

令和 5 年 4 月 17 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15301

研究課題名(和文)天然模倣の酸化触媒モデルとなる酸素二重架橋ルテニウム錯体の創製

研究課題名(英文)Syntheses of Doubly Oxido-Bridged Diruthenium Complexes as Models for the Biomimetic Oxidation Catalysts

研究代表者

三澤 智世 (Misawa-Suzuki, Tomoyo)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：30824726

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)：本研究では、2つの鉄間を2つの酸素が架橋(「二重架橋」)した金属酵素の活性点の模倣構造を、ルテニウム(Ru)により創製した。生成物の電子状態は形式上III価-IV価であり、末端にアクアおよびヒドロキソ配位子を有する。合成の合理性(純度・収率、ステップ数)、原料の反応性の検討から、Ru間を1つの酸素が架橋した錯体の塩基性水溶液中の反応が最適であった。二重架橋構造上に炭酸イオン等の架橋配位子を有する錯体の反応では目的物は得られず、別の観点で興味深い知見を得た。生成物の酸化還元電位やpKaより90 kcal mol<sup>-1</sup>を超える結合解離自由エネルギーが示唆され、酸化反応場としての可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では2つの鉄間を2つの酸素が架橋した金属酵素の活性点の模倣構造を、ルテニウム(Ru)により創製した。鉄錯体と比べて活性を低下(安定性を向上)させた「酸素二重架橋」Ru(III)-Ru(IV)二核錯体を構造モデルとして単離し、物性を評価した。Ru間を1つの酸素が架橋した錯体は水の酸化触媒として知られるが、「酸素二重架橋」の報告は少ない。鉄二核錯体に関する検討は数多い一方で、常温常圧で比較的安定なRu錯体による酸素二重架橋錯体の検討は学術的意義がある。温和な条件下の高効率な物質変換反応は急務であり、本研究の社会的意義は水や有機物の酸化反応過程の解明や分子設計に対して知見を与える点と考える。

研究成果の概要(英文)：In this work, a model structure of some reaction sites of natural metalloenzymes, that have two iron centers doubly bridged by oxido ligands, has been developed using the Ru centers. The product is formally in the Ru(III)-Ru(IV) state and has terminal aqua/hydroxido ligands (OH<sub>n</sub>; n = 1, 2) on the doubly oxido-bridged diamond core. Through the studies on the purity and yield of the product, the number of synthetic steps or the reactivity of the starting material, a reaction of a singly oxido-bridged complex in basic aqueous solution has been chosen. Although the reactions of other complexes having bidentate bridging ligand such as carbonate on the doubly oxido-bridged core were attempted as well, the target complex was not obtained and, rather, some unexpected results were obtained in those reactions. Based on the redox potentials and pKa measured, the BDFE of the product is more than 90 kcal mol<sup>-1</sup>, indicating the potential as an oxidation reaction mediator.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸素二重架橋構造 二核錯体 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

自然界や生体内では、2つ以上の金属中心 (= 金属「多核」部位) を活性中心とする多様な金属錯体あるいは金属酵素が、効率的・選択的に物質変換を行っている。天然の模倣による人工光合成システムをはじめとする人工的な物質変換系の構築のため、その高活性の仕組みすなわち反応中間体や反応機構の理解が求められる。第一周期遷移金属を用いる天然における反応が高活性であることは同時に、中間体の単離や反応過程の解析が非常に難しいことを意味する。第二遷移系列の金属ルテニウムを用いることで、前述の酸化反応における中間体をより安定に取り出して物性評価をより容易に行い、反応機構の理解の足掛かりとなる錯体創製を検討することは意義がある。

申請者はこれまでに、同一のピリジルアミン三座配位子を用いて酸素が2つのルテニウム( $_{44}\text{Ru}$ )間を架橋した複数の Ru(III)-Ru(IV)「二核」錯体の創出と物性評価を行った<sup>[1a-1c]</sup>。同一の配位子系において、近年では酸素架橋 Ru(IV)-Ru(IV)二核錯体の単離にも成功した<sup>[1d, 1e]</sup>。しかしながら唯一、2つの酸素のみが Ru 間を架橋した「酸素二重架橋」錯体(次項 式1 左)の単離には至っていなかった。

### 2. 研究の目的

酸素二重架橋骨格は多くの酵素の活性点にもみられ、人工的な酸化反応の分子触媒としても有望である。本研究では酸素2つが Ru 間を架橋し、末端にアクアあるいはヒドロキッド配位子を有する「酸素二重架橋」錯体を創製し、物質の酸化反応の機構的理解の足掛かりとなる錯体創製を目指した。

### 3. 研究の方法

(1) 4つの Cl<sup>-</sup>配位子を有する「酸素一重架橋」錯体<sup>[1a]</sup>を原料に、塩基性水溶液中で Cl<sup>-</sup>配位子の引き抜きを誘起することで錯体骨格の変換反応を検討した(スキーム1、経路(1))。生成物の物性評価を電気化学、分光化学および計算化学的に行った。

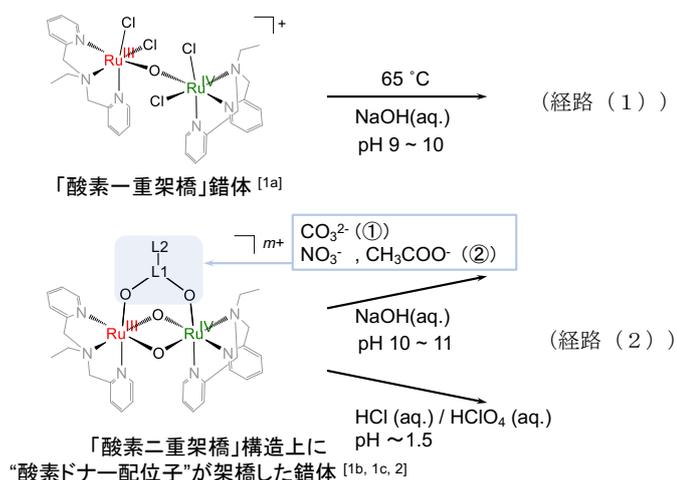
(2) 「酸素二重架橋」構造上に酸素ドナー配位子(①炭酸イオン<sup>[2]</sup>、②酢酸イオン・硝酸イオン<sup>[1b]</sup>)が架橋した錯体を原料に、酸あるいは塩基との反応を行い、酸素ドナー配位子の遊離にともなう錯体骨格の変換を検討した(スキーム1、経路(2))。炭酸イオンの架橋した錯体については、還元反応も検討した。

(3) 酸素二重架橋錯体を用いた基質の酸化反応の検討のため、溶液中での物性を評価した。

### 4. 研究成果

(1) 「酸素一重架橋」錯体<sup>[1a]</sup>を原料とした反応では、pHが高くなるにつれてその反応速度は速くなり、一方、pH 11を超えると未同定の副生物が観測された。なお65°C程度まで加温しても生成物の安定性に問題はなかった。そこで最適な合成条件はpH 9~10の水溶液中、加温条件であると考え、反応により目的物である末端にアクアあるいはヒドロキッド配位子を有する「酸素二重架橋」錯体の単離に至った。

なお、この合成法においては原料の「酸素一重架橋」錯体<sup>[1a]</sup>の4つの Cl<sup>-</sup>配位子がアクアあるいはヒドロキッド配位子に置換した錯体が少量混合し得る。精製はアセトン中、室温で行った。

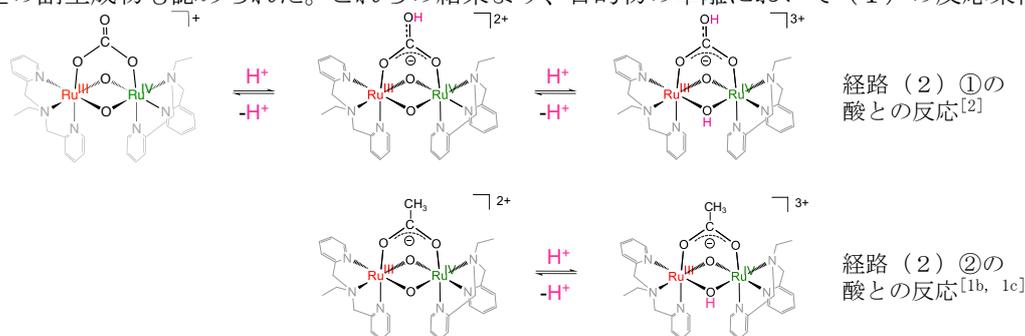


スキーム1. 「酸素二重架橋」錯体の合成検討

(2) ①炭酸イオン(カルボナト)が架橋した錯体と過塩素酸との反応、および還元反応のいずれにおいても、脱炭酸は起こらず錯体上で炭酸水素イオンが生成したことから、「酸素二重架橋」錯体は得られないことがわかった(スキーム2、経路(2)①)<sup>[2]</sup>。

②酢酸イオン(アセタト)あるいは硝酸イオン(ニトラト)が架橋した錯体<sup>[1b]</sup>の過塩素酸あるいは塩酸との反応では、それぞれプロトン付加錯体の単離あるいは溶液中での生成に至ったことから、カルボナト錯体と同様に「酸素二重架橋」錯体は得られなかった(スキーム2、経路(2)②)。一方、アセタト・ニトラト錯体<sup>[1b]</sup>のpH 10~11の塩基性水溶液中での反応では、いずれも目的物と考えられる生成物が得られることが示唆された。しかしその吸収スペクトルから未

同定の副生成物も認められた。これらの結果より、目的物の単離において (1) の反応条件がよ



スキーム2. 「酸素二重架橋」錯体の合成検討 (経路 (2) ①②、酸との反応)

り好適であることがわかった。

目的物の結晶構造解析には至らなかったが、理論計算による構造最適化および分子軌道の可視化を行った。SOMO において、二重架橋コア上に分子軌道が非局在化して分布しており、同様の二重架橋コアを有する Ru(III)-Ru(IV) 錯体 (カルボナト・ハイドロジェンカルボナト<sup>[2]</sup>、ニトラト<sup>[1b]</sup>、アセタト<sup>[1c]</sup>架橋配位子をもつ) と類似していた (図 1)。ESR 測定では  $g = 2.09$  を中心とするシグナルが観測された。有機溶媒中での電気化学測定では一電子還元ともなうプロトン移動も示唆されたが、一電子酸化においては電子移動のみと考えられ、その電位はハイドロジェンカルボナト錯体<sup>[2]</sup>およびアセタト<sup>[1b]</sup>錯体の電位と近かった (表 1)。分光化学測定では、NIR 領域に二重架橋コア間の電子遷移に帰属される特徴的な吸収帯、UV-vis 領域には二重架橋コアからピリジリルアミン配位子への電子遷移ともなう吸収帯がそれぞれ観測され、電子遷移エネルギーについての議論も可能となった。

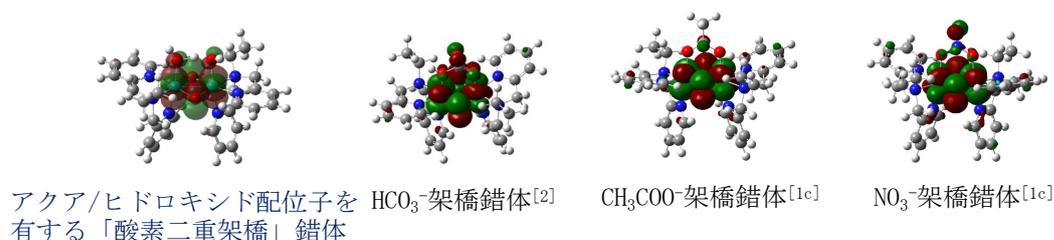
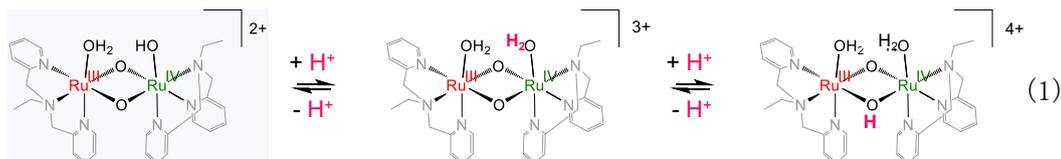


図1. SOMOにおける分子軌道の比較 (UB3LYP/LANL2DZレベルにおける理論計算)

表1. 酸化還元電位/V (vs. Ag|0.01 M AgNO<sub>3</sub>) の比較

( $\mu$ -O) <sub>2</sub> (X) X	Ru(IV)-Ru(IV) / Ru(III)-Ru(IV)
カルボナト錯体 (+ K <sup>+</sup> )	0.14 [2]
カルボナト錯体 (+ Na <sup>+</sup> )	0.15 [2]
<b>酸素二重架橋錯体</b>	<b>0.56</b>
アセタト錯体	0.57 [1b]
ハイドロジェンカルボナト錯体	0.60 [2]
ニトラト錯体	0.91 [1b]

pH の異なる水溶液中での分光化学測定により、2段階のプロトン付加・解離ともなうスペクトル変化がそれぞれ pH 3.3 および 0.8 付近で観測された。pH 9 ~ 10 で単離した「酸素二重架橋」錯体では、Ru(III)-Ru(IV)の電子状態において2段階のプロトン付加が起こることが示唆された (式 1)。アセタト架橋錯体との比較から、一段階目は末端ヒドロキシド配位子、二段階目は架橋酸素配位子へのプロトン化であると推定した。



単離した「酸素二重架橋」錯体

(3) 有機溶媒中での電気化学測定により、生成物の評価には脱水系が必要であることがわかった。アセトン中で数日間経過後には、「酸素二重架橋」構造上にアセトンが変化した化学種が二座で架橋配位した錯体を得た。アセトニトリル中でも一週間経過後には同様に、溶媒のアセトニトリルが関与した化学種が「酸素二重架橋」構造上に架橋した錯体へと変化した。いずれも Ru 中心上のヒドロキシド配位子の求核性によるものと考えている。「酸素二重架橋」錯体は、脱水アセトニトリル中で数日以内に終了可能な基質酸化反応に適用できるといえる。

本研究は、活性は犠牲にし得るが反応過程に注目することのできる Ru 錯体の創製によって、天然模倣の活性部位の骨格を構築し、反応理解と触媒設計へのフィードバックを見据えたものである。関連の深い酸化反応として水の酸化反応が挙げられ、水の酸化反応においては均一系はもとより金属（酸化物）粒子や半導体（に代表されるように不均一系（固体材料）、とりわけ光駆動における研究もまた国内外問わず盛んに行われている。しかしながら天然模倣とはコンセプトの異なる不均一系での検討では、高活性は望めるがその根拠となる素過程の理解をともなう触媒反応系の構築へのフィードバックは、均一系と比較してより困難であるとも考えられる。今後の展開として、水の酸化反応や、実験的に求めた錯体の結合解離自由エネルギー（BDFE）を考慮した有機基質の C-H 結合酸化反応への利用と、反応機構に関する議論が望める。

引用文献 [1] a) T. Suzuki, H. Nagao, *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 722; b) T. Suzuki, H. Nagao, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2016** *55*, 6830; c) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 612; d) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, *et al.*, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 2863; e) 科学研究費助成事業（若手研究）22K14696。

[2] T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9996.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Misawa-Suzuki Tomoyo, Mafune Sota, Nagao Hirotaka	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of Carbonato- and Doubly Oxido-Bridged Diruthenium(III,IV) Complex and Reactions with Cations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9996 ~ 10005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01262	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7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tomoyo MISAWA-SUZUKI, Nanako ASAI, Hirotaka NAGAO
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Doubly Oxido-Bridged Diruthenium Complex with Terminal Aqua/Hydroxido Ligands
3. 学会等名 第103日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomoyo MISAWA-SUZUKI, Sota MAFUNE, Hirotaka NAGAO
2. 発表標題 Ru(III)-Ru(IV) complexes with the doubly oxido-bridged core
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真船颯太、三澤智世、長尾宏隆
2. 発表標題 オキシド二重架橋コア上にカルボナートを有するルテニウム二核錯体の還元反応
3. 学会等名 第102日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 真船颯太、三澤智世、長尾宏隆
2. 発表標題 カルボナトおよび2つのオキシドが架橋したルテニウム二核錯体のルイス酸共存下での酸化還元挙動
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真船颯太 三澤智世 長尾宏隆
2. 発表標題 二つのオキシドおよびカルボナトが架橋したルテニウム二核錯体の還元挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoyo MISAWA, Hirotaka NAGAO
2. 発表標題 Reactions of Doubly Oxido-Bridged Diruthenium Complexes Capped by an Oxygen-Donor Bidentate Ligand with Acid
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真船颯太、三澤智世、長尾宏隆
2. 発表標題 二つのオキシドおよびカルボナトが架橋したルテニウム二核錯体の還元挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap <a href="https://researchmap.jp/7000023345">https://researchmap.jp/7000023345</a> Coordination Chemistry Group, Sophia University <a href="http://www.mls.sophia.ac.jp/~coordchem/">http://www.mls.sophia.ac.jp/~coordchem/</a>
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------