

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18433

研究課題名(和文) 金属錯体触媒の異性化反応を鍵とした水の光分解反応系の構築

研究課題名(英文) Photoisomerization of Metal Complexes as a Key Component toward Artificial Water Splitting

研究代表者

平原 将也 (Hirahara, Masanari)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・講師

研究者番号：90609835

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、外部刺激に応答した柔軟な人工光合成反応系の構築を目的として、光および熱により可逆的に異性化する金属錯体触媒を中心とした研究を展開した。初年度および二年目においては、錯体触媒が光および熱異性化を示す構造的要因を明らかにした。三年目においては、金属原子近傍にエトキシ基を有する金属錯体を合成を合成し、光異性化と熱による逆反応を詳細に検討した。さらにこの錯体を触媒として、外部刺激(光・熱)による水の酸化触媒活性制御を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工光合成の実現は社会的に実現すべき喫緊の課題であるが、天然の光合成と人工光合成には大きな隔りがある。特に、天然の光合成に見られるような外部刺激に応答した触媒活性の制御と自律性は超えるべきハードルである。本研究課題では水の分解反応の半反応である水の酸化反応において外部刺激応答性を示す分子触媒の検討を行った。この中で、錯体の外部刺激応答性に関する分子設計指針を確立した。さらに、外部刺激応答性の錯体を用いた水の酸化触媒反応において、刺激にに応答した触媒活性の変化が確認された。この成果は今後の柔軟な反応系を構築する上で重要な指針となりうると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we focused on molecular catalysts that reversibly isomerize by light and heat toward a multi-stimuli-responsive and flexible artificial photosynthesis. In the first year and the second year, the structural factors on photo- and thermal-isomerization were synthetically clarified. In the third year, an asymmetric ruthenium complex bearing ethoxy substituent near metal center was synthesized and fully characterized. The ruthenium complex displayed photoisomerization and thermal-back isomerization reactions. The turnover frequency of water oxidation differed four times between the two isomers. Light irradiation to an aqueous solution of the ruthenium complex resulted in the increase of catalytic activity due to the photoisomerization, while heating of the light-irradiated solution resulted in recovery of the original catalytic activity. We, thus, achieved control of water oxidation catalytic activity by external stimulation.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 水の酸化 光異性化 光化学 ルテニウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを備蓄可能な化学エネルギーへと変換する人工光合成反応、特に水の分解反応において、水の酸化反応は水から電子を取り出す鍵反応である。これまでに触媒的水の酸化反応は精力的に研究されており、数多くの高活性な触媒が見いだされてきた。しかしながらこれら多くの反応は最適化された条件で行われてきた。一方、天然の光合成反応は葉緑体中でのチラコイド膜を反応場として、光量および温度に応答して光合成の諸反応を巧みに制御し、エネルギー変換を行っている。人工光合成反応を光および温度といったパラメータが変動する環境で効率的に駆動させるためには、天然の光合成が有する外部刺激応答性を実装することは必要不可欠である。

代表者はこれまでに、遷移金属錯体を触媒とした水の酸化反応において、均一系および不均一系を問わず研究を展開してきた。この中で、非対称な二座配位子を有するルテニウム錯体水の水の酸化反応において高い触媒活性を示し、かつ光異性化反応により触媒活性が変化することを見出した。また、この光異性化反応をベシクルに展開し、脂質二重膜を反応場とした光異性化反応を報告してきた。本研究課題は、光異性化を示す分子を用いれば、外部刺激に応答した反応系を構築できるのではないかと考え研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では、以下の三点を目的として研究を行った。

- (1) ルテニウムアクア錯体の光および熱異性化に対する構造的要因の解明
- (2) 水の酸化反応におけるルテニウムアクア錯体の触媒活性評価と外部刺激応答性の評価
- (3) 外部刺激応答性錯体触媒を取り込んだベシクルの作製と外部刺激応答した触媒活性の評価

3. 研究の方法

錯体の合成は既報の手法を改良し、二座配位子にエトキシ基を有する錯体を合成した。錯体の光異性化反応は可視光を用いて行い、光異性化反応における各異性体の濃度変化を ¹H NMR により追跡した。光異性化反応の量子収率測定は、単色光を用いた。熱異性化反応は暗所下で行い、異性体の濃度変化を ¹H NMR により追跡した。熱異性化の温度依存性から Eyring plot を作成し、熱力学パラメータを求めた。錯体の酸素発生触媒能は、pH 1 のトリフルオロメタン水溶液中で、硝酸セリウムアンモニウムを触媒として反応を行った。反応により発生した酸素ガスはクラーク式酸素電極又はガスクロマトグラフィーにより定量した。錯体の DFT 計算は Gaussian 16 を用い、LANL2DZ および 6-31G(d) を既定関数として構造最適化を行った。

4. 研究成果

(1) 光および熱異性化を示す錯体の合成

外部刺激に応答する金属錯体触媒群を構築するために、三座および非対称な二座配位子を有する一連のルテニウムアクア錯体を合成した(図1)。この研究において、二座配位子への置換基の導入位置によって光異性化反応の反応量子収率が変化することを見出した。特に、金属原子近傍に置換基を導入した錯体 proximal-2H₂O は、反応量子収率が他の誘導体と比較して2倍程度大きかった。単結晶 X 線構造解析の結果、金属近傍の置換基導入によって三座および二座配位子間で立体反発が生じ、オクタヘドラル配位構造から大きくずれていることが分かった。この結果として配位子場が減少し、金属 配位子励起状態 (³MLCT) から金属中心の励起状態 (³MC) への熱励起が容易となり、光反応量子収率が上昇したと考えられる。

また、金属近傍への置換基の導入によって光異性化反応だけでなく逆方向への熱異性化反応も観測された。錯体 proximal-2H₂O は光異性化によって proximal : distal=75:25 の比率で光定常状態となったが、この溶液を暗所下で加熱すると比率が 85:15 となり、熱異性化による逆反応が観測された。この光および熱異性化反応は繰り返し観測された(図2)。

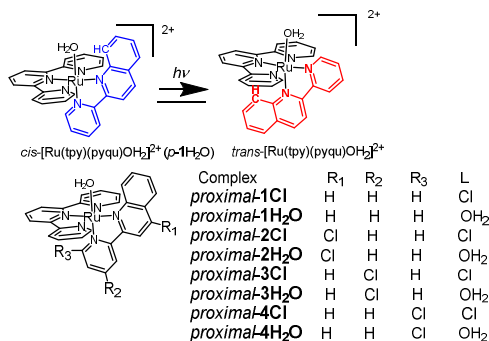


図1. 置換位置の異なるルテニウム錯体

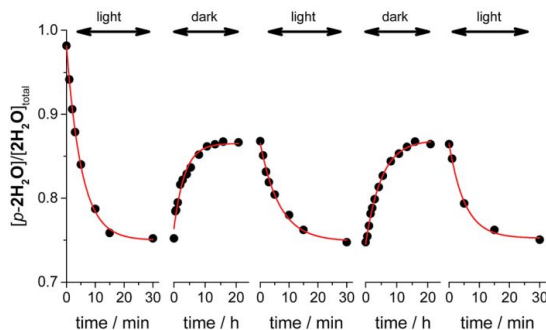


図2. p-2H₂O 光及び熱異性化に伴う濃度変化

(2) 複数の外部刺激に応答する水の酸化触媒

ルテニウム錯体の光および熱異性化に関する構造的な要因が明らかになったので、次のステージでは複数の刺激に応答する分子触媒の構築を目的とした。(1)の研究結果から、金属近傍に置換基を導入すると熱異性化が観測されることが実験的にわかったので、図3のように二座配位子の6'位にエトキシ基を導入した錯体 *proximal-1* を設計した。また、対照的な二座配位子を有する反応系において、エトキシ基を導入すると、水の酸化触媒活性が上昇することから (Yagi et al., Inorg. Chem. 2019)、*proximal-1* についても三座配位子にエトキシ基を導入した。

proximal-1 を 96% 含む水溶液に室温で光照射を行うと、*distal* 体由来のピークの上昇が ^1H NMR により確認された。光定常状態において、*proximal-1* と *distal-1* の比率は 42:58 となった。この混合物を暗所下で加熱すると、熱異性化反応による逆反応が観測され、再び *proximal* 体と *distal* 体の比率は 96:4 となった。この光および熱異性化反応は繰り返し観測された。熱異性化反応の温度依存性の測定から、熱異性化反応は 5 配位中間体を経由した解離的な機構で進行することが示唆された。準安定的な *distal* 体は、*proximal* 体との溶解度の差を利用して、室温における光定常状態において濃縮操作を行うことで単離した。双方の錯体の単結晶 X 線構造解析を行った結果、*distal* 体においてエトキシ基の酸素原子とアクア配位子との間で分子内水素結合が確認された。

酸化剤として過剰量の硝酸セリウム、触媒として *proximal-1* および *distal-1* を用いた反応系で水の酸化反応を行ったところ、双方の錯体ともに酸化剤を添加した直後から酸素ガスの発生が確認された。*proximal-1* と比較して *distal-1* は 4 倍程度の高い触媒回転頻度および触媒回転数を有していた。二つの触媒活性の違いを詳しく調べるために、反応中間体である $\text{Ru}^{\text{V}}=0$ 種の DFT 計算を行ったところ、LUMO の電子雲は *distal* 体では主として金属およびオキソ配位子上に局在しているのに対し、*proximal* 体では電子雲が金属、オキソ配位子および二座配位子上に局在していた。したがって *distal* 体では後続反応である水分子との求核攻撃を経た酸素-酸素結合生成反応が円滑に進行されることが想定される一方、*proximal* 体では $\text{Ru}^{\text{V}}=0$ 種に対する水の求核反応の活性化エネルギーが大きいことが予測され、実験値とのよい一致が見られた。触媒反応の外部刺激応答性を確かめるために、*proximal-1* を含む溶液に光照射を行った後に触媒反応を行ったところ触媒活性が 2.2 倍向上した(図4)。一方、光照射ののちに暗所下で加熱した錯体溶液の触媒活性は *proximal-1* とほぼ変わらなかった。これらの結果から錯体 *proximal-1* は、可視光や熱といった外部刺激に応答して触媒活性を変化させていることが分かった。今後は外部刺激に応答する触媒反応系を均一系から脂質二重膜上へと展開し、葉緑体中のチラコイド膜を機能模倣した、外部刺激に応答する柔軟な物質変換系の構築を目指す。

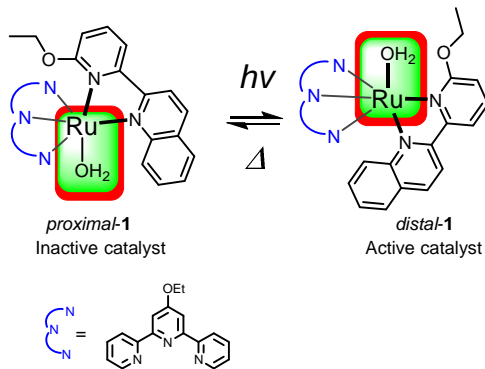


図3. *proximal-1* および *distal-1* の光・熱異性化反応

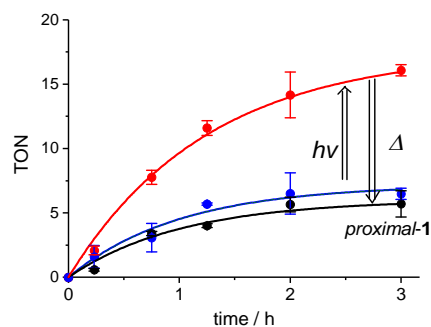


図4. *proximal-1* を触媒とした水の酸化反応における外部刺激応答性

(3) ルテニウム錯体の光配位子置換反応における分子内水素結合の効果

ルテニウム錯体の光異性化に及ぼす構造的要因を研究していく中で、分子内水素結合が反応を支配する重要な因子であることがわかってきた。この結果をもとに、より多く研究例がある光配位子置換反応についても、同様に分子内水素結合が反応を支配する重要な因子となるのではないかと作業仮説を立てた。この仮説を立証するために分子内水素結合をもつルテニウム錯体の光配位子置換反応を評価した。具体的には図 5 にあるようなピラゾール間で分子内水素結合をもつ錯体の反応性評価を行った。塩化物イオンとの光反応量子収率を評価したところ、錯体 **1b** の光反応量子収率は **1a** よりも 5 桁小さく、またよりエネルギーギャップの小さい **1c** よりも二桁小さかった。これはエネルギーギャップ則から予測される結果と大きく異なる。錯体 **1b** の光配位子置換反応は溶媒に対し大きく依存し、プロトン性溶媒中では反応量子収率はプロトンドナー性の強さを示すパラメータ (Kamlet-Taft solvent parameter) とよい相関を示した(図 6)。このことから、錯体の分子内水素結合は光配位子置換反応を制御する新たな因子であることが分かった。この結果は、光線力学療法や抗がん剤への応用が期待される、ルテニウム錯体の光配位子置換反応に対する重要な知見であり、今後の研究が期待できる。

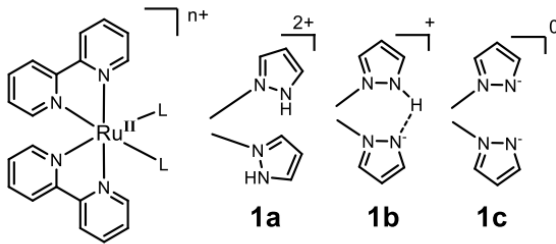


図 5. 分子内水素結合をもつピラゾール錯体

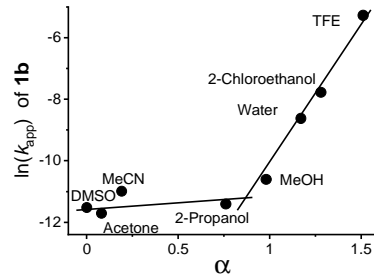


図 6. 錯体 **1b** の光配位子置換反応の溶媒依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Buss Joshua A., Hirahara Masanari, Ueda Yohei, Agapie Theodor	4. 巻 57
2. 論文標題 Molecular Mimics of Heterogeneous Metal Phosphides: Thermochemistry, Hydride-Proton Isomerism, and HER Reactivity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16329 ~ 16333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/anie.201808307	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hirahara Masanari, Goto Hiroki, Yamamoto Rei, Yagi Masayuki, Umemura Yasushi	4. 巻 9
2. 論文標題 Photoisomerization and thermal isomerization of ruthenium aqua complexes with chloro-substituted asymmetric bidentate ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 2002 ~ 2010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA08943D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hirahara Masanari, Nagai Sho, Takahashi Kosuke, Watabe Shunsuke, Sato Taisei, Saito Kenji, Yui Tatsuto, Umemura Yasushi, Yagi Masayuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Mechanistic Insight into Reversible Core Structural Changes of Dinuclear μ -Hydroxoruthenium(II) Complexes with a 2,8-Di-2-pyridyl-1,9,10-anthyridine Backbone Prior to Water Oxidation Catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10235 ~ 10246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b00978	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watabe Shunsuke, Tanahashi Yuki, Hirahara Masanari, Yamazaki Hirosato, Takahashi Kosuke, Mohamed Eman A., Tsubonouchi Yuta, Zahran Zaki N., Saito Kenji, Yui Tatsuto, Yagi Masayuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Critical Hammett Electron-Donating Ability of Substituent Groups for Efficient Water Oxidation Catalysis by Mononuclear Ruthenium Aquo Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12716 ~ 12723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01623	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 後藤寛紀、平原将也、梅村泰史
2. 発表標題 外部刺激応答性を示すルテニウムアクア錯体単分子膜の性質
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平原将也、山本 玲、内田恭平、梅村泰史
2. 発表標題 ピラゾール-ピラゾラト分子内水素結合を有するルテニウム錯体の光配位子置換反応
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平原 将也, 山本 玲, 内田 恭平, 梅村 泰史
2. 発表標題 分子内水素結合を有するルテニウムピラゾール錯体の光化学的合成
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masanari Hirahara
2. 発表標題 Photoresponsive Water Oxidation Catalyst: Visible-light-induced morphological changes of vesicles and LB films
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平原将也、内田恭平、山本玲、梅村泰史
2. 発表標題 New Photochemical Synthesis of Ruthenium Complexes with Intramolecular Hydrogen Bonding via Successive Photosubstitution Reactions
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考