

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550064

研究課題名（和文） 人工光合成触媒を目指す第一遷移金属シフト

研究課題名（英文） First transition metal catalyst toward artificial photosynthesis

研究代表者

木下 勇 (KINOSHITA ISAMU)

大阪市立大学・大学院理学研究科

研究者番号：80128735

研究成果の概要（和文）：人工光合成の実用化の第一歩としてその触媒に、第一遷移金属を用いる事を意図した。人工光合成の触媒としては Ru、Pt、Ru 等の貴金属であるものが多い。我々はトリスピリジンチオメタニドの配位した、M-C 結合を持つ第一遷移金属錯体に代替を求めた。この錯体群は CO₂、キノン、そしてプロトンの還元的触媒になる可能性がある。そこで、トリスピリジルチオメタニド (tptm) の配位した第一遷移金属が人工光合成触媒になる可能性を検討した。

研究成果の概要（英文）：This research aimed to realize artificial photosynthesis (APS) for practical usage. As the first step for this movement, we intended to use the first transition metal complexes as the catalyst for APS. Usually, relatively rare metals such as Ru and Pt act as catalyst for such purpose. We challenged to find alternatives for Ru and Pt complexes. One of the candidates are the M-C bonded tripod ligand tris(2-pyridylthio)methanide coordinated first transition metals. This complex potentially acted as the reductive catalyst for CO₂, quinone, and protons. So, we have examined the property of first transition metal complexes with tptm ligand as a catalyst for artificial photosynthesis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
2013 年度	0	0	0
2014 年度	0	0	0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：光合成 錯体化学 銅錯体

1. 研究開始当初の背景

人工光合成の実用化についてはまだ時期尚早でありながら、エネルギーの世界的な危機が存在する事は全員の知るところであり、エネルギー解決のあらゆる方法の一つとして、人工光合成が実用化すべきものの一つとして認知されるようになってきた。しかし

これを実現する為の方法はまだ知られてはいなかった。

2. 研究の目的

現代科学の大命題である持続的未來を見据え、特に電子移動、エネルギー移動とそれに伴う水素発生系などの触媒、増感剤を第一

遷移金属を用いて設計可能な基盤研究を行う。従来これらは第二、第三遷移金属で多く研究され相当の成果が挙げられてきたが、それらは資源量に問題があり将来的な実用化のためには第一遷移金属へのシフトが重要である。しかしこのための基盤整備はいまだ途上であり、多くの先導的研究が必要である。この研究では非常識とさえ思える二価の銅-SP³炭素結合を実現した、チアピリジン系配位子を用いて、上記目的の第一遷移金属シフトに挑戦する事を目的とした。

3. 研究の方法

Ni, Fe 系に対する新規有機金属、M(tptm)X (tptmH=トリスピリジルチオメタン)錯体を合成し人工光合成触媒としての応用を追究する。このために新規配位子SSCを導入し、現在実現しているキノン/ヒドロキノンの光変換反応をCuを用いて触媒化する方向を目指す。Ni, Fe についても同様の方向を目指すとともに、Ni ではN-Sの再配向、Feではカルベン/カルバニオンの変換を詳細に検討し、関連した反応をこれら第一遷移金属で実現することで、次世代環境保全型の触媒を目指す。これらについては電気化学的な手法を重要なものとして検討する。さらに従来省みられてこなかった、光合成のカロテノイドパスの遷移金属を用いた取り組みを実現し、カロテノイド「カチオンラジカル」の性質を解明するとともに人工光合成における、集光アンテナのカロテノイドを用いた制御機構を原理的に可能にするルートを解明する。

4. 研究成果

[FeX(tptm)]錯体

鉄錯体群は、あらゆる遷移金属触媒の中で、元素としての無毒性、資源量の豊富さ、生体、および有機合成触媒としても極めて重要視される錯体である。この研究では特異的なM-C結合をもつ[FeX(tptm)]の振る舞いを検討することにより、人工光合成触媒への道筋を模索した。その結果、予期せぬ出来事として、Xの種類、合成方法により、Fe=C、あるいはFe-Cの配位をもたらすカルベンあるいはカルバニオンを生成することを見いだした。

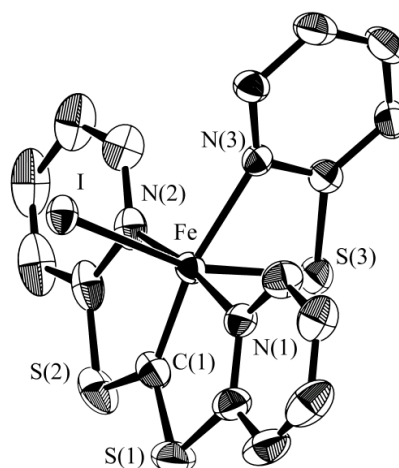


図-1 カルベン錯体 [FeI(bptmd)]⁺ の構造 (bptmd= bis(2-pyridylthio)methylidene)

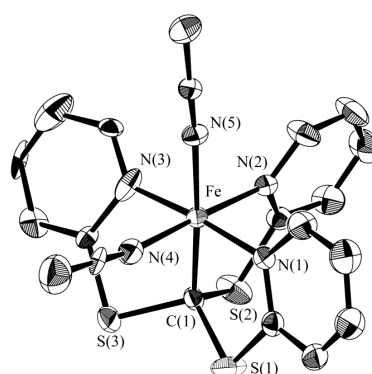
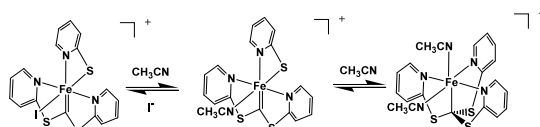


図-2 カルバニオン錯体 [FeI(tptm)]⁺ の構造

詳細に検討したところこの二つは合成的にも、溶液中の反応においても観測できる可逆な計であることを見いだした。この反応はオレフィンメタセシスの反応の

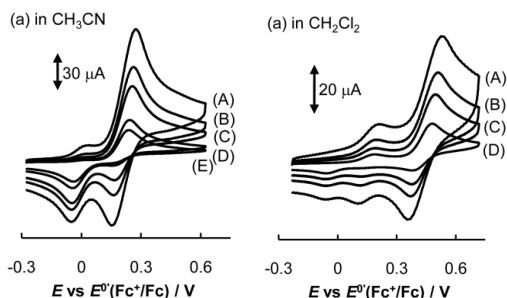


スキーム-1 カルベン/カルバニオンの変化

中間体ととらえることが可能なものであると考えられる。Fe=CとFe-Cの結合長は前者が1.792(5), 後者が1.963(4)と極めて顕著であった。カルバニオンからカルベンへの平衡は $DH = 23 \text{ kJmol}^{-1}$, $DS = 55 \text{ Jmol}^{-1}$ で、解離平衡のメカニズムとコンシステントであった。

カルバニオン錯体はアセトニトリル中電気化学的に可逆性の少ないサイクリックボルタのグラムを示す。これをより詳細に検討することによって、カルベン・カルバニオンの関連した中間体を経由するECEC

反応であることを見いだした。



スキーム-2 $[\text{Fe}(\text{AN})_2(\text{tptm})]$ のサイクリックボルタのグラムのスキアン速度変化、左 50 mV/s 右 10 mV/s

光合成触媒に応用するためには C-S 解裂を防ぐ必要があると思われる。

$[\text{Cu}^{\text{III}}\text{X}(\text{tptm})]$ 錯体

$[\text{CuX}(\text{tptm})]$ 錯体の反応性はある種 Ru 錯体の振る舞いに似ている。そこでこれを更に検討するため、より詳細に酸化還元反応を検討するとともに、 $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ 錯体についてもその構造を検討した。

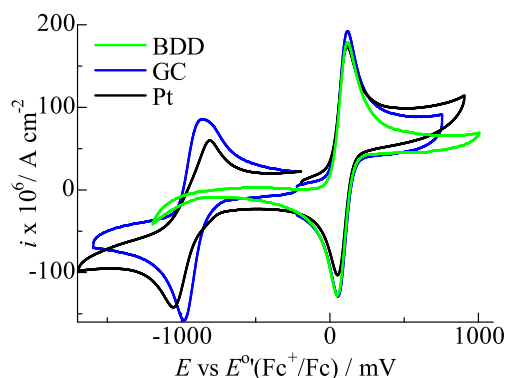


図-3 $[\text{CuCl}(\text{tptm})]$ のサイクリックボルタのグラム、BDD = boron doped Diamond electrode

CV は極めて速い走引速度でも可逆性を失わず、また電極反応が速い場合しか働かないダイヤモンド電極でも高い可逆性を示した。これは特に人工光合成触媒に要求される、高い可逆的酸化還元反応性と一致する。 $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{X}(\text{tptm})]$ の構造としては特徴的に Cu-C の距離が、1.978(7), 2.038(4), 2.054(7) Å と $\text{X} = \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ の順に長くなり、より X のトランス効果が明確に現れてきている。一方 NMR を測定すると、 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ の順に 6 配位型になりやすい傾向が現れ、この順に配位増大がもたらす反応性の増大を示唆している。(投稿準備中)

$[\text{Co}(\text{tptm})\text{X}_2]$ 錯体等

Co 錯体は典型的に Co(III) 酸化状態が安定であり、tptm との反応でもその酸化状態は最終的に 3+ となった。残念ながら、一部他

の研究者によって、投稿されることになり、(P. Halder, T. K. Paine, *Indian. J. Chem.* 2011, **50A**, 1394) 本研究では総合的な反応性を検討することになった。その結果、tptm の配位したもの、bis(2-pyridylthio)methanide (bptm) の配位したものと後ほど述べるピリジンと硫黄の逆転した N,S 混乱型トリポッド配位したものが得られた。

また、 $[\text{ZnCl}(\text{tptm})]$ においても二酸化炭素を固定化する研究が得られており (Sattler and parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (42), pp 17462-17465.) 本研究のオリジナルである、 $[\text{ZnX}(\text{tptm})]$ についても C-S の安定性向上が重要であるとの結論を得た。

$[\text{NiX}(\text{tptm})]$ 錯体

Ni 錯体は生体中で、ヒドロゲナーゼとして働き、またカラッシュ付加等の付加反応においても重要な働きをする。この際特に Ni(II/III) 酸化状態の変化が重要である。本研究においても、Ni(tptm) 錯体の光合成触媒としての可能性を検討した。NiX(tptm) は Ni(II)/Ni(III) 双方で、複核として存在し、この二つの酸化状態はよい可逆反応を示す。

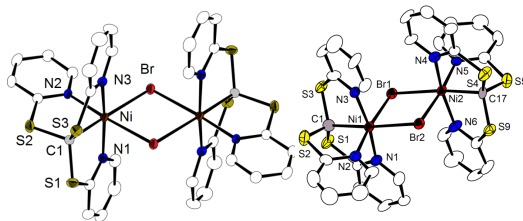


図 - 4 $[\text{Ni}^{\text{II/III}}(\text{m-Br})(\text{tptm})]_2^{0/+}$ 左 Ni(II) 右 Ni(III) 錯体

その酸化過程がこのままの 2 核反応なのか溶液中で、単核化するのかと言う問題について、単核化することがあきらかとなった。酸化によって得られた Ni(III) 錯体は再結晶するたびに不純物が増えると言う現象が起った。そこでこれを詳細に検討すると、組成が同じながら C-S 結合が切れて配位しない異性化が生じた bis(2-pyridyl)-(2-thiopyridinium)methyl (bpttm) になることが判明した。

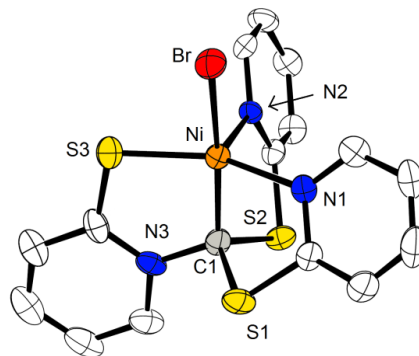
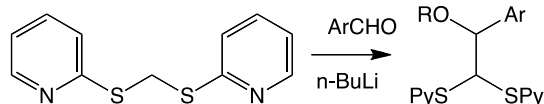


図-5 $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{bpttm})]^+$ の構造

また、この反応を電気化学的に解析することによって、得られた $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{bpttpm})]^+$ が一電子還元を受けその後元しもとの $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tptm})]$ 錯体に戻る ECEC 反応であることを見いだした。以上述べたように tptm 配位子は錯体に優れた性質を与えるが、C-S の解裂と言う触媒の補助配位子としては問題のあることが明らかになってきた。そこで、いかに述べるような方法で、tptm の改良に取り組むことになった。

【ppte】1-(pyridine-2-yl)-2,2-bis(pyridine-2-ylthio)ethanoneの開発と錯体合成

tptm に類似したより安定な配位子を求め、次のような視点で配位子を合成し、金属錯体の合成を行った。

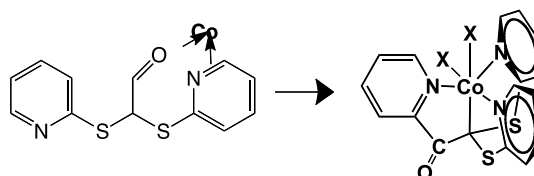


スキーム-3 SSC トリポッド配位子の合成指針

ビスピリジルチオメタンをリチオ化して、対応するアルデヒド ArCHO を反応させて対応する配位子群を合成した。得られた配位子の内 $\text{R}=\text{H}$ の配位子は1価と2価の銅イオン混合物と反応して、対応する $\text{Cu}-\text{C}$ をもつ錯体を生成しなかった。R をアルキル基を導入すると、メタノール溶液中で、中心の $\text{C}-\text{H}$ 、およびエーテルの $\text{C}-\text{H}$ の双方が活性化し、SCC 配位子の配位したトリポッド配位子が生成した。同時にこの反応を CuCl_2 と反応させるとエーテル部分が酸化して、ケト基となり、ppte の配位した錯体が生成した。そこで、スキーム3を更に酸化するルートを用いて、直接 ppteH 配位子前駆体を合成し、Fe, Co, Cu, Zn 錯体の合成を行った。

【ppte 錯体の合成】

ppte 錯体は一般に良好な反応が進行し、その収率も一般的に高いことが判明した。特にコバルトにおいては $\text{Co}(\text{III})$ 錯体が C-S 解裂なしに反応するとわかった。この時同時に H_2 の発生が確認されること、反応初期に $\text{Co}(\text{II})$ 錯体とみられる吸収が直ちに増大することより、まず $\text{M}=\text{O}=\text{C}$ 、 $\text{M}-\text{Py}$ のキレート配位が進行し、その後 $\text{C}-\text{H}$ が $\text{Co}(\text{II})$ に酸化的付加するメカニズムと推定した。



スキーム-4 ppte 錯体生成のメカニズム

この錯体は二酸化炭素存在下で次のような触媒電流が流れる。

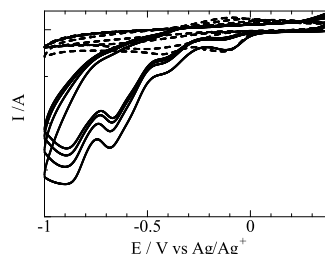


図-6 CO_2 存在下の $[\text{CoCl}_2(\text{tptm})]$ の CV. 点線は CO_2 が存在しないとき。

鉄錯体では合成時に $\text{Fe}:\text{ppteH}$ を 1 : 2 で反応させると反磁性錯体が、1 : 1 で反応させると常磁性錯体が生じた。そこでそれぞれの錯体を単離し、X 線構造解析を行うと前者は異性体の構造をした一対の ppte が、一つはトリポッド型に、もう片方はピリジンとアルコール型の O 原子で配位しているとわかった。常磁性錯体は、ppte がトリポッド配位した錯体が、O 原子を架橋原子として2量体を形成していた。6 配位 $\text{Fe}(\text{II})$ の $\text{Fe}-\text{C}$ をもつ有機鉄錯体は我々の知るところでは存在していない。ただし、このときの $\text{Fe}-\text{C}$ 距離は 2.379(4), 2.386(4) Å とかなり長い距離になっており、通常の $\text{M}-\text{C}$ 結合とは異なっていることが示唆される。

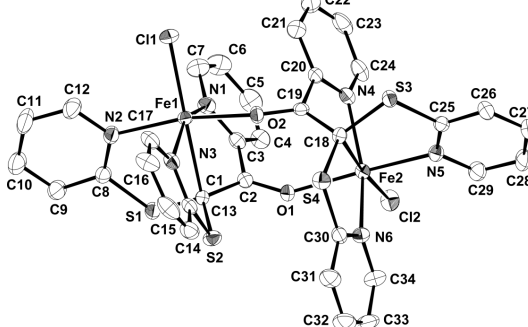


図-7 $[\text{FeCl}(\text{m-ppte})]_2$ の二核構造

同様の構造は $[\text{ZnCl}(\text{m-ppte})]_2$ にもあらわれた。Zn-C はやはり 2.385(2) Å とかなりながくなっており、Fe-Cl, Zn-Cl よりも長くなっている。

この構造に対し、ppte を 2 等量加えた反応では 1 つの鉄にトリポッド型の ppte とエ

ノール型の ppte が各々 1 つずつ配位した構造となっている。

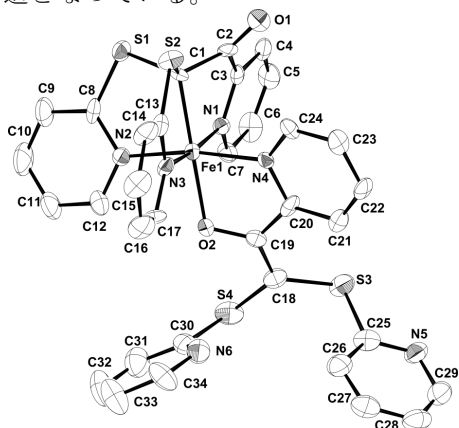
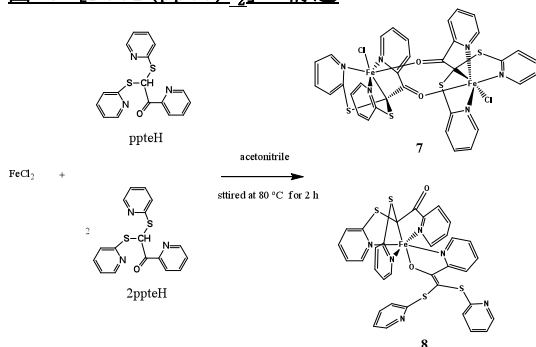


図-8 [FeCl(ppte)₂]の構造



反磁性錯体の Fe-C 距離は 2.000(7)Å と通常の範囲内となっている。複核錯体中の ppte の構造は反磁性錯体のケト、エノール構造のちょうど中間的な構造となっており、このために ppte の中心の炭素が sp³ と sp² の中間的になりこれが Fe-C あるいは Zn-C の長い距離の原因となっている。今後このような ppte の性質を与える錯体の性質への影響が興味あるところである。

【βカロテンのカチオンラジカル.】

ピリジンチオールが環状に連結した配位子チアカリックスピリジン¹は特に Cu(I), Ag(I)を安定化し、オレフィンや CO と可逆的に反応する。そこで、これがカロテノイドに配位するかを検討したところ、比較的安定なカロテノイドのカチオンラジカル種を生成するコトを見いだした。Ag(I)が反応するとほぼ定量的にカチオンラジカル種が生成して、カロテノイドの吸収は完全に消失する。まだその構造を明らかにするには至っていないが、今後の研究で、光合成においてクロロフィルの保護やクロロフィルと相補的に働いている光捕集作用の詳細が明らかになると考えられる。

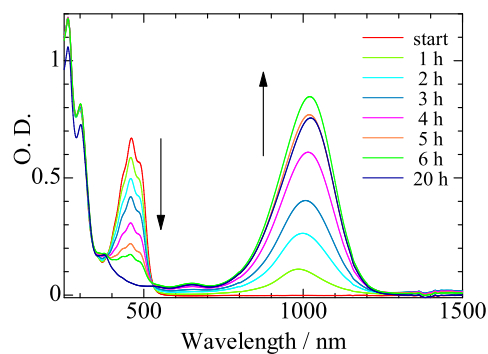


図9 [Ag(Py3S3)] : b-carotene 1:1 の吸収変化 450 nm のβ-カロテンの吸収が消失し 1000 nm のカチオンラジカルが増大している。

【Mn クラスタ】

本研究の進行中 神谷等による光合成タンパク PSII の精密構造解析が行われ、水の酸化を司る MnO クラスタの構造があきらかとなった。そこで、本研究グループにおいても Mn クラスタのモデルとなる錯体の合成に取り組むこととなった。その結果次のような構造とその酸化還元活性を見いだした。

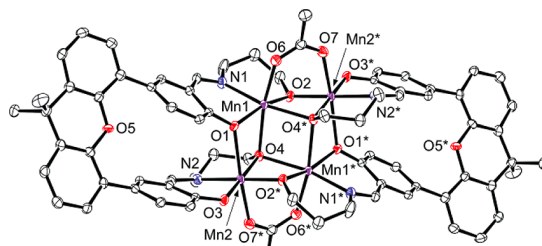


図-10 Mn クラスタの構造

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1. Anion-controlled assembly of four manganese ions: structural, magnetic, and electrochemical properties of tetramanganese complexes stabilized by xanthene-bridged Schiff base ligands. Hirotsu M, Shimizu Y, Kuwamura N, Tanaka R, Kinoshita I, Takada R, Teki Y, Hashimoto H., Inorg Chem. 2012 51, 766-8. doi: 10.1021/ic202287k.
2. The Absorption Spectrum of β-Carotene Cation Radical Promoted with Metal Complexes Shunya Ikenaka, Chiasa

Uragami, Toshiyuki Kusumoto, **Ritsuko Fujii**, Takanori Nishioka, Hideki Hashimoto, and Isamu Kinoshita, **Carotenoid Science** **16** (2011) 39-44. (2011.12.30; ISSN 1880-5671)

3. Redox-Controlled, Reversible Rearrangement of a Tris(2-pyridylthio)methyl Ligand on Nickel to an Isomer with an "N,S-Confused" 2-Pyridylthiolate Arm., Kuwamura, N., Kitano, K., Hirotsu, M., Nishioka, T., Teki, Y., Santo, R., Ichimura, A., Hashimoto, H., Wright, L. James; Kinoshita, I., *Chemistry-A European Journal.*, **2011** **17** 10708-10715
DOI: 10.1002/chem.201100875

4. Preparation and structural features of Cu(I)Cu(II) coordination polymers obtained by using tripodal complexes as bridging ligands. Yoshida, Yuki; Miyamoto, Riichi; Nakato, Ayami; Santo, Ryoko; Kuwamura, Naoto; Gobo, Kenji; Nishioka, Takanori; Hirotsu, Masakazu; Ichimura, Akio; Hashimoto, Hideki; Kinoshita, Isamu., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2011, **(6)** 600-611. DOI: 10.1246/bcsj.20100361

5. Carbene-carbanion equilibrium for tris(2-pyridylthio)methanido Fe(II) complexes., Kuwamura, N., Ryo Kato, Kitano, K., Hirotsu, M., Nishioka, T., Hashimoto, H., Kinoshita, I., *Dalton Trans.*, 2010, 39, 9988-9993 DOI: 10.1039/C0DT00615G

[学会発表] (計6件)

1. 竹本 祐唯・川上 恵典・神谷 信夫・木下 勇 好熱性シアノバクテリア由来 PSI と Co-C トリポッド錯体のハイブリッドによる水素発生 第62回錯体化学討論会
2012年9月22日 富山大学

2. 増田 裕・中藤 彩美・竹口 勝也・廣津 昌和・西岡 孝訓・木下 勇 トリポッド型配位子 1-(ピリジン-2-イル)-2,2-ビス(ピリジン-2-イルチオ)エタニドをもつ第一遷移金属錯体の合成とその性質 第62回錯体化学討論会 2012年9月22日 富山大学

3. 木下 勇, Organometallic tripodal

complexes related to artificial photosynthesis 17th International SPACC Symposium 2011年8月5日 Canada

4. 池中俊哉、浦上千藍紗、楠本利行、藤井律子、廣津昌和、西岡孝訓、橋本秀樹、木下 勇: "カロテノイドとチアカリックス[3]ピリジン錯体の相互作用によるカチオンラジカル様状態の発現" 第60回錯体化学討論会 2010年9月17日大阪国際交流センター

5. 竹口勝也、品田哲郎、大船泰史、桑村直人、廣津昌和、西岡孝訓、橋本秀樹、木下 勇: "C-H 結合活性化と中心金属の酸化を伴うコバルト(III)錯体の合成" 第60回錯体化学討論会. 2010年9月17日. 大阪国際交流センター

6. 木下 勇: "Redox Non-Innocent Tripodal Carbanion of Tris(2-pyridylthio)-methyl Complexes Mimics the Photosynthetic Behavior" 環太平洋国際会議 2010年12月15日. Honolulu, Hawaii, USA (招待)

[その他]

ホームページ等

http://www.materials.sci.osaka-cu.ac.jp/SEKKEI/index_e.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下 勇 (KINOSHITA ISAMU)

大阪市立大学・大学院理学研究科 (教授)
研究者番号: 80138745

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

濱沢 里佳 (HAMAZAWA RIKI)

大阪市立大学・技術員
研究者番号: 80433316