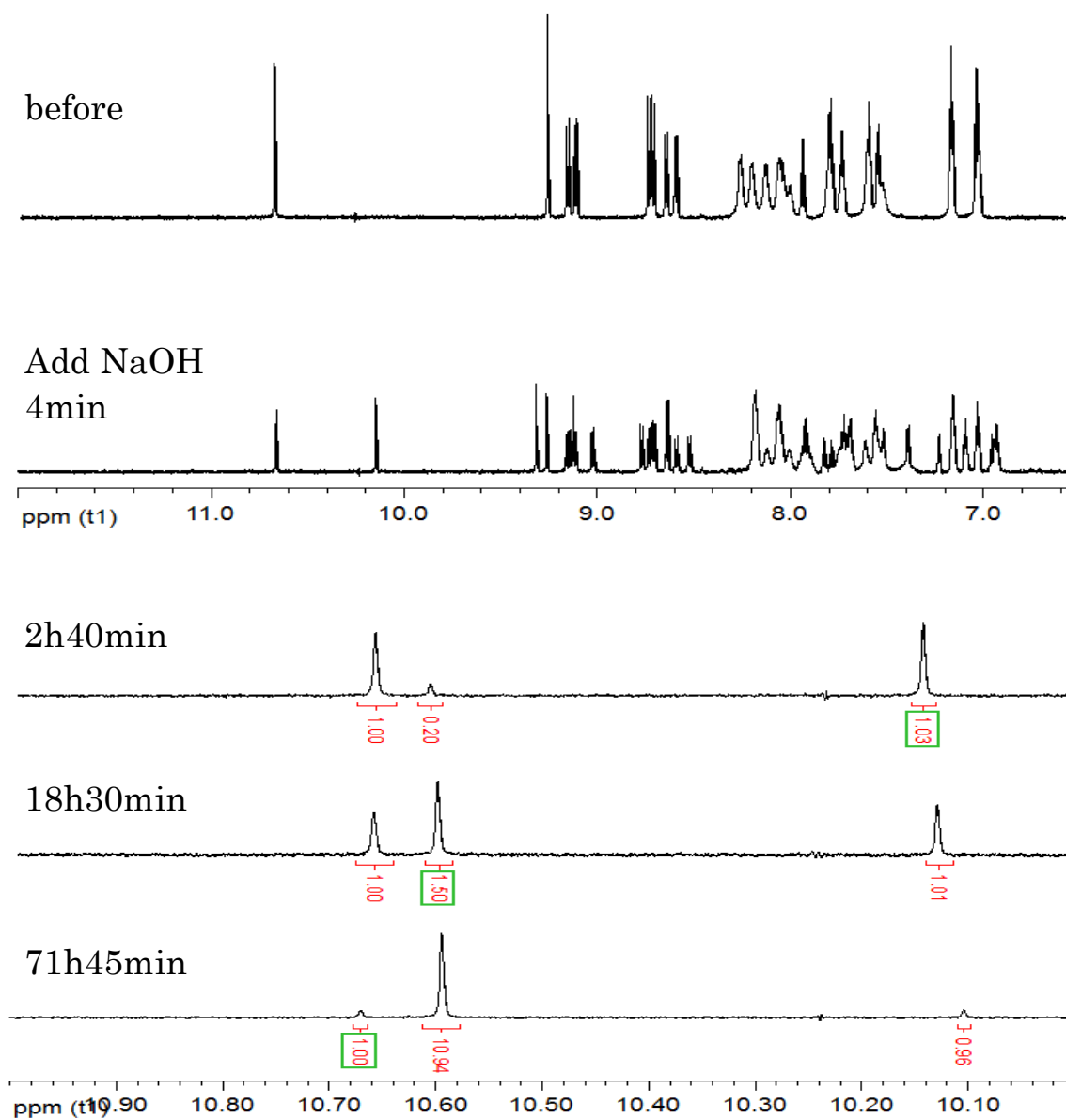


Fig.20 Time course of  $^1\text{H}$  NMR of  $\text{Ru}_2\text{OH}_2\text{OH}_2$  with  $\text{NaNO}_2$  by changing from pH 4 to 14

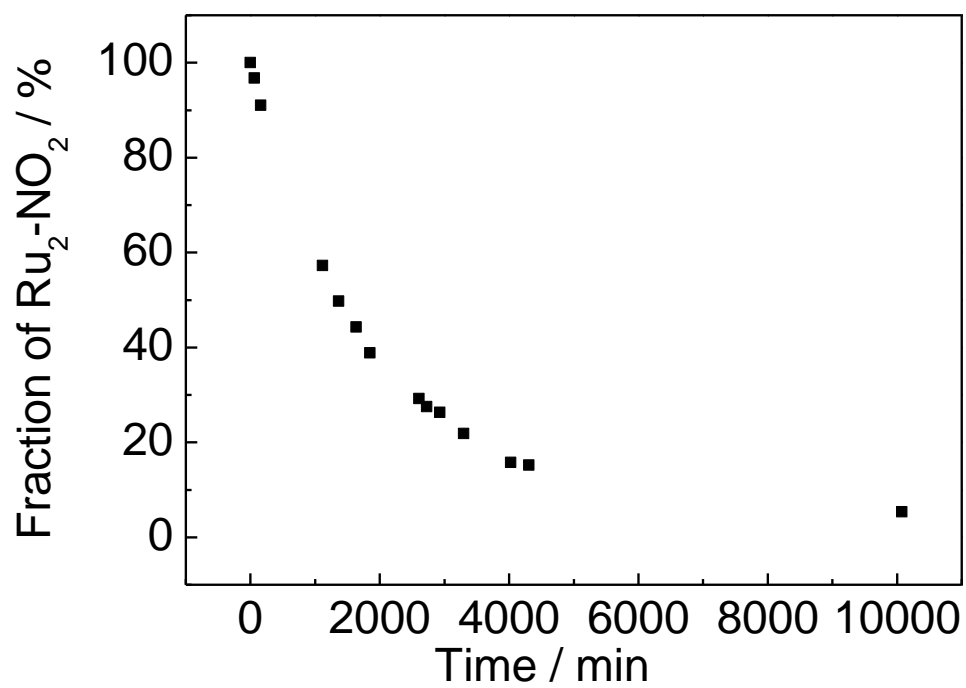
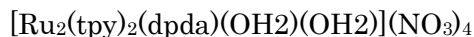


Fig.21 Fraction of  $\mu\text{-NO}_2$  by changing from pH 4 to 14

第 8 章  $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-OH})]$  の酸化還元反応

## 試薬・材料



第 2 章と同様の操作により錯体を合成した。

重水

ISOTEC から購入したものをそのまま使用した。

$\text{KNO}_3$  (F.W. 121.14 : 特級)

純正化学株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{NaOH}$  (F.W. : 特級)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (F.W. 238.10)

和光純薬工業株式会社から購入したものをそのまま使用した。

## 測定方法

## ・サイクリックボルタモグラム(CV)測定

作用電極にグラッシカーボン(GC)、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)、対極に白金ワイヤー(Pt wire)を用いた一室型の三極式セルを使用した。支持電解質には 0.1M PBS を用いた。このセルを HZ-3000(北斗電工)と接続し測定した。掃引速度は  $20 \text{ mV s}^{-1}$  で行った。

## 結果・考察

 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$  のサイクリックボルタンメトリー

$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$  の CV を広い pH 範囲で測定した。酸化波を pH でプロットすることでプールベダイアグラムを作成した。酸性条件では 2 電子 1 プロトン反応が 2 段階みられた。中性条件では電子のみの反応が見られた。塩基性条件では 1 電子 1 プロトンの反応が見られた。暫定的ではあるが、各化学種の同定を行った。中世条件における CV の電流値より水の酸化触媒活性を見積もった。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})]$  は 1.4 V vs SCE において  $0.7 \text{ mA cm}^{-2}$  となり p-Ru(dpda)OH<sub>2</sub> や d-RuLOH<sub>2</sub> と同程度であった。同じ OH<sub>2</sub>OH 構造をもつ Ru<sub>2</sub>L(OH<sub>2</sub>)(OH) では  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  と高い触媒電流値が観測されている。活性に差が生じた要因として、錯体の構造が影響していると考えられる。L 錯体は Ru-Ru

の距離が狭いのだが Z 型に歪むことで Ru-Ru 間を広げ OH<sub>2</sub>OH 構造が安定化している。近接した O 原子同士が分子内で結合することで高い触媒活性を示している。一方 dpda 錯体は元々 Ru-Ru 感が広いと容易に OH<sub>2</sub> 分子が二つ配位できて OH<sub>2</sub>OH 構造となる。しかし酸化されるに従い O-O 間の距離が遠くなり、うまく O-O 結合がつかず触媒活性があまり高くなると考えられる。

### [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(dpda)(OH<sub>2</sub>)(OH)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の酸化剤による化学的酸化反応

高酸化状態のルテニウム錯体の同定のため、pH 3 及び pH 11 の条件で 2 電子酸化剤である Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を 1 当量加え 1H NMR スペクトルを測定し時間変化を追跡した。

pH 3 で酸化剤を加えると反応直後にブロードしたピークが多数出現し、元のピークはほぼ無くなった。これは Ru<sup>II</sup><sub>2</sub> から Ru<sup>III</sup><sub>2</sub> 種が生成したためであると考えられる。その後このブロードしたピークは時間経過とともに徐々に変化していき 48 時間後にはブロードしたピークはなくなり、反応前と同じようなシャープなピークのみとなった。反応が収束している 48 時間後のスペクトルを詳しく観察すると 3 種類の化学種が確認された。①は 10.4, 及び 9.44ppm にシングレットピークが確認されることから、反応前と同じ [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(dpda(OH<sub>2</sub>))(OH<sub>2</sub>)] であることがわかった。②は 11.2, 及び 9.38ppm にシングレットピークが確認されることから、硫酸イオンが配位した [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(dpda)(μ-SO<sub>4</sub>)] であることがわかった。これはペルオキソ二硫酸が分解して生じた硫酸イオンが [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>(dpda)(OH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)] と反応して配位したと考えられる。③はジアザアントラセンの 9, 10 位のプロトンに対応するピークが確認されなかったことから、ジアザアントラセン骨格配位子が酸化されてアントラヒドロキノン骨格となった錯体 [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L'(Q)(OH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)] であると考えられる。

pH 11 で Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 酸化剤を加えると反応直後に元のピークがなくなり新たに 6.55ppm にシャープなダブルットピークをもつ化学種がメインで出現し、ブロードしたピークも若干見られた。その後時間経過とともに 6.55ppm のダブルットピークは減少していき、新たに 6.66ppm にダブルットピークが増大していった。この反応は約 1 か月かけて収束した収束後の溶液の ESI MS を測定すると m/z350.296 にチャージ 3+ のピークが確認された。これは骨格配位子が酸化されてアントラキノン骨格となった錯体 [Ru<sub>2</sub>(tpy)<sub>2</sub>L'(Q)(OH<sub>2</sub>)(OH)] のシミュレーション値 m/z350.367 とよく一致した。NMR スペクトル変化より時間に対して各錯体の存在比をプロットした。酸化剤との反応直後には骨格配位子が酸化された Ru<sub>2</sub>L'(HQ)·(OH<sub>2</sub>)(OH) ③とルテニウムが酸化された Ru<sup>III</sup><sub>2</sub> 種⑤の 2 種類が生成する。③は空気中の酸素によって酸化され Ru<sub>2</sub>L'(Q)·(OH<sub>2</sub>)(OH) ④へと変化していき、⑤は①及び②に変化していくと考えられる。

酸化剤による反応をまとめると scheme のようになっていると考えられる。pH 3 では酸化剤によりルテニウムが酸化されて ⑤ を生成する。その後 OH<sub>2</sub> 配位子の挿入などの反応を伴いながら分子内で O-O 結合を形成した ③ のような状態となり H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を遊離し、また元の



$[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)]$ へと戻る触媒反応が起きていると考えられる。一方 pH 11 では骨格配位子が酸化された  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{HQ})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$  が生成する。空気中の酸素でさらに酸化され過酸化水素とともに  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{Q})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$  が生成する。

## 結言

錯体の CV, OSWV よりプールベダイアグラムを作成し化学種の同定を行った。 $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2(\text{dpda})(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_3$  の CV の電流値から触媒活性の評価を行った。1.4 V vs SCE における電流値は  $0.7 \text{ mA cm}^{-2}$  程でありブランクより高い値を示し、単核錯体 d-RuOH<sub>2</sub> と同程度であった。同じアコヒドロキソ構造であるにも関わらず、アンチリジン骨格の錯体 ( $3 \text{ mA cm}^{-1}$ ) に比べ触媒活性があまり高くない要因として Ru-Ru の距離が挙げられる。アンチリジン錯体では Ru-Ru 間が狭いのだが、骨格配位子が歪むことで Ru-Ru 間を広げアコヒドロキソ構造を形成している。そこから酸化されることで近接した O 原子同士が結合し O-O となって酸素を放出する機構となっている。ジアザアントラセン骨格では Ru-Ru 間が元々広いため容易にアコヒドロキソ構造が形成されるが、酸化された際には逆に O-O 間が広がってしまうため、分子内で O-O 結合が形成されず触媒活性が低くなっていると考えられる。

錯体とペルオキシ二硫酸との反応では、酸性条件では  $\text{Ru}^{\text{III}}_2$  種の生成が示唆された。この  $\text{Ru}^{\text{III}}_2$  種は時間経過により元の  $\text{Ru}^{\text{II}}_2$  へと戻ったことから、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2$  は錯体分子内で O-O 結合を形成し過酸化水素を遊離するような触媒サイクルが起きていると考えられる。一方塩基性条件では骨格配位子が酸化されてアントラヒドロキノンとなった錯体  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{HQ})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  が生成した。この  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{HQ})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  は空気中の酸素によって酸化されアントラキノンとなった錯体  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{Q})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  へと変化した。この空気酸化反応は過酸化水素の工業的製法に酷似しているため  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{HQ})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  から  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{Q})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  の反応においても過酸化水素の生成が期待される。

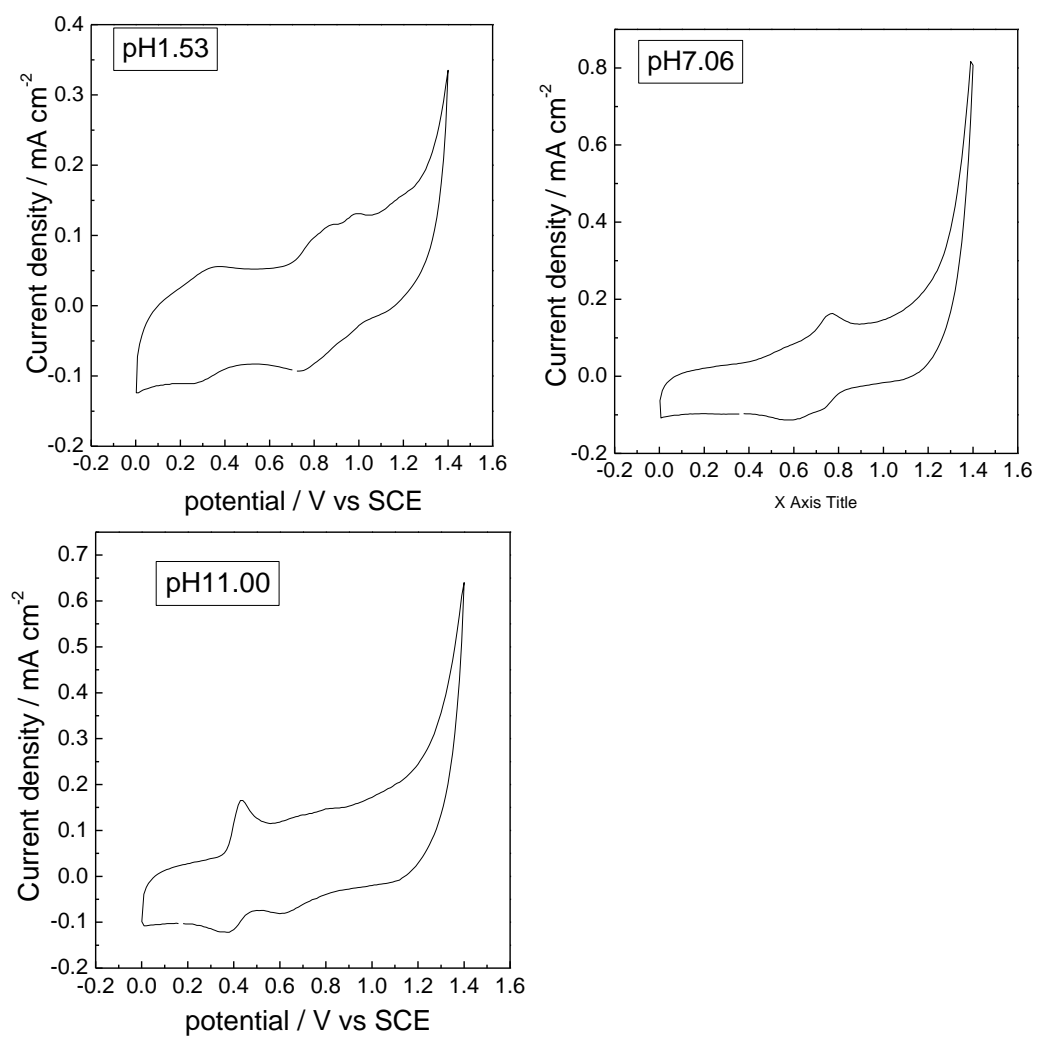


Fig.1 Cyclic voltammogram of  $\text{Ru}_2(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$  at pH 1.5, 7, 11

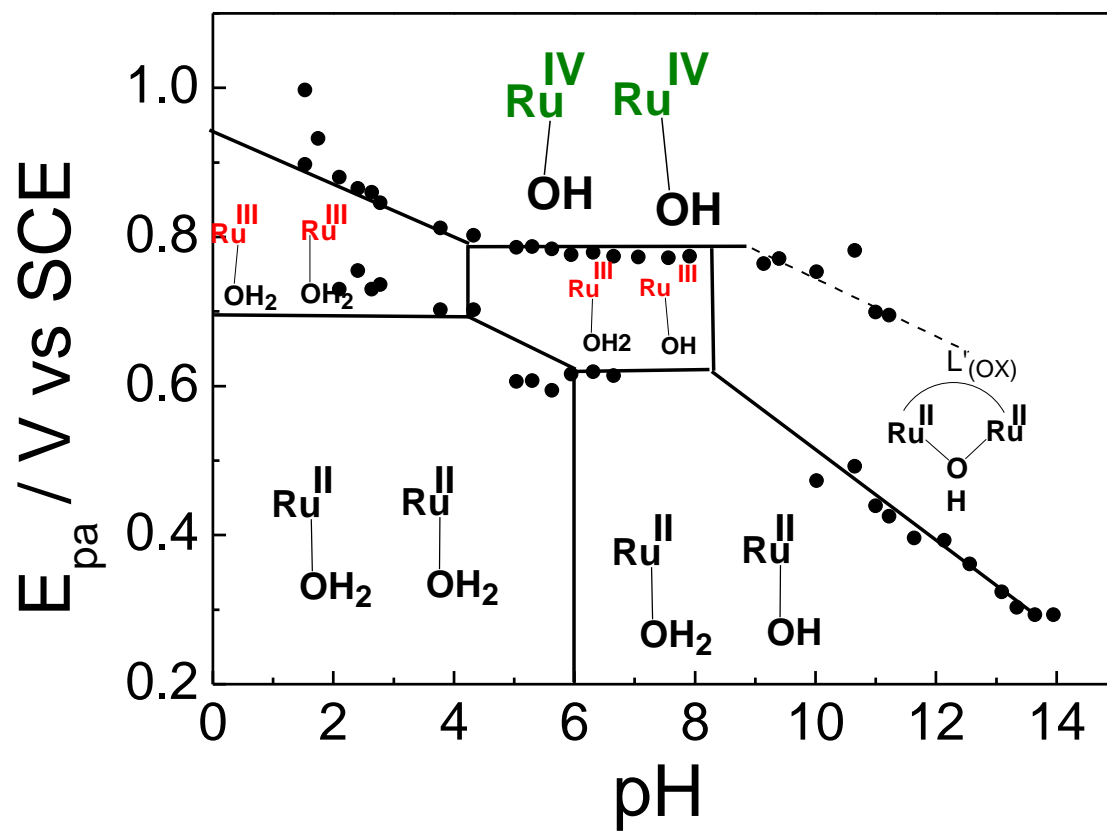


Fig.2 Pourbaix diagram of  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$

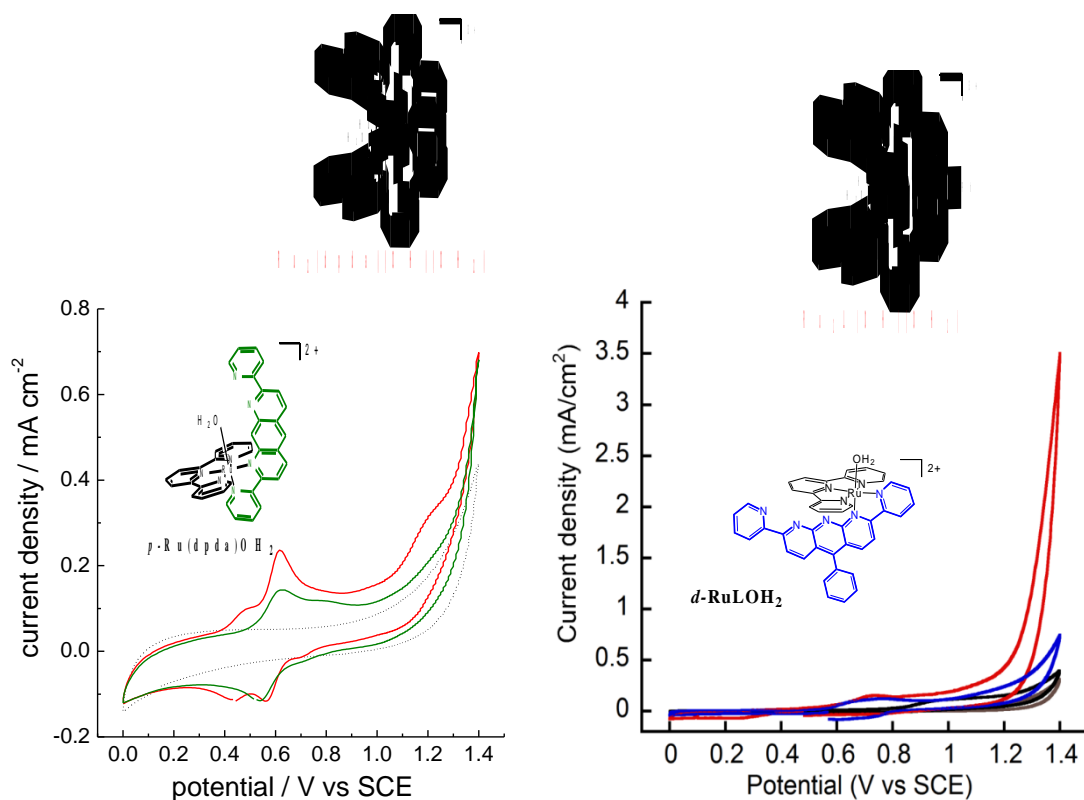


Fig.3 Cyclic voltammogram of (left)  $\text{Ru}_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  and  $\text{p-Ru}(\text{dpda})\text{OH}_2$  in 0.1M PBS pH7. (right)  $\text{Ru}_2\text{L}(\text{OH}_2)(\text{OH})$  and  $\text{d-RuLOH}_2$  o.1M PBS pH6.

Catalytic activity :



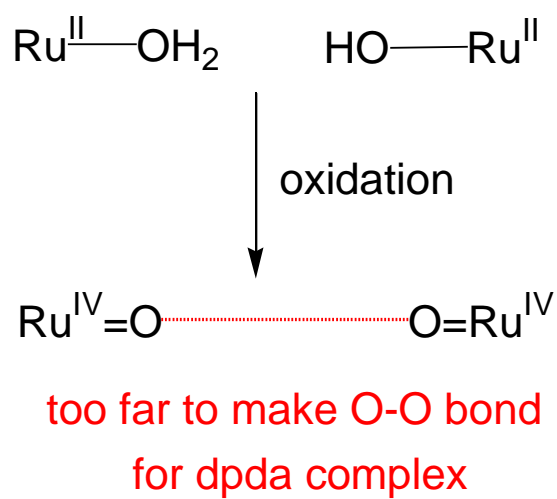
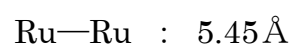
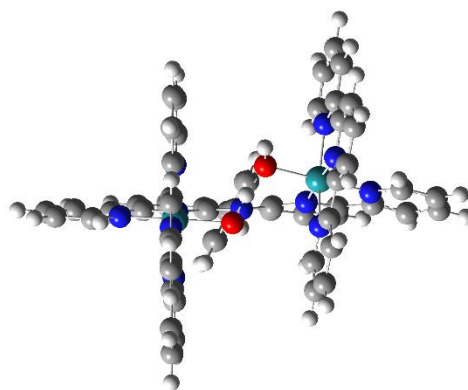
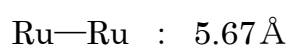
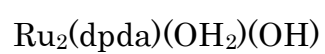
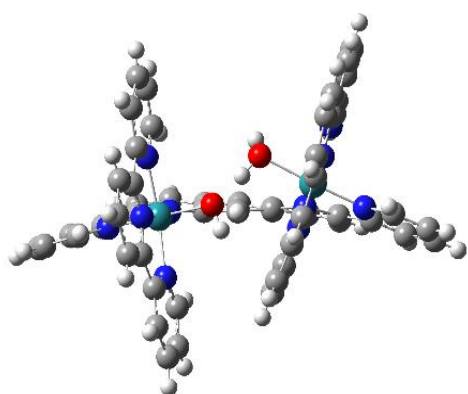


Fig.4 DFT optimized structure of  $\text{Ru}_2(\text{dpda})(\text{OH}_2)(\text{OH})$  and  $\text{Ru}_2\text{L}(\text{OH}_2)(\text{OH})$

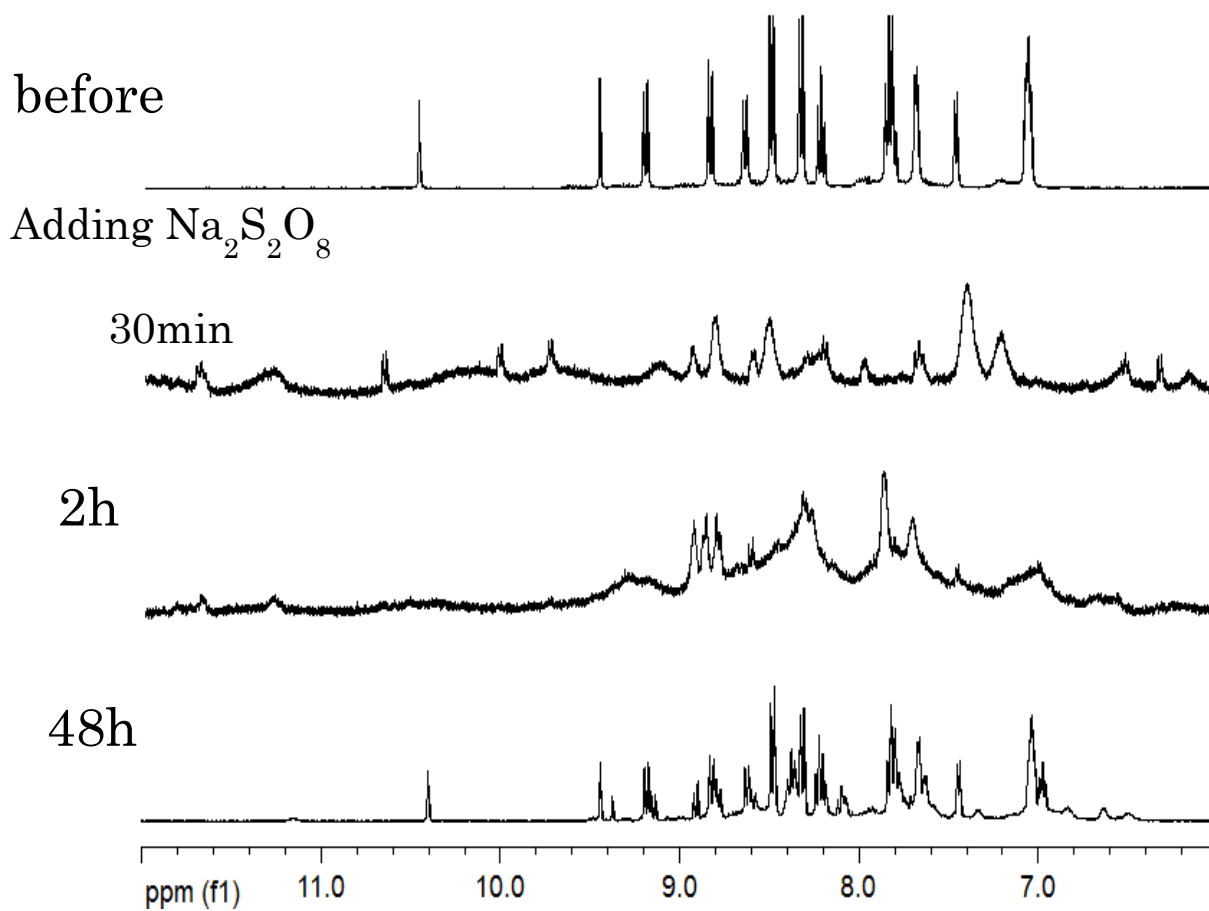


Fig.5  $^1\text{H}$  NMR spectral change due to the reaction of  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (pH3)

Adding  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  48 h

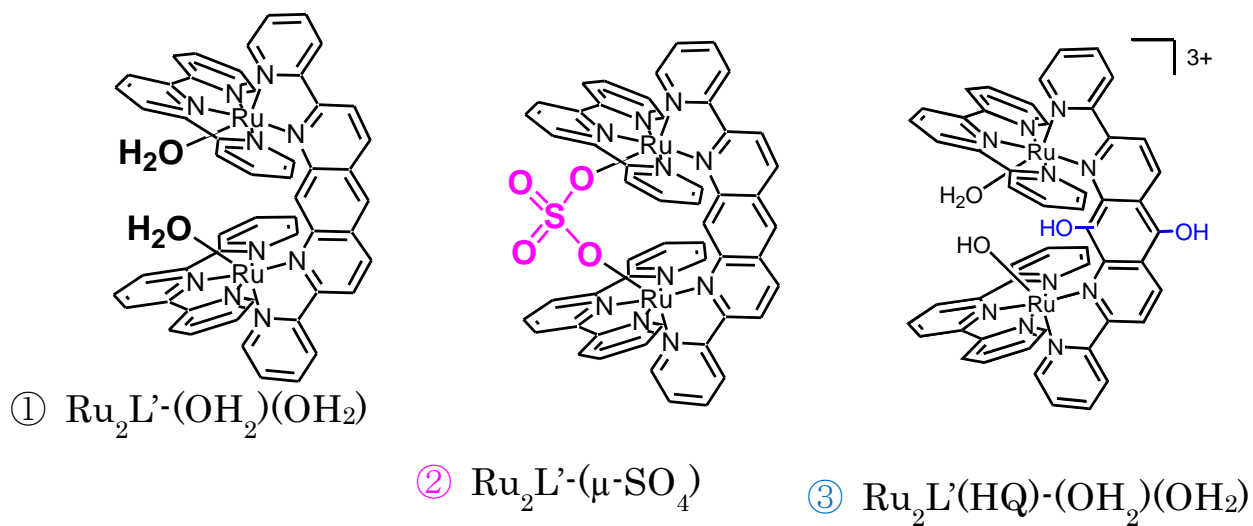
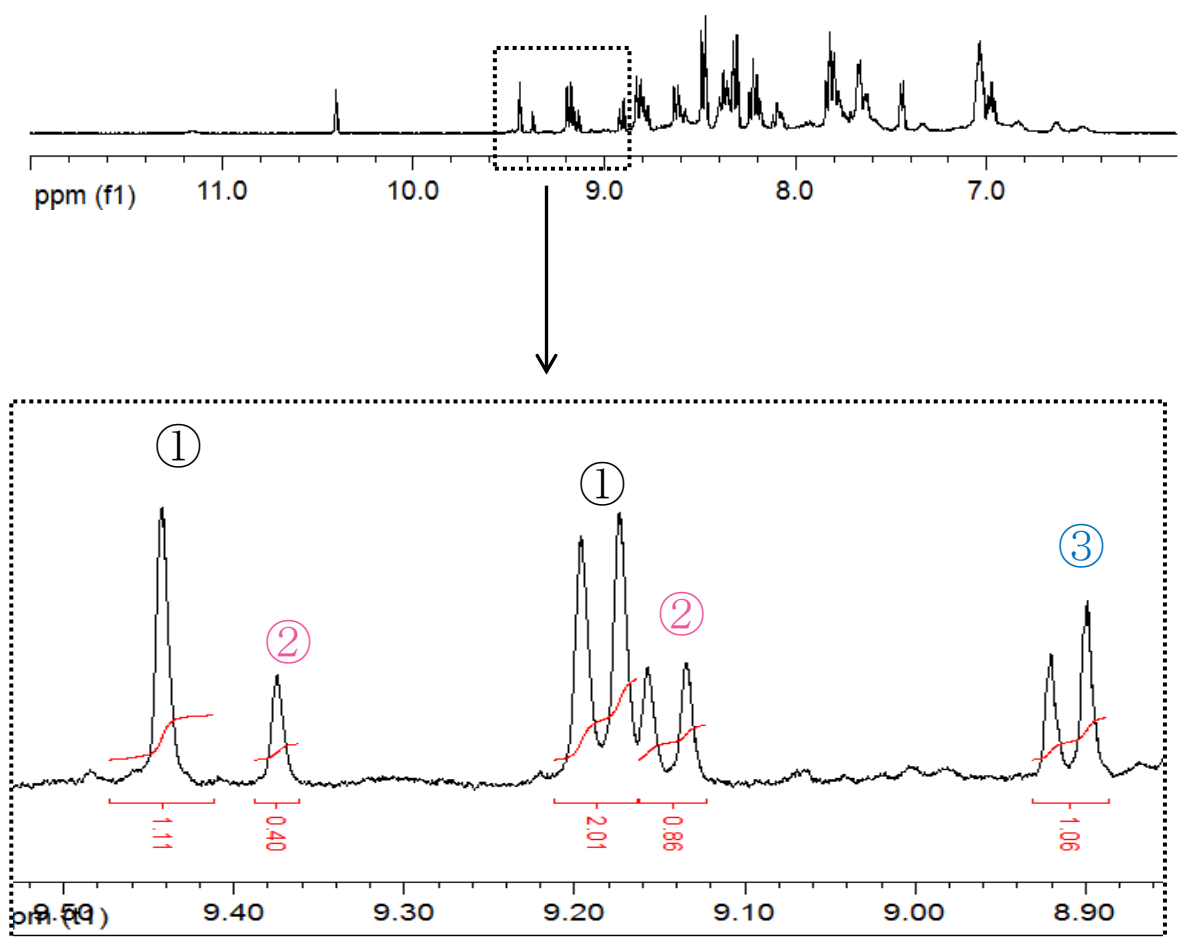


Fig.6 Characterization of Ru complexes

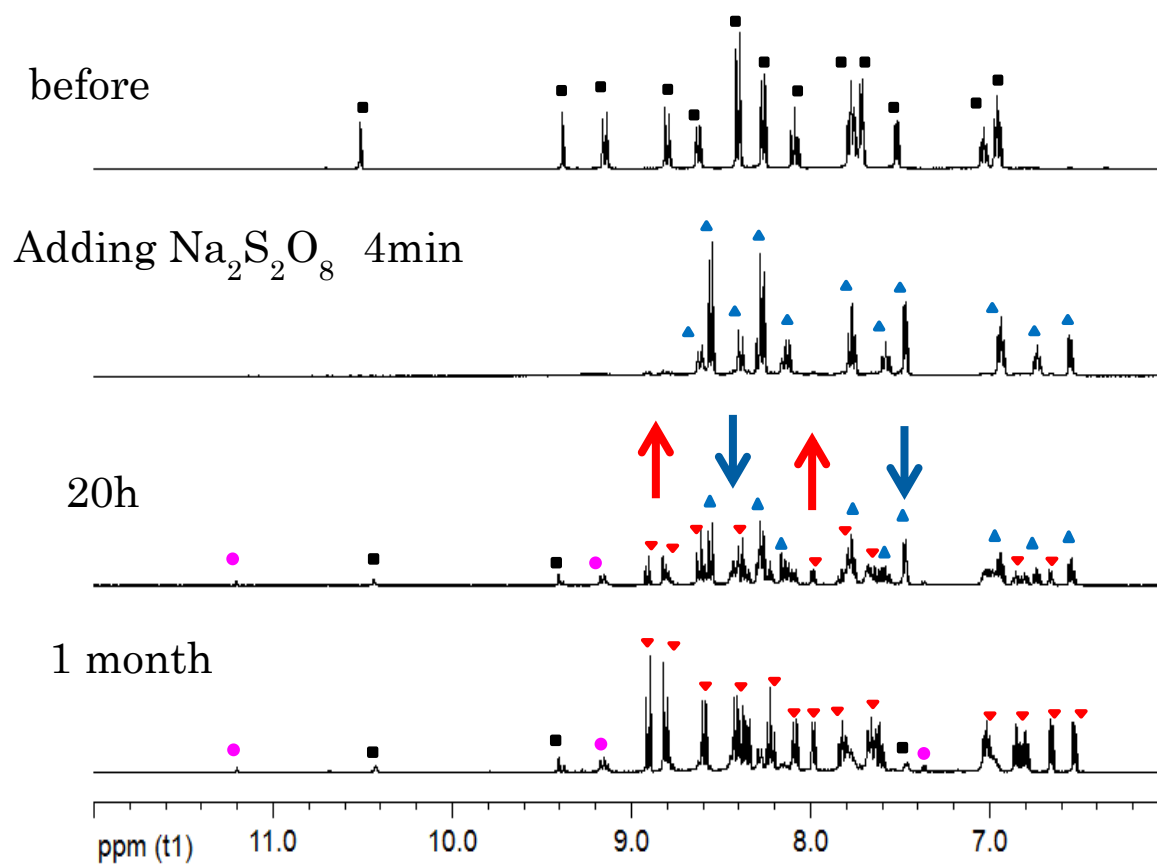


Fig.7  $^1\text{H}$  NMR spectral change due to the reaction of  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{OH}_2)(\text{OH})$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (pH11)



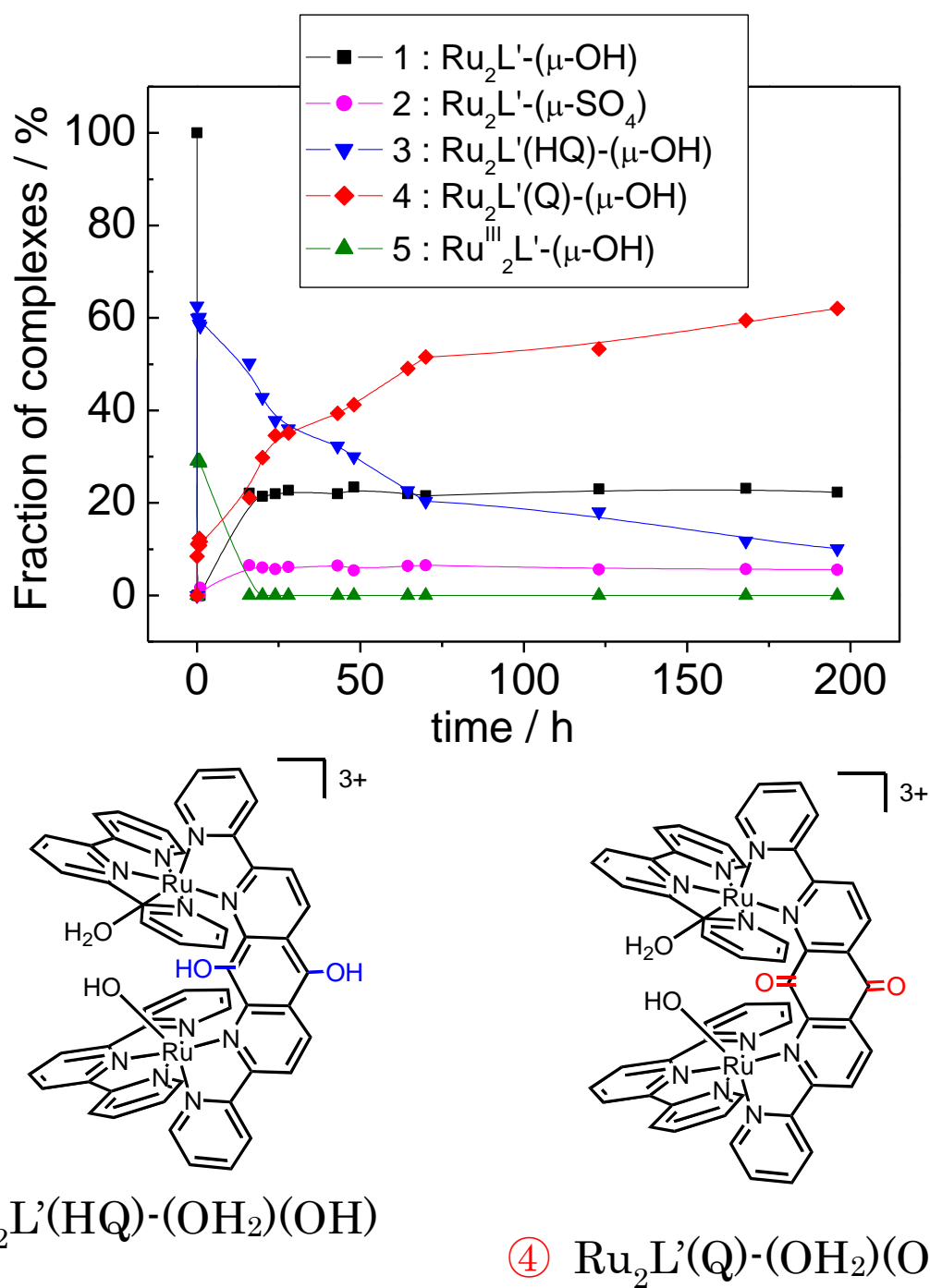
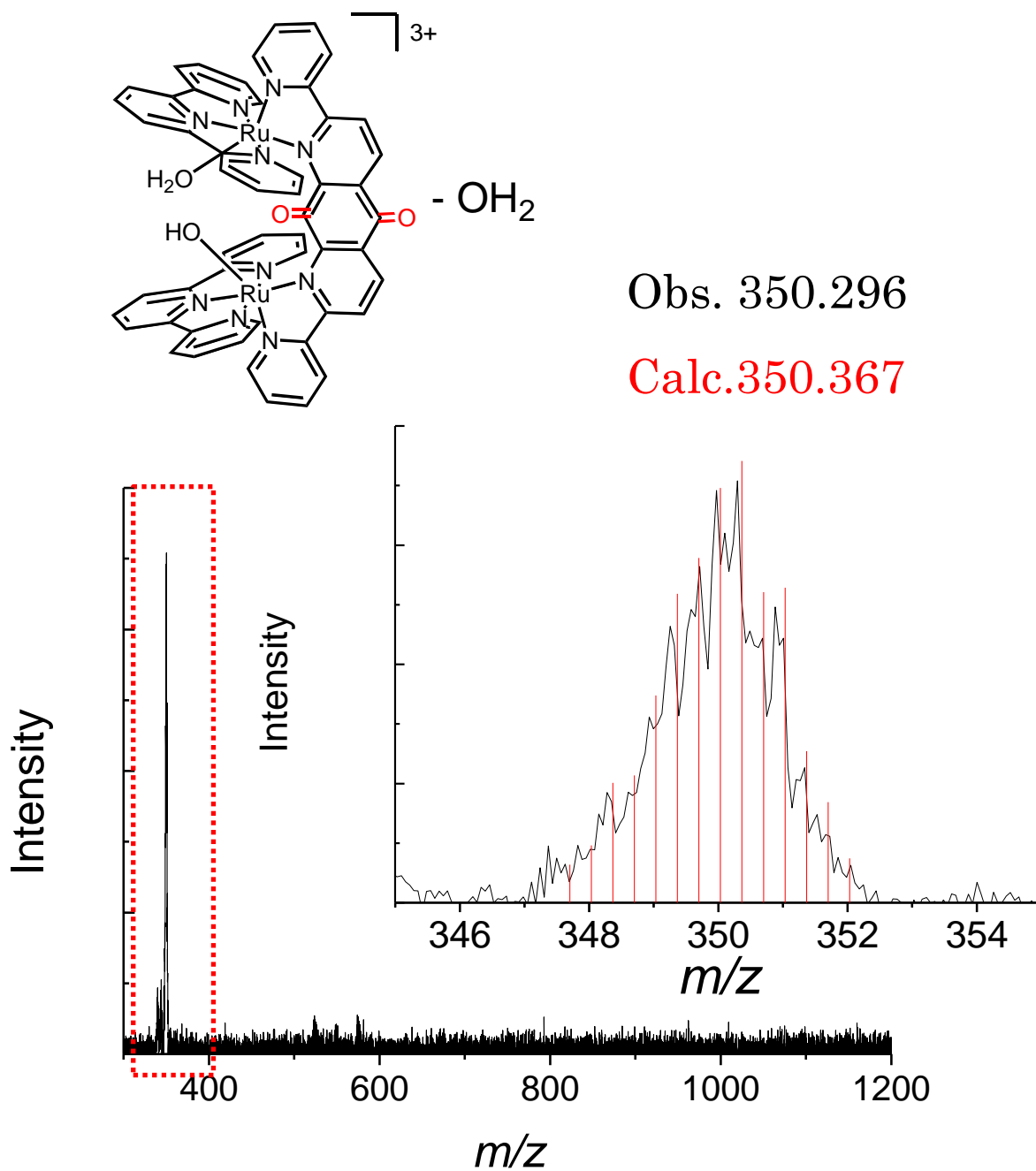
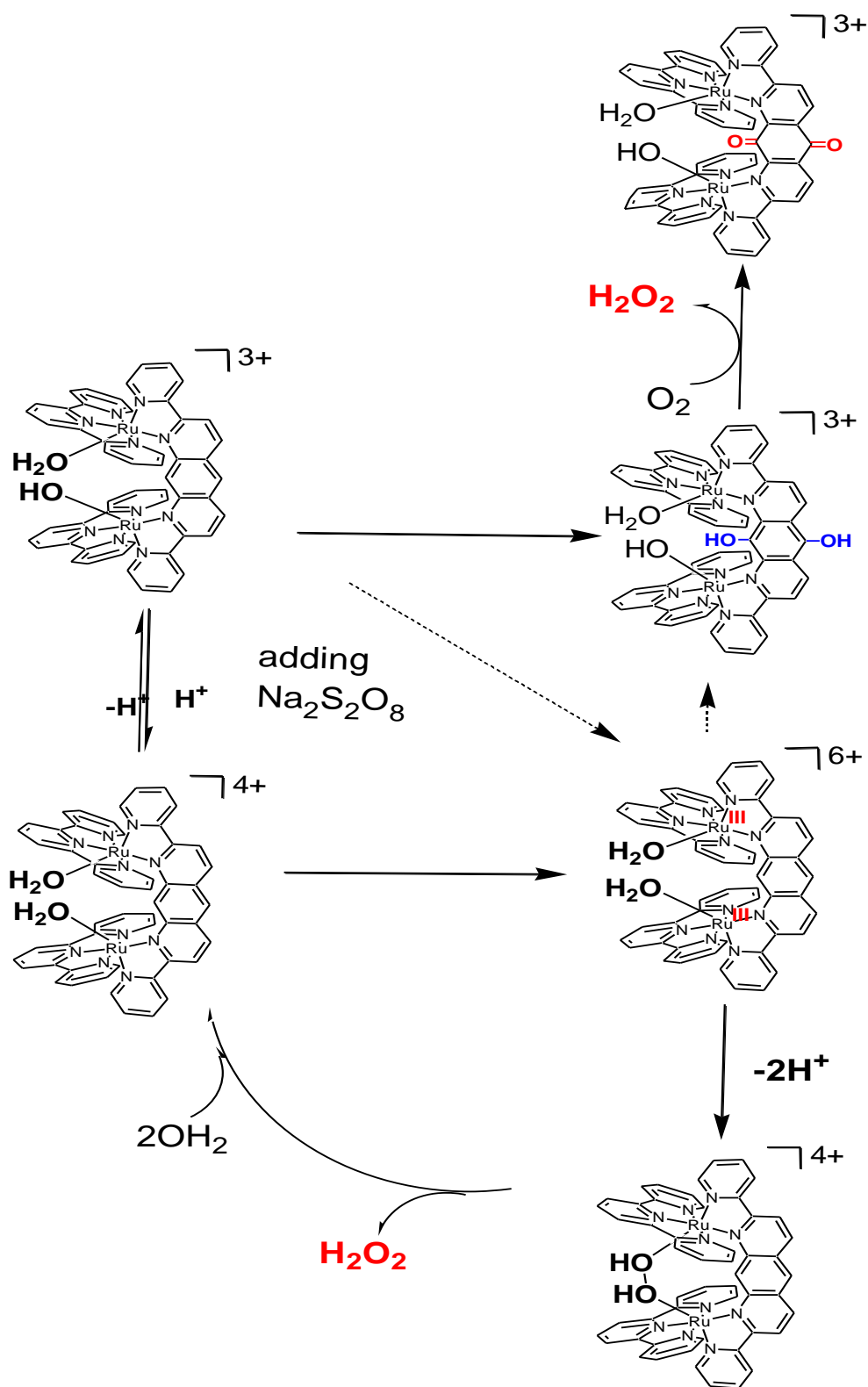


Fig.8 Fraction of Ru complexes in the reaction of  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{OH}_2)(\text{OH})$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (pH11)

Fig.9 ESI MS of  $\text{Ru}_2\text{L}'(\text{Q})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$  in  $\text{H}_2\text{O}$

Scheme1 Reaction of  $\text{Ru}_2\text{L}'$  with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

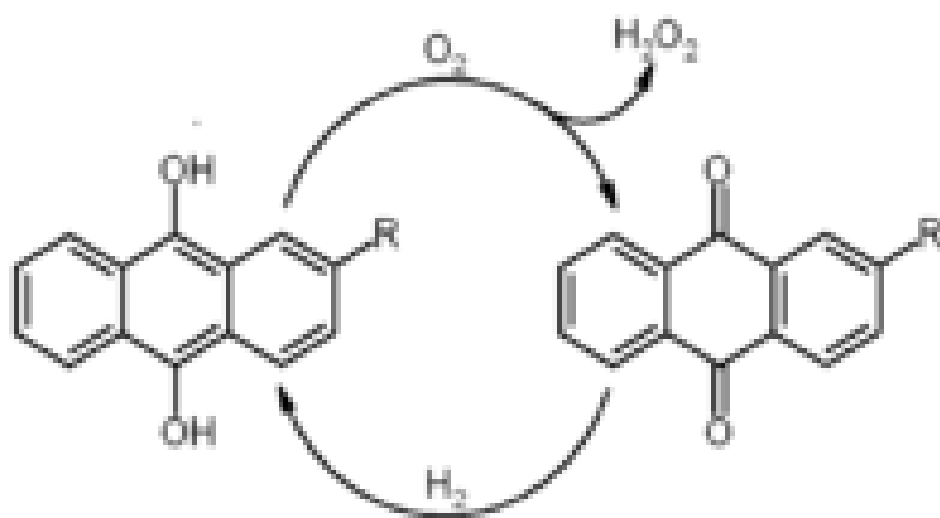


Fig.10 Synthesize  $H_2O_2$  by industrial method