

平成29年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書  
〔追跡評価用〕

平成29年 4月19日現在

研究代表者 氏名	田中 晃二	所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)	分子科学研究所・生命錯体分子科学研 究領域・教授
研究課題名	金属錯体触媒による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換反応の開発		
課題番号	20002005	研究期間	平成20年度～平成23年度
研究組織 (研究期間終了時)	研究代表者 田中 晃二 (分子科学研究所・生命錯体分子科学研究領域・教授)		

【補助金交付額】(研究期間全体)(直接経費): 129,500千円

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか  
 特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

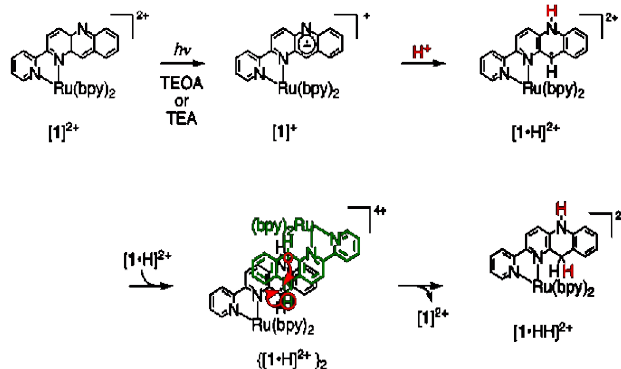
(1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

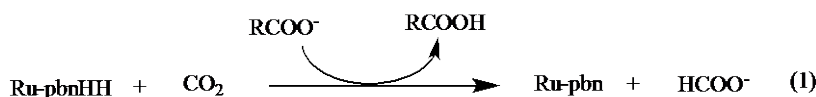
化学結合の形成・開裂を伴う化学エネルギー変換には分子間で複数個の電子の授受が必要である。一方、電子移動は1電子過程であり、特に、有機物への電子移動はラジカル性の不安定中間体を形成し易く選択的分子変換の障害となっている。従って、生体系の補酵素 NAD/NADH 同様に再生可能 2 電子酸化還元剤の創成は、不安定中間体を經由しない光、電気エネルギーから化学エネルギーへの高効率変換に大きな貢献をもたらすことが期待できる。

NAD モデル錯体としての Ru-pbn 錯体(右スキーム参照)は (i) 可視光照射による pbn<sup>-</sup> アニオンラジカル生成、(ii) pbn<sup>-</sup> 窒素原子へのプロトン化による pbnH<sup>-</sup> 中性ラジカル生成、(iii) Ru-pbnH<sup>-</sup> 配位子の分子間 ππ 付加体形成、(iv) 付加体の不均化反応による NADH モデルの Ru-pbnHH と NAD モデルの Ru-pbn の再生のみが選択的に起こる (光量子収率 20%)。

Ru-pbn の 1 光子励起で得られる 2 電子還元体 Ru-pbnHH の 2 電子供与性 (H<sup>-</sup> ドナー) は小さいが、塩基存在下では Ru-pbnHH の N-H プロトン解離と、CO<sub>2</sub> への H<sup>-</sup> への供与が協奏的に起こり HCOO<sup>-</sup> と Ru-pbn を再生した (1 式)。

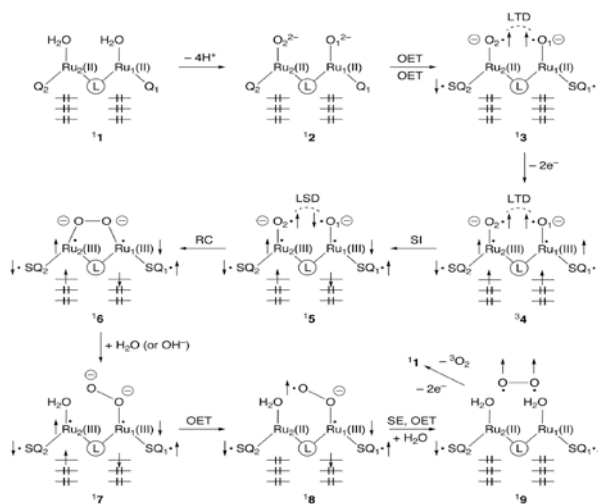
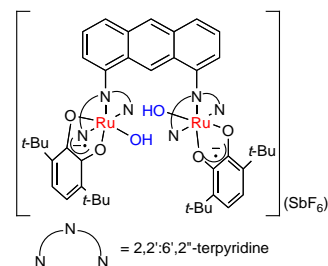


Ru-pbn 錯体の光 2 電子還元反応



Ru-pbnHH 錯体に適当な配位子 (L) を導入した Ru-pbnHH(L) 錯体はさらに 1 電子還元を受けて水中でも CO<sub>2</sub> へのヒドリド移動を起こし、触媒的に HCOO<sup>-</sup> を生成した。この成果により水を水素源とする触媒的な還元反応への展開が期待できる。

Ru-キノン錯体の Ru の 3d(t<sub>2g</sub>) 軌道と配位子の π\* 軌道のエネルギーレベルが接近しており、charge distribution と呼ばれる強い dπ-pπ 相互作用を示す。アクア-Ru<sup>II</sup>-キノン錯体ではアクアプロトンの解離で生じる負電荷で、より広い pπ-dπ-pπ の共鳴系となりオキシルアニオンラジカル-Ru<sup>II</sup>-セミキノン錯体を与える。アントラセンで架橋したビス (アクア Ru(II) キノン) は Tanaka catalyst と名付けられ(右図)、容易に4つのプロトンが解離してビス (オキシルアニオンラジカル Ru(II) セミキノン) 錯体を生成する。近接した二つのオキシルラジカルスピンは3重項 (Hund 則) であるが、反磁性の Ru(II) が常磁性の Ru(III) に酸化されると、重原子効果でオキシルラジカルスピン反転 (LSD) が起こり、二つのオキシルアニオンラジカルスピンは1重項となり酸素-酸素結合が生成する。上記の成果により、水の4電子酸化反応は金属-オキシルラジカルのカップリング反応を經由する機構提案が主流となった。



2 核アクア Ru キノンによる水の酸化反応

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか (続き)

(2)論文発表、国際会議等への招待講演における発表など(研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。)

- 1) Steric effects for proton, hydrogen-atom, and hydride transfer reactions with geometric isomers of NADH-model ruthenium complexes, B. Cohen, D. Polyansky, P. Achord, D. Cabelli, J. Muckerman, K. Tanaka, R. Thummel, R. Zong, E. Fujita, *Faraday Discuss.*, **155**, 129 – 144 (2012).
- 2) Catalytic Four-Electron Oxidation of Water via Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of Bis(ruthenium-bipyridine) Complex, T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **18**, 2374-2381 (2012).
- 3) Photo- and Electrochemical Redox Behavior of Ru(II) Complexes having Cyclometalated 3-Phenylbenzo[b][1,6]naphthyridine (phbn) Ligand, S. K. Padhi, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **51**, 5386-5392 (2012).
- 4) Drastic Difference in the Photo-Driven Hydrogenation Reactions of Ruthenium Complexes Containing NAD Model Ligands, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **48**, 1796 – 1798 (2012).
- 5) Comparative Study of C<sup>+</sup>N and N<sup>+</sup>C type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD<sup>+</sup>/NADH Function, S. Padhi, R. Fukuda, M. Ehara, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **51**, 8091-8102 (2012).
- 6) Photoisomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts, S. Padhi, R. Fukuda, M. Ehara, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **51**, 5386-5392 (2012).
- 7) An Organic Hydride Transfer Reaction of a Ruthenium NAD Model Complex Leading to Carbon Dioxide Reduction, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 9792-9795 (2012).
- 8) Mechanistic approaches to Molecular Catalysts for Water Oxidation, Takashi Kikuchi, Koji Tanaka, *J. Inorg. Chem.*, **607** – 618 (2014).
- 9) Approach to multi-electron reduction beyond two-electron reduction of CO<sub>2</sub>, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2240** – 2250 (2014).
- 10) Reactivity of a *fac*-ReCl(a-diimine)(CO)<sub>3</sub> complex with an NAD<sup>+</sup> model ligand toward CO<sub>2</sub> reduction, Yasuo Matsubara, Sean E. Hightower, Jinzhu Chen, David C. Grills, Dmitry E. Polyansky, James T. Muckerman, Koji Tanaka and Etsuko Fujita, *Chem. Commun.*, **50**, 728-730 (2014)
- 11) Selective Generation of Formamides through Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds, Katsuaki Kobayashi, Takashi Kikuchi, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11813-11817 (2014).
- 12) Water Oxidation Chemistry of a Synthetic Dinuclear Ruthenium Complex Containing Redox-Active Quinone Ligands, H. Isobe, K. Tanaka, JR. Shen, K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, **53**, 3973-3984 (2014).
- 13) [Ru<sup>V</sup>(NCN-Me)(bpy)(=O)]<sup>3+</sup> Mediates Efficient C-H bond Oxidation from NADH Analogs in Aqueous Media rather than Water Oxidation, Jolly Patel, Karunamay Majee, Ejaz Ahma Comining, Dot Below, Koji Tanaka, Sumanta Kumar Padhi, *Dalton Trans.*, **44**, 920-923 (2015) .
- 14) Proton Induced Generation of Remote N-Heterocyclic Carbene–Ru Complexes, Takashi Fukushima, Ryoichi Fukuda, Katsuaki Kobayashi, Giovanni F. Caramori, Gernot Frenking, Masahiro Ehara, Koji Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **21**, 106-110 (2015).
- 15) Reactivity of CO<sub>2</sub> Activated on Transition Metals and Sulfur Ligands, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, *Inorg. Chem.*, **54**, 5085-5095 (2015).
- 16) Remarkable accelerating and decelerating effects of the bases on CO<sub>2</sub> reduction using a ruthenium NADH model complex, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Koji Tanaka, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **313**, 163-167 (2015).
- 17) Photochemical properties and reactivity of Ru compound containing NAD/NADH functionalized 1,10-phenanthroline ligand, Katsuaki Kobayashi, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, *Inorg. Chem.*, **55**, 2076-2084 (2016).
- 18) Photochemical Reduction of Low Concentrations of CO<sub>2</sub> in a Porous Coordination Polymer with a Ruthenium(II)-CO Complex, Takashi Kajiwara, Machiko Fujii, Masahiko Tsujimo, Katsuaki Kobayashi, Masakazu Higuchi, Koji Tanaka, Susumu Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **55**, 2697-2700 (2016).
- 19) Visible light-driven water oxidation using a covalently-linked molecular catalyst-sensitizer dyad assembled on a TiO<sub>2</sub> electrode, Masanori Yamamoto, Lei Wang, Fusheng Li, Takashi Fukushima, Koji Tanaka, Lichen Sun, Hiroshi Imahori, *Chem. Sci.*, **7**, 1430-1439 (2016).
- 20) Artificial Molecular Photosynthetic Systems: Toward Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation, Masanori Yamamoto, Koji Tanaka, *ChemPlusChem.*, **81**, 1028-1044 (2016)
- 21) Asymmetric Dimerization of Aniline-Ruthenium-Dioxolene Complex driven by stepwise PCET, T. Kikuchi, K. Kobayashi, K. Tsuge, S. Kitagawa, K. Tanaka *Dalton Trans.*, **45**, 14030 – 14034 (2016).
- 22) Novel Synthesis of a Four-Electron-Reduced Ruthenium(II) NADH-Type Complex under Water-Gas-Shift Reaction Conditions, H. Ohtsu, S. Fujii, K. Tsuge, and K. Tanaka, *Dalton Trans.*, **45**, 16130-16133 (2016).
- 23) Four electron reduction of new Ru-dicarbonyl complex having two NAD model ligands through decarboxylation in water, T. Fukushima, D. Ghosh, K. Kobayashi, H. Ohtsu, S. Kitagawa, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **55**, 11613–11616 (2016).
- 24) Base assisted C-C coupling between carbonyl and polypyridyl ligands in Ru-NADH type carbonyl complex, D. Ghosh, T. Fukushima, K. Kobayashi, S. Sen, S. Kitagawa, T. kato and K. Tanak, *Dalton Trans.*, **46**, 4373 – 4381 (2017).

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

期間：平成24年度～平成28年度

NEDO:人工光合成化学プロセス技術組合

研究課題：二酸化炭素原料化基幹化学品製品化製造プロセス技術開発

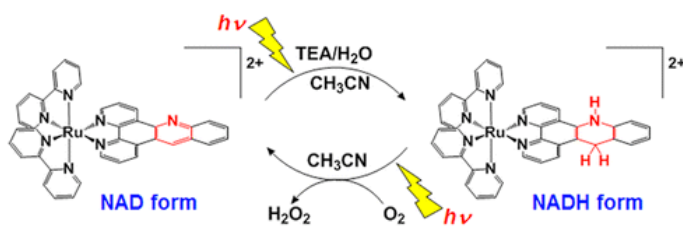
研究内容：光半導体表面への分子触媒の固定による水の光分解に関する研究

光半導体による水の分解反応の改善を目指して、水の4電子酸化反応に対して触媒活性を示す一連のアクア Ru 錯体に炭素鎖を導入し、複合酸化物の光半導体表面に共有結合で錯体分子を固定し、錯体分子触媒修飾光半導体の合成を行った。光半導体の価電子帯電位の精密な調整が難しいことから、水の4電子酸化に対して機能する Ru 錯体の酸化電位より正側の電位を有する既知の光半導体を用いて水の光酸化反応を行った。しかしながら、実用レベルでの水の光分解反応で要求される分子触媒の光安定化には至らなかった。分子触媒と光半導体の組み合わせによる水の光分解反応には錯体触媒の光励起種の安定化が前提であり、その問題の解決には錯体触媒が機能する電位と光半導体の価電子帯の電位の精密な制御が必要不可欠であるとの認識を得た。

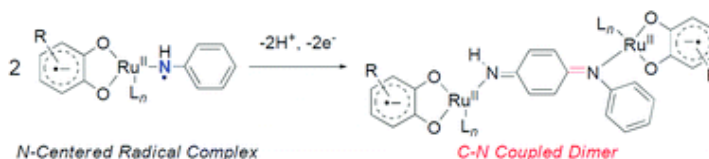
(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

pbn 配位子を有する Ru-pbn 錯体では、1光子励起で2電子還元反応が進行し、Ru-pbnHH を与え、Ru-pbnHH を塩基で処理することでヒドリド供与剤として機能し、二酸化炭素をギ酸に還元した。また、Ru-pbnHH 錯体に適当な第3配位子を導入することで、Ru-pbnHH 錯体の1電子還元体による二酸化炭素還元により触媒的なギ酸生成に成功した。一方、pbn と類似の構造を有する 1,10-フェナントロリン型の配位子 bpp (benzo[b]pyrido[3,2-f]-

[1,7]-phenanthroline) を有する Ru-bpp 錯体も光2電子還元反応を受ける Ru-bppHH 錯体を与えるが、Ru-bppHH は H 供与能がなく、CO<sub>2</sub> の還元能は示さず、酸素分子の2電子還元により H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を与えた。この結果は NAD、NADH モデルによる2電子の酸化還元剤の開発には、含窒素芳香環配位子の窒素原子の位置が極めて重要であることを示した。



2級アミンを持つ Ru-ジオキソレンはアミノ基のプロトン解離でアミノラジカル錯体が生成する。ピリジン Ru ジオキソレン錯体でも最初のプロトン解離でピリジノラジカル Ru セミキノン錯体が生成する。生成したピリジノラジカル配位子を塩基処理で、再度プロトン解離に共役した酸化反応を行うと (PCET)、前例のない分子間での非



対称 C-N カップリング生成物のみが選択的に形成した。反応中間体としては、2段階のピリジン配位子からのプロトン解離に共役させたセミキノン配位子の酸化反応でナイトレン Ru-N: が生成し、分子間でピリジン環の4位の C-H 結合に挿入が起こり、C-N 結合が生成したことで非対称カップリング生成物は説明される。

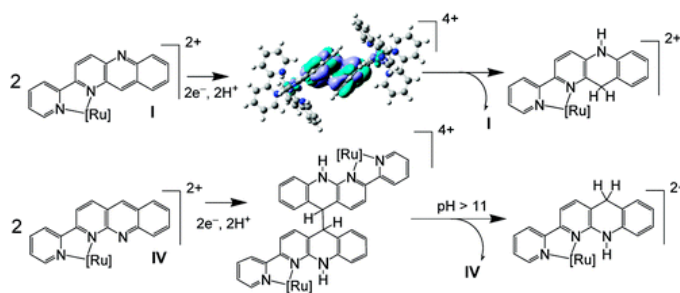
## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

## (1) 学界への貢献の状況 (学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等)

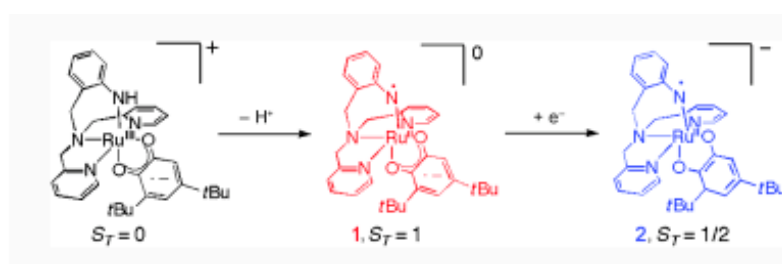
高原子価金属オキソ錯体を触媒とする水の酸化反応では、光エネルギー利用の観点から大きな注目を浴びて数多くの研究が報告されている。特に、 $[(H_2O)Ru^{II}(bpy)(trpy)]^{2+}$  (bpy=ジピリジル; trpy = ターピリジル)ではPCET (proton coupled electron transfer)で容易に相当する $[O=Ru^{IV}(bpy)(trpy)]^{2+}$ に酸化されることから、 $Ge^{IV}$ 等の強力な犠牲酸化剤を用いて水の酸化反応が報告されていた。 $O_2$ 発生の前駆体として酸素-酸素結合生成は $Ru^{IV}=O$ あるいは $Ru^V=O$ への水の求核付加で $Ru-O-O$ 結合が生成すると解釈されていた。我々が $Ru-O\cdot$ が安定に存在すること、並びに強力な犠牲酸化剤を使用することなく電気化学的に水の4電子酸化反応が進行することを示した結果、合理的な反応経路としてRu-オキシルラジカルのカップリング反応での酸素-酸素結合が起こることから、強力な犠牲酸化剤を使用することなく、分子触媒による電気化学的水の4電子酸化反応の先駆けとなった。また、2核(アクア Ru キノン)錯体は、犠牲試薬を用いることなく、高い酸素発生ターンオーバー数(38000)を示したことからTanaka catalystとして、国際的に認識されている。

化学結合の生成、開裂には分子間で2電子の授受が必要であるのに対して、分子間電子移動は1電子過程である。一方、補酵素NAD/NADHの2電子酸化還元対と同様に光あるいは電気化学的に可逆的に2電子酸化還元を受け分子の報告例がなかった。我々は配位子の光および電気化学的1電子還元で生成するラジカル中間体が、構造的に分子間で炭素-炭素ラジカルカップリング反応が不可能な分子設計でRu-pbn錯体を合成した。その結果、光励起で生成する配位子の1電子還元体は分子間 $\sigma$ 結合ではなく、 $\pi\pi$ 付加体による2量体を形成し、その不均化反応で初めての光誘起2電子還元反応による炭素-水素結合生成に成功した(右図上式)。



Ru-pbn錯体発表後、pbn配位子の窒素の位置のみを変えた誘導体が報告された(右図下式)。我々の予想通り、同錯体の光励起に引き続いた配位子の1電子還元体生成では窒素のトランス位でラジカル濃度が上昇し、選択的に分子間ラジカルカップリングで炭素-炭素 $\sigma$ 結合生成による2量体形成が報告された。強アルカリ状態では2量体の炭素-炭素結合が不均等開裂し、2電子還元体と酸化体に不均化するのを明らかにされているが、通常的光還元反応条件では2電子還元体ではなく2量体のみが生成しており、強アルカリ状態でのヒドリド供与に基づく2電子還元能は不明である。

水素引き抜き反応等に大きな反応性を有するアミノラジカルは通常不安定な中間体として存在するが、金属との相互作用を介して、アミノラジカルの熱的不安定性を克服することができれば、将来、有用な酸化剤になることが期待されている。しかしながら、これまでに同定されたアミノラジカルは立体的に保護されて



おり、基質との接近が困難となっている。Ru-ジオキソレン錯体にアミノ基を導入し、アミノ基からの脱プロトンと共役したジオキソレンへの電子移動(PCET)では、3重項の電子状態を持ち、かつ安定なアニリノラジカルRu-セミキノンが単離可能となる。電気化学的にセミキノン部位をカテコールに還元することで、窒素上に不対電子の大部分が局在していることをEPR、共鳴ラマンによって証明した。また、強い $p\pi-d\pi$ 相互作用を持つアミン錯体では、アミノ基の脱プロトンに共役した電子移動で、Ru-Nの電子状態を有する安定アニリノラジカルが生成することは、理論計算からも支持されている。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況 (続き)

(2) 論文引用状況 (上位10報程度を記述してください。)

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Water Oxidation by a ruthenium complex with noninnocent quinone ligands: Possible formation of an O-O bond at a low oxidation state of the metal, J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>47</b> , 1787-1802 (2008).	Ru-アクアの脱プロトンによる酸塩基平衡でのオキシルラジカル生成の証明、と後者の酸化的活性に基づくオキシルラジカルカップリング反応での酸素-酸素結合生成を経由する酸素発生	143
2	Mechanism of hydride donor generation using a Ru(II) complex containing an NAD <sup>+</sup> model ligand: Pulse and steady-state radiolysis studies, D. E. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, T. Fukushima, K. Tanaka, E. Fujita, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>47</b> , 3958-3968 (2008).	Ru-NAD モデルの配位子の光励起 1 電子還元によるアニオンラジカル生成、その窒素原子のプロトン化で中性ラジカル形成、分子間不均化反応を経る、2 電子還元体 Ru-NADH 型と Ru-NAD モデルの再生	49
3	Synthesis and electrochemical reduction of a ruthenium complex bearing an N,N-bis[(benzo[g][1,5]naphthyridin-2-yl)methyl]propane-2-amine ligand as an NAD <sup>+</sup> /NADH-type redox site, M. Kimura, K. Tanaka, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , <b>47</b> , 9768-9771 (2008).	補酵素 NAD/NADH の酸化還元対と同様に、可逆的な 2 電子酸化還元機能を有する Ru-NAD 及び Ru-NADH モデル錯体合成。	12
4	Photochemical stereospecific hydrogenation of a Ru complex with an NAD <sup>+</sup> /NADH-type ligand, T. Fukushima, E. Fujita, J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>48</b> , 11510-11512 (2009).	不斉炭素を有しない Ru-NAD モデル錯体の光化学的 2 電子還元反応の反応中間体の $\pi$ - $\pi$ 付加体への立体特異的なプロトン付加により不斉炭素-水素結合が生成する	30
5	Characterization of redox states of [Ru(OH <sub>2</sub> )(Q)-(tpy)] <sup>2+</sup> (Q = 3,5-di- <i>tert</i> -butyl-1,2-benzoquinone, tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) and related species through experimental and theoretical studies, M. K. Tsai, J. Rochford, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, J. T. Muckerman, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>48</b> , 11510-11512 (2009)	アクア Ru キノン錯体から 2 段階のプロトン解離でオキシルラジカル錯体が生成するための必要条件を明らかにした。	49
6	Metal-catalyzed reversible conversion between chemical and electrical energy designed towards a sustainable society, K. Tanaka, <i>Chem. Rec.</i> , <b>9</b> , 169-186 (2009)	二酸化炭素の電気化学的な還元的活性化を低原子価遷移金属上で行うか、lone pair を有する典型元素上で行うかで、反応性に大きな相違をもたらした。	13
7	Photoinduced four- and six-electron reduction of mononuclear ruthenium having NAD <sup>+</sup> analogous ligands, T. Fukushima, T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, <i>Dalton Trans.</i> , <b>39</b> , 11526-11534 (2010).	配位子に複数個の NAD モデル配位子を導入することで、炭素-水素結合生成を伴った光化学的 NADH 生成による光化学的 2、4、6 電子還元反応の構築。	21
8	Substituents dependent capability of bis(ruthenium-dioxolene-terpyridine) complexes toward water oxidation, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, <i>Dalton Trans.</i> , <b>40</b> , 2225-2233 (2011)	2 核ヒドロキシ Ru キノン錯体 (Tanaka Catalyst) による水の 4 電子酸化能はキノン配位子の置換基に際立って依存することを明らかにした。	21
9	Proton-induced dynamic equilibrium between cyclometalated ruthenium rNHC (remote N-Heterocyclic) tautomers with an NAD <sup>+</sup> /NADH function. S. K. Padhi, K. Kobayashi, S. Masuno, K. Tanaka, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>50</b> , 5321-5323 (2011)	メタラシクロ環を持つ Ru-NAD および Ru-NADH モデル錯体は配位子のプロトン化により共鳴構造が大きく変化する。特に光励起状態での Ru 錯体はプロトン化により大きな構造変化が起こることを明らかにした	13
10	Similarities of Artificial Photosystems by Ruthenium Oxo Complexes and Native Water Splitting Systems, K. Tanaka, H. Isobe, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> <b>109</b> , 15560-15564 (2012)	光合成の水の酸化反応中心の Mn <sub>4</sub> CaO <sub>5</sub> 同様に、2 核ヒドロキシ Ru キノン錯体 (Tanaka Catalyst) は 4 つの酸化還元サイト (2 個の Ru, 2 個のキノン) を持っており、水の 4 電子酸化機構の類似性を検討	28



## 【研究期間終了後に発表した論文】2

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Photoisomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts, Padhi, Sumanta; Fukuda, Ryoichi; Ehara, Masahiro; Tanaka, Koji, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>51</b> , 5386-5392 (2012).	アクア配位子のトランス位に $\pi$ 電子受容性の配位子を持つRu錯体は水の4電子酸化反応に高い活性を示すが、光照射によりトランス-シス構造変化が起こり水の酸化能力の大幅な減少が見られた。	21
2	An Organic Hydride Transfer Reaction of a Ruthenium NAD Model Complex Leading to Carbon Dioxide Reduction, H. Ohtsu, K. Tanaka, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , <b>51</b> , 9792-9795 (2012).	NADH モデル錯体 Ru-pbnHH を塩基処理するとヒドリド供与能の大幅な増大が誘発され二酸化炭素への分子間ヒドリド移動によりギ酸が生成し、Ru-NAD 型錯体を再生した。	22
3	Catalytic Four-Electron Oxidation of Water via Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of Bis(ruthenium-bipyridine) Complex, T. Wada, H, Ohtsu, K. Tanaka, <i>Chem. Eur. J.</i> , <b>18</b> , 2374-2381 (2012)	2核ヒドロキシRuジピリジル錯体は、相当するキノン錯体に比べて水の4電子酸化能が低いことを利用して、反応中間体の酸素-酸素結合生成過程を共鳴ラマンスペクトルで初めて観測した	19
4	Approach to multi-electron reduction beyond two-electron reduction of CO <sub>2</sub> . Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> <b>14</b> , 2240 – 2250 (2014).	金属錯体による二酸化炭素還元では2電子還元によるCOとHCOOHしか報告例がないが、4電子、6電子還元を進行させるための方法論の提案。	17
5	Selective Generation of Formamides through Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds, Katsuaki Kobayashi, Takashi Kikuchi, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , <b>53</b> , 11813-11817 (2014).	Ru錯体を触媒とする光化学的二酸化炭素還元反応でのCO発生の前駆体のRu-COを2級アミンでトラップすることで、触媒的なジアルキルフォルムアミド生成	14
6	Water Oxidation Chemistry of a Synthetic Dinuclear Ruthenium Complex Containing Redox-Active Quinone Ligands, Isobe, H; Tanaka, K; Shen, JR; Yamaguchi, K, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>53</b> , 3973-3984 (2014).	二核アクアRuジオキソレン錯体による水の酸化反応ではRu-O-O-Ru結合は急速に生成するが、O <sub>2</sub> 発生にはアントラセン架橋の1電子酸化が骨格構造のねじれをもたらすことで進行する。	15
7	Mechanistic approaches to Molecular Catalysts for Water Oxidation, Takashi Kikuchi, Koji Tanaka, <i>J. Inorg. Chem.</i> , <b>53</b> , 607 – 618 (2014).	アクア単核、二核錯体由来のオキシラジカル分子間カップリングと分子内カップリング反応による水の4電子酸化反応機構。	14
8	Photochemical Reduction of Low Concentrations of CO <sub>2</sub> in a Porous Coordination Polymer with a Ruthenium(II)-CO Complex, Takashi Kajiwara, Machiko Fujii, Masahiko Tsujimo, Katsuaki Kobayashi, Masakazu Higuchi, Koji Tanaka, Susumu Kitagawa, <i>Angew. Chem, Int. Ed.</i> <b>55</b> , 2697-2700 (2016).	PCPが持つナノ細孔は気体濃縮に優れた機能を有することを利用して、希薄CO <sub>2</sub> 気流下でもRu錯体触媒をPCPのナノ細孔に固定すると、CO <sub>2</sub> 還元反応が進行することを示した。	17
9	Visible light-driven water oxidation using a covalently-linked molecular catalyst-sensitizer dyad assembled on a TiO <sub>2</sub> electrode, Msanori Yamamoto, Lei Wang, Fusheng Li, Takashi Fukushima, Koji Tanaka, Lichen Sun, Hiroshi Imahori, <i>Chem. Sci.</i> <b>7</b> , 1430-1439 (2016).	TiO <sub>2</sub> 表面に光増感剤とアクアRu錯体を順次、固定すると、可視光照射でアクアRu錯体を酸化的活性化が可能となり、水の4電子酸化反応が進行する。	13
10	Asymmetric Dimerization of Aniline- Ruthenium-Dioxolene Complex driven by stepwise PCET, T. Kikuchi, K. Kobayashi, K. Tsuge, S. Kitagawa, K. Tanaka, <i>Dalton Transactions</i> , <b>45</b> , 14030 – 14034 (2016).	アニリンRuキノン錯体の1段階目のPCET(proton coupled electron transfer)ではアニリンラジカルが生成し、2段階目のPCETではナイトレンが生成し非対称分子間カップリング反応が進行した。	

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

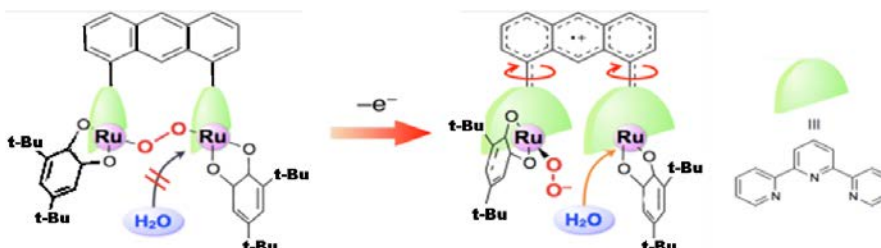
次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

太陽光エネルギーによる水の分解反応は再生可能エネルギー獲得の観点から、大きな注目を浴び発展が続いているが、水素発生以外の反応で積極的に太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換し、貯蔵することを目指した触媒開発はほとんど行われていないのが現状である。生体系での発酵・呼吸は生体分子の酸化還元反応と共役しており、これらの生命活動を支える、ほぼ全ての化学エネルギー変換反応に補酵素 NAD/NADH は H<sup>+</sup>ドナーおよびアクセプターとして関与し、不安定ラジカル中間体の発生を伴うことなく、熱力学平衡電位近傍でのエネルギーレベルで選択的な分子変換をおこなっている。NAD/NADH モデルとして、数多くの機能性分子の合成が行われてきたが、再生可能有機ヒドリドとして可逆的な 2 電子酸化還元反応が可能なのは Ru-pbn と pbnHH 錯体 (pbn = pyridylbenzophenanthridine) と、その誘導体に限定されている。犠牲試薬が必要であるが、Ru-pbn 錯体は、可視光照射による配位子の 1 電子還元を引き続いた  $\pi$  配体形成と、その不均化反応で炭素-水素結合生成を伴って 2 電子還元体 (Ru-pbnHH) と酸化体 (Ru-pbn) を与える唯一の反応例である。塩基存在下では pbnHH の 1,4-ジヒドロピリジン環の 1 位の N-H プロトン解離と 4 位からの H<sup>-</sup> 放出は協奏的に起こり、CO<sub>2</sub> と反応して HCOO<sup>-</sup> を生成する。また、Ru-pbnHH 錯体に適当な配位子を導入すると、錯体の 1 電子還元反応 (Ru-pbnHH(L)/Ru-pbnHH(L)<sup>-</sup>) を駆動力として、CO<sub>2</sub> への触媒的な H<sup>-</sup> 供与が可能となる。NaH, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlH<sub>4</sub><sup>-</sup> 等の無機ヒドリドは水中では水素発生し分解し易く、使用後の酸化体から無機ヒドリドノ再生に莫大なエネルギーを消費する。一方、有機ヒドリド試薬は水中で光あるいは電気化学的反応で再生可能であり、生体系の NAD/NADH に匹敵する機能の発現が期待でき、生体系同様に、水を水素源とする有機合成反応への展開が期待出来る。

Ru-ジオキソレン錯体は金属の d ( $t_{2g}$ ) 軌道とジオキソレンの  $\pi^*$  軌道のエネルギーレベルが接近しており、非常に強い d $\pi$ -p $\pi$  共鳴系を形成する。Ru-ジオキソレン錯体に活性水素を有する配位子を導入し、酸塩基平衡で活性水素をプロトン解離させると、配位子上に形成された負電荷から Ru-ジオキソレン骨格への 1 電子移動が誘発され、p $\pi$ -d $\pi$ -p $\pi$  相互作用で、より拡大された  $\pi$  共鳴系が形成される。その結果として、脱プロトン化で生成するアニオン性配位子の 1 電子酸化体(ラジカル種)の安定化が起こる。たとえば、OH<sub>2</sub> 配位子の脱プロトンではヒドロキシラジカル、オキシルラジカル、あるいはアミノ配位子の脱プロトンではアミノラジカル、ナイトレン配位子が形成される。通常反応では安定化が非常に困難な、このような化学種の生成が酸塩基平衡反応を利用することで可能となった。それらのラジカル種の反応性の検討は未開拓であるが、アミノラジカル-Ru-セミキノンはアルコールの 2 電子酸化機能を有し、特に 2 核 Ru(II)-OH<sub>2</sub> から誘導される 2 核オキシルラジカル-Ru-セミキノ錯体は水の 4 電子酸化反応に対して際立った活性を示している (Tanaka catalyst)。

ビス (アクア Ru(II)キノン) 錯体は架橋配位子アントラセンと 3 座配位子ターピリジン間で  $\pi$  電子の相互作用がなく、二つの平面は直交した構造となっている。2 個の Ru 上のアクア配位子からの 4 つのプロトン解離に引き続いた 2 個のセミキノンをキノンへの酸化、2 個の Ru(II) を Ru(III) に酸化で、2 分子の水から酸素発生に必要な 4H<sup>+</sup>/4e<sup>-</sup> が除去され、(キノン)Ru<sup>III</sup>-O-O-Ru<sup>III</sup>(キノン) 骨格が形成される。しかしながら、電気化学的に同一の電子状態を持つ 2 核錯体を調整しても、酸素発生は観測されない。一方、電気化学的に (キノン)Ru<sup>III</sup>-O-O-Ru<sup>III</sup>(キノン) と、アントラセンカチオンラジカルを取る電子構造の 2 核錯体が O<sub>2</sub> 発生の前駆体であることが明らかになった。その理由はアントラセン架橋とターピリジン配位子が直交した (キノン)Ru<sup>III</sup>-O-O-Ru<sup>III</sup>(キノン) の骨格構造では Ru(III) への水の求核攻撃は、立体的に困難であるのに対して、電子不足となったアントラセンカチオンラジカルはターピリジンとの  $\pi$  電子共役系の相互作用を生み出し、両平面の直交性が破壊され、炭素-炭素結合軸周りにねじれが駆動力となり、Ru-O-O-Ru 架橋の Ru-O 結合の機械的開裂が引き起こされる。その際、協奏的に生成した Ru-O-O からアントラセンカチオンラジカルへの電子移動が起こり、Ru-O-O と中性アントラセンが形成することで説明できる。この系は  $\pi$  電子共役系の拡大による運動エネルギーが化学結合の開裂に用いられた、全く新しいメカノケミカル反応を key step とする水の酸化反応であり、平衡反応を非可逆的に進行させるためのメカノケミカル反応の開発に結びつくことが期待できる。





## 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

研究分担者 A 立教大学理学部化学科 教授

2核アクア Ru ジオキソレン錯体の合成と水の4電子酸化反応を行った。当時は最も活性高い水の酸化触媒であることから Tanaka Catalyst の合成で評価された。

研究分担者 B 富山大学理学部化学科 准教授

Ru-ジオキソレン錯体合成と安定オキシラジカルの発見。前例の無い、電子構造のため、その証明のために多くの時間を費やした。

研究分担者 C 東京工業大学 科学技術創生研究院 化学生命科学研究所 准教授

再生可能有機ヒドリド配位子 (pbn) の合成と、Ru-pbn 錯体は炭素—水素結合生成をともなった光2電子還元がおこることを発見した。光2電子還元反応のパイオニアである。

研究分担者 D 大阪市立大学 特任講師 (2000-2003)

Ru-ジオキソレン錯体合成、オキシラジカルの電子構造の解明。前例の無い電子構造を有する証明を行うため、多くの時間を費やした。最近では光反応で  $\text{CO}_2$  と1級アミンから触媒的にジアルキルアミドを合成した。

研究分担者 E 富山大学理学部化学科 教授

アクア Ru ジオジソレン錯体の酸塩基平衡を利用して、pH 勾配でキノン錯体とセミキノン錯体を形成させ、外部回路を通して両者間で電子移動を行うことで、pH 勾配を電気エネルギーに変換した。

研究分担者 F 東京電気大学工学部理工学科学系 助教

アミノ Ru-キノン錯体からのプロトン解離ではアミノラジカル Ru セミキノン錯体が生成することを証明、また、アミノラジカル Ru(III)キノン錯体はアルコールの2電子酸化剤として機能することを明らかにした。

研究分担者 G 京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 准教授

各種のアクア Ru ジオキソレン錯体を合成し、アクア配位子からのプロトン解離に共役したジオキソレン配位子への1電子移動 (PCET: proton coupled electron transfer) が起こすための必要条件を明らかにした。

研究分担者 F Department of Applied Chemistry, Indian Institute of Technology (ISM), India, Assistant professor

Ru-炭素結合を持つ、各種の Ru-pbn 錯体の誘導体の合成を行い、アクア配位子のトランス位の配位子の  $\pi$  電子受容性が水の酸化反応の活性に大きい影響を与えることを見いだした。