

**Ligand photodissociation in Ru (II)–1, 4, 7-triazacyclononane  
complexes enhances water oxidation and enables electrochemical  
generation of surface active species**

**ملخص البحث :**

على الرغم من أنه قد تم اكتشاف بعض تحولات الليجاند في بعض المتراكبات أثناء أكسدة الماء سواء كيميائياً أو كهربياً، مثل تحلل الليجاند، أو الأكسدة الجزئية، أو التفكك الكامل، إلا أنه لم يتم الكشف عن التفكك الضوئي لليجاند أثناء عملية أكسدة الماء حتى الآن. في هذا البحث، نعرض المثال الأول للتفكك الضوئي للروابط في المتراكب  $[Ru([9]-aneN3)(bpy)(DMSO)]^{2+}$  1، في ظل الظروف التي تُستخدم عادةً لدراسة التحليل الحفزي للمياه، وعلاقتها بنشاط المحفز. حيث وُجد أن التفكك الضوئي المكتشف في المتراكب 1 يُعزز أدائه التحفيزي تجاه أكسدة المياه الكهروكيميائي ويُتيح توليد بعض المواد الأكثر نشاطاً على سطح قطب الأنود. وعلى العكس من ذلك، فإن غياب مثل هذه الظاهرة في المتراكب  $[Ru([9]-aneN3)(pic)(DMSO)]^{2+}$  2، أدى إلى مُحفّز غير فعال تجاه أكسدة الماء. وقد تم استخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتفسير الاختلاف الملحوظ بين المتراكبين 1 و 2 تجاه التفكك الجزئي لليجاند عند تعرضهما للضوء بناءً على حاجز التنشيط بين الحالة المثارة الثلاثية لنقل الشحنة بين الفلز والليجاند ((Triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer ( $^3MLCT$ )) و الحالة الثلاثية التفككية المتمركزة حول المعدن ((Triplet Metal Centered ( $^3MC$ ))، بالإضافة إلى استقرار حالة  $^3MC$ . وقد خُصت الحسابات النظرية إلى أن الانتقال  $^3MLCT-^3MC$  للمركب 2 يتطلب ما يقرب من 1 كيلو كالوري/مول طاقة تنشيط أكثر من تلك المُتطلبة في المتراكب 1 وتكون حالة  $^3MC$  الناتجة أقل استقراراً من حالة  $^3MLCT$ . تشير هذه النتائج إلى إمكانية استغلال التفكك الضوئي للروابط كإستراتيجية جديدة نحو تنشيط المحفز والذي يوفر تقدماً رئيسياً في مجال تحفيز أكسدة الماء.

**Published in: *Catalysis Science & Technology* (2020), 10, 3399-3408.**