

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655135

研究課題名(和文) 二次元反応場への金属錯体集積と水を基質とする革新的多電子物質変換

研究課題名(英文) Self-assembly of metal complexes into two-dimensional reaction fields for innovative multi-electron transfer reactions

研究代表者

正岡 重行 (Masaoka, Shigeyuki)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・准教授

研究者番号：20404048

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、人工光合成のための特異な反応場の構築をめざし、金属錯体の二次元集積化に関する研究を推進した。集積化には、脂質二分子膜を用いた方法と、分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用を用いた方法の2通りを用いた。脂質二分子膜を用いた方法としては、自己集合に最適な脂質の選択、また、最適な錯体-脂質の組合せを検討した。金属錯体には、目的とする触媒機能を有する錯体に脂質二分子膜と相互作用可能な官能基を導入し、構造体を作り出すことにより、触媒機能を評価した。一方、分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用を用いた方法としては、触媒機能を有する金属錯体としてパドルホイール型二核錯体を用い、二次元分子配列の可能性を検討した。

研究成果の概要(英文)：Artificial photosynthesis is a solar energy conversion technology that mimics natural photosynthesis, and considered to be one of the next big breakthroughs in energy. In this work, we have investigated the development of two-dimensional reaction fields for artificial photosynthesis via self-assembly of metal complexes. Two approaches have been performed: (i) self-assembly of catalytic active metal complexes into lipid bilayer membranes, and (ii) self-assembly of catalytic active metal complexes with intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction sites. In both approaches, target two-dimensional structures have been successfully developed and their catalytic activities for various multi-electron transfer reactions have been evaluated.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体 再生可能エネルギー 超分子 二次元集積 多電子移動反応

### 1. 研究開始当初の背景

現在人類が直面しているエネルギー・環境問題を解決に導くため、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する人工光合成技術が注目されている。中でも、水の完全分解・二酸化炭素還元・窒素還元固定は人工光合成分野における三大ターゲットであり、燃料電池との組み合わせにより、環境調和型物質循環システムの創成が期待されている。人工光合成反応は全て“光”と“水”が関与する反応であり、“光エネルギーを用いた水の活性化”が人工光合成を達成するための鍵である。しかしながら、これまでに可視光を用いて水を活性化し自在に変換するための合理的な触媒や反応場の設計指針を示した研究例は極めて少ない。高効率に物質変換反応を促進する触媒反応場の構築を目指した基礎研究の推進が不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属錯体触媒の二次元集積、もしくは、金属錯体触媒を二次元構造体に導入することにより、多電子酸化還元反応に最適な物質変換二次元反応場の構築を目的とした。二次元集積化には、脂質二分子膜を用いた方法と、分子間相互作用を用いた方法の2通りを用い、可視光を用いて水を活性化し自在に変換するための触媒反応場に対する合理的な設計指針の確立を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 脂質二分子膜を用いた金属錯体触媒の二次元集積

金属錯体触媒には、酸素発生触媒機能を有するルテニウム錯体 (e.g.,  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ , Shigeyuki Masaoka, Ken Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 182-183. ほか) を用いた。反応場構築には、脂質二分子膜を用い、物質変換反応場に適切な両親媒性分子を探索した。

#### (2) 分子間相互作用を用いた金属錯体触媒の二次元集積

金属錯体触媒には、水素発生触媒機能を有するロジウム二核錯体 (e.g.,  $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{OH}_2)_2]$ , Saya Tanaka, Shigeyuki Masaoka, Kosei Yamauchi, Masahiko Annaka, Ken Sakai, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 11218-11226. ほか) を用いた。反応場構築には、分子間アレーン-パーフルオロアレーン相互作用を用い、目的とする機能発現に最適な集積化条件を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 脂質二分子膜を用いた金属錯体触媒の二次元集積

まず、金属錯体集積に適応した両親媒性脂質分子の設計とその自己集合(親水-疎水界面の構築)並びに、金属錯体の界面集積について、最適な錯体-脂質の組み合わせを検討した。具体的には、金属錯体には、酸素発生

触媒機能を有するルテニウム錯体を用い、集積化に最適な分子間相互作用( $\pi$ - $\pi$ 相互作用、水素結合、疎水相互作用など)を有する置換基を適宜配位子部位に導入し、界面集積の可能性を検討した。脂質分子側は、疎水部(アルキル鎖)、コネクター部(アミノ酸骨格、グリセロール骨格)、親水部(カルボン酸、リン酸、スルホン酸)の3つの設計部を組み合わせることによって、集合組織の制御を試みた。結果として、リボン状やチューブ状等の様々なマクロ構造を有する集積体の合成に成功した。しかし、これらの多様な構造体は非水溶媒中に於いてのみ形成され、上記の戦略に従って合成した脂質分子では、水溶液中で集合構造を形成させることができなかった。

そこで、脂質分子を水中にてリポソームを形成することが明らかとなっているものに絞り、また、ルテニウム錯体触媒にはコレステロール部位を有する置換基を導入することにより、リポソーム界面への金属錯体触媒の修飾による反応場構築に研究対象を変更した。試行錯誤の結果、ルテニウム酸素発生触媒をリポソーム表面に固定化することに成功し、さらに、リポソーム表面に固定化した系の酸素発生触媒能が、遊離のルテニウム錯体よりも高い活性を有することが確認された。更に、リポソームの種類を変化させることにより、酸素発生触媒機能を精密に制御できることを見出した。

#### (2) 分子間相互作用を用いた金属錯体触媒の二次元集積

$[\text{M}_2\text{L}_4]$  (M = 金属イオン、L = カルボン酸架橋配位子)で表されるパドルホイール型錯体はその $D_{4h}$ という高い対称性により結晶性の連続構造構築に適している。更に、アキシナル位の置換活性とルイス酸性は触媒反応やゲスト認識において重要な役割を果たしている。そこで本研究では、パドルホイール型錯体をユニットとし、機能性サイトである置換活性点を保ったまま二次元集積化することを目指した。単一方向性を有する分子間相互作用として、多点型アレーン-パーフルオロアレーン相互作用に着目した。新規配位子4-[(perfluorophenyl)ethynyl]benzoic acid (HL1)を設計、合成した。さらに、水素発生反応などの触媒として機能することが知られているRh(II)パドルホイール型錯体にHL1配位子を導入することにより、その置換活性点を保持しつつ単一方向性相互作用によって集積化できるか検討した。

HL1を含むRh(II)パドルホイール型錯体として、I字型錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{L}1)_2]$ および十字型錯体 $[\text{Rh}_2(\text{L}1)_4]$ を合成した。構造は単結晶X線構造解析によって決定した。多点型アレーン-パーフルオロアレーン相互作用によって、I字型錯体では1次元集積構造が、十字型錯体では2次元集積構造が期待通り得られた。さらに、3-ペンタノンが軸位に配位した

十字型錯体では、結晶パッキングにおいて 2 次元シート構造が $\pi$ - $\pi$ スタッキングを介して積み重なることによって、3-ペンタノンがゲスト分子として取り込まれたチャンネル構造が形成されていた。さらに興味深いことに、置換活性点はチャンネル方向に向くように配列していた。これまでにディスクリートなパドルホイール型錯体を用いて、溶媒分子がアクセス可能なチャンネルを有しかつ置換活性点が保たれている超分子構造の構築例はなく、今回が初めての例である。更に、Rh(II) のような錯形成に高温を要する置換不活性なパドルホイール型錯体をユニットとした結晶性の超分子構造構築の報告例は過去に皆無であり、今回得られた構造は大変興味深い研究成果である。また、十字型錯体を用いた電極表面への集積化も試み、電極表面に二次元反応場を構築できるかどうか検討した。

#### 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9件)

Design of Mononuclear Ruthenium Catalysts for Low-Overpotential Water Oxidation, Masaya Okamura and Shigeyuki Masaoka, *Chem. Asian J. [Focus Review]*, **2015**, *10*, 306. 査読有  
DOI:10.1002/asia.201402781

Three Distinct Redox States of an Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Complex, Masaki Yoshida, Mio Kondo, Toshikazu Nakamura, Ken Sakai, and Shigeyuki Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 11519–11523. 査読有  
DOI:10.1002/anie.201406443

Influence of Ligand Flexibility on the Electronic Structure of Oxidized Ni<sup>III</sup> Phenoxide Complexes, Minoru Kawai, Takahide Yamaguchi, Shigeyuki Masaoka, Fumito Tani, Takamitsu Kohzuma, Linus Chiang, Tim Storr, Kaoru Mieda, Takashi Ogura, Robert Szilagy, and Yuichi Shimazaki, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 10195–10202. 査読有  
DOI:10.1021/ic501181k

Electrochemical Behavior of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with a Single Labile Ligand, Go Nakamura, Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Takayoshi Suzuki, Hideo D. Takagi, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 7214–7226. 査読有  
DOI:10.1021/ic5003644

Electrochemical response of metal complexes in homogeneous solution under photoirradiation Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Masaya Okamura,

Masaki Yoshida, and Shigeyuki Masaoka, *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 5327. 査読有  
DOI:10.1038/srep05327

Tuning of Metal-metal Interaction in Mixed-valence States of Cyclometalated Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bearing Tetra(pyridyl)pyrazine or benzene, Takumi Nagashima, Takuya Nakabayashi, Takashi Suzuki, Katsuhiko Kanaizuka, Hiroaki Ozawa, Yu-Wu Zhong, Shigeyuki Masaoka, Ken Sakai, and Masa-aki Haga, *Organometallics*, **2014**, *33*, 4893–4904. 査読有  
DOI:10.1021/om500142t

Arene-perfluoroarene Interactions for Crystal Engineering of Metal Complexes: Controlled Self-assembly of Paddle-wheel Dimers, Takahiro Itoh, Mio Kondo, Mari Kanaike, and Shigeyuki Masaoka, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 6122–6126. 査読有  
DOI:10.1039/C3CE40777B

Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO<sub>2</sub> for Selective Alcohol Oxidation, Satoshi Muratsugu, Min Hwee Lim, Takahiro Itoh, Wipavee Thumrongpatanaraks, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, T. S. Andy Hor, and Mizuki Tada, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 12611–12619. 査読有  
DOI:10.1039/C3DT51142A

A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-electron Transfer Reactions, M. Okamura, M. Yoshida, R. Kuga, K. Sakai, M. Kondo, and S. Masaoka, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13081–13089. 査読有  
DOI:10.1039/C2DT30773A

[学会発表](計23件)

Shigeyuki Masaoka, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation", PACCON2015, Bangkok, Thailand Jan. 22, 2015.

Shigeyuki Masaoka, "Artificial Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation", 8th International Symposium on Nanomedicine (ISNM2014), Ehime University, Matsuyama, Ehime, Japan December 4, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation", 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Hyogo, Japan, November 27, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Electrochemical evaluation of photochemical and catalytic

properties of transition metal complexes", Annual Meeting on Photochemistry 2014, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, October 11, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation", 2nd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, Chuo University, Bunkyo-ku, Tokyo, September 17, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes", Symposium on Molecular Catalysis Toward Sustainable Energy, Nanyang Technological University, Singapore, July 26, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes", 41st International Conference on Coordination Chemistry, Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Singapore, July 22, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes", Supramolecular Coordination Chemistry, Japan-Canada Joint Symposium in CSC2014, Vancouver Convention Centre, Vancouver, Canada, June 4, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Development of Functional Metal Complexes for Artificial Photosynthesis", CU-IMS Faculty Exchange Meeting, Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi, Japan, February 25, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON), Centara Hotel and Convention Centre, Khon Kaen, Thailand, January 9, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes", Joint IMS-KU Workshop on Molecular Sciences towards Green Sustainability, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, January 6, 2014

Shigeyuki Masaoka, "Multi-electron transfer reactions catalyzed by transition metal complexes", Biomimetic Material Conversion in Coordination Chemistry, 63rd JSCC Symposium, University of the Ryukyus, Naha, Okinawa, Japan, November 2, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Artificial Transition Metal Complexes", Molecular mechanism of light-driven water oxidation: photosystem II and

artificial photosynthesis, The 51st Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Kyoto, Japan, October 28, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Metal Complexes", International Symposium for the 70th anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Tohoku University, Sendai, Miyagi, Japan, September 28, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation by Mono- and Multinuclear Metal Complexes", IMS Asian International symposium: Japan-China Joint Coordination Chemistry Symposium for Young Scientists on Advanced Coordination Materials, Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi, Japan, June 14, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes: Mechanisms and a New Catalyst Design", The 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-1), Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka, Japan, June 12, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Mono- and Multinuclear Metal Complexes", Asian International Symposium -Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry-, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan, March 24, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Mono- and Multinuclear Metal Complexes", 2012 OCARINA Annual International Meeting, OCARINA, Sumiyoshi-ku, Osaka, Japan, March 4, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Mono- and Multinuclear Metal Complexes", The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki, Aichi, Japan, January 21, 2013

Shigeyuki Masaoka, "Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes", Environmental Issues and Challenges: Toward Breakthrough by Bioinorganic Chemistry, 62nd JSCC Symposium, University of Toyama, Toyama, Toyama, Japan, September 21-23, 2012

② Shigeyuki Masaoka, "A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward

Multi-electron Transfer Reactions”, Inorganic Photochemistry and Photochemistry - Fundamentals and Applications: Dalton Discussion 13, University of Sheffield, Sheffield, UK, September 10-12, 2012

② Shigeyuki Masaoka, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a “Non-Innocent” Oxidant”, 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Chuo-ku, Fukuoka, Japan, August 13-16, 2012

③ Shigeyuki Masaoka, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a “Non-Innocent” Oxidant”, 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Biopolis, Singapore, July 30-31, 2012

〔図書〕(計3件)

金属錯体を触媒とする水素および酸素発生反応, 吉田将己, 正岡重行, 「CSJ カレントレビュー-15 次世代のバイオ水素エネルギー」, 日本化学会編, 化学同人, pp. 100-108, **2014**, (ISBN: 978-4-7598-1375-3)

Cerium(IV) in an Acidic Solution: A ‘Non-Innocent’ Oxidant, M. Yoshida and S. Masaoka, Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects (Ed., A. Izyumov, G. Plaksin), *Nova Science Publishers, Inc.*, New York, **2013**, pp. 177-185.

金属錯体を用いた水の酸化触媒の創製と人工光合成への挑戦, 近藤美欧, 正岡重行, 人工光合成の実用化に向けた最新技術, 情報機構, **2013**, pp. 84-97.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0)

〔その他〕

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

正岡 重行 (Masaoka, Shigeyuki)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究  
領域・准教授

研究者番号：20404048

### (3) 連携研究者

近藤 美欧 (Kondo, Mio)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究

領域・助教

研究者番号：20619168

### (4) 研究協力者

吉田 将己 (Yoshida, Masaki)

中村 豪 (Nakamura, Go)

岡村 将也 (Okamura, Masaya)

伊東 貴宏 (Itoh, Takahiro)