

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750140

研究課題名(和文) 高効率触媒界面の構築を目指した錯体プラットフォームの開発

研究課題名(英文) Development of complex-platform toward the construction of highly reactive catalytic system

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、高効率な物質変換反応を駆動する界面構造構築の為の一つのアプローチとして、錯体フレームワーク二次元結晶を利用した錯体プラットフォームの構築を目標とした。特に、触媒分子をその活性サイトの反応性を維持した状態で構造体中へと埋め込む手法の確立を目指し、研究を行った。その結果、多点型のアレーン-パーフルオロアレーン相互作用部位を金属錯体へと導入することで、新規機能性触媒ユニットの創製に成功した。また、この機能性ユニットを室温で自己集合させることで、活性サイトを有する錯体フレームワークの構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we aimed to develop a novel assembly of metal complex catalyst to construct the highly effective catalytic system. We examined the construction of framework structure based on metal complexes with compartmental interaction sites. By the use of "multi-point arene-perfluoroarene interaction", the novel metal complex bearing the functional moieties were successfully prepared. Furthermore, the self assembly of the obtained complex at room temperature afforded the desired framework structure with maintaining the lability of catalytic active sites.

研究分野：錯体化学

キーワード：超分子錯体

1. 研究開始当初の背景

現在のエネルギー・環境問題を克服する上で、太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する人工光合成技術に関する研究が高い注目を集めている。太陽光を用いた水の可視光分解反応の研究は、二酸化チタンに代表される無機半導体物質を用いた“不均一系光触媒”による研究と、金属錯体や有機分子を用いた分子性の“均一系光触媒”の二つに大別される。特に、天然の光合成に匹敵する機能を発現させるためには、触媒活性点の反応性を分子レベルで制御する必要があり、後者の“均一系光触媒”が極めて重要な研究対象と言える。しかしながら、本反応を高効率で進行させることは、最先端の科学技術をもってしても極めて困難である。

他方、本反応の実用化に向けた展開を考えた場合、光触媒を均一溶液中のみならず、電極界面上へ固定化した場合においても高効率化させることは大きな課題の一つである。すなわち、人工光合成技術の実用化に当たっては、均一系光触媒を用いた高効率反応界面構造の構築が一つの基幹となる戦略といえる。このような観点から、近年では均一系光触媒を電極表面上に固定化したデバイスとし、デバイス全体としての効率を評価する試みが報告されている。しかしながら、これらの研究例においては、自己組織化単分子膜等、既存の表面固定化技術を錯体触媒の固定化に流用したに過ぎず、界面構造の制御を積極的に行ってはいない為、均一系光触媒を利用した人工光合成系に最適なデバイス化手法を確立したとは言い難い。

2. 研究の目的

本研究課題では、高効率な人工光合成反応を達成する界面構造構築の為の一つのアプローチとして、錯体フレームワーク二次元結晶を利用した錯体プラットフォームの構築を目標に研究を行うこととした。そのために、触媒分子をその活性サイトの反応性を維持した状態で構造体中へと埋め込む手法の確立を目指し、研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、金属錯体触媒に相補的相互作用を導入した新たな機能性ユニットを構築し、これらを室温で自己集合させることにより、高い規則性を有する構造体を構築する。この際、触媒部位の活性サイトを保持することが、反応性を有する構造体の構築にとって極めて重要である。そのため、相補的相互作用としては、配位結合との競合が起きず、かつ水素結合に匹敵する安定化エネルギーを有するアレーン-パーフルオロアレーン相互作用を利用することとした。また、金属錯体触媒としてはプロトン還元による水素発生反応等の触媒として機能することが知られている Rh(II)二核錯体(図 1a)を用い、これらの機能を複合化させた機能性ユニットの自

己集積に関して検討を行うこととした。

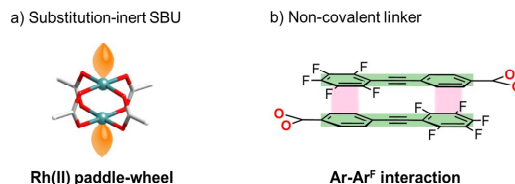


図1 本研究で用いる(a)金属錯体触媒、(b)配位子Lの構造

4. 研究成果

まず、相補的相互作用部位を金属錯体へと導入する為、アレーン部位とパーフルオロアレーン部位を三重結合により連結した新規カルボン酸配位子 L(図 1b)を設計し、4段階の反応を経て合成することに成功した。得られた配位子と炭酸ロジウムを反応させることで Rh₂L₄(THF)₂ 型の組成を持つ Rh paddle-wheel 錯体の合成に成功した。この錯体を THF/ether の混合溶媒から再結晶することで、良好な単結晶が得られた。そこで、単結晶構造 X 線解析にて錯体構造の同定を行い、また室温における自己集積パターンに関して検討した。その結果、得られたパドルホイール錯体は多点アレーン-パーフルオロアレーン相互作用により構築された2次元シート構造を構築しており、さらにこの2次元シートがπ-π相互作用により集積化することで、チャンネル構造を有する多孔性の超分子構造体が構築されていることが明らかとなった(図 2)。また、得られたチャンネルの空間に向かって Rh(II)錯体の活性サイトである axial 位が露出していることも判明した。同様の構造体

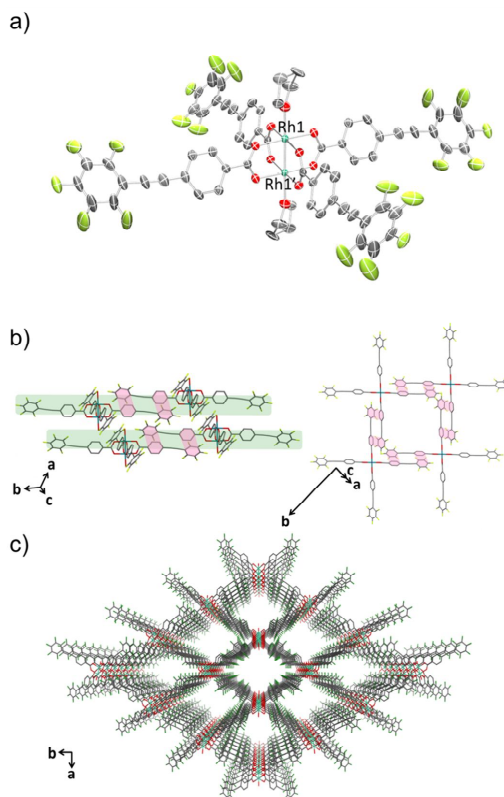


図2 本研究により得られた超分子構造体の構造

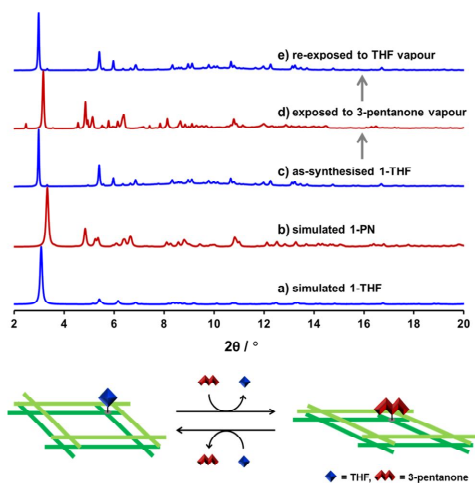


図3 超分子構造体の示す可逆構造変換

は、axial 位に配位する分子を 3-pentanone 或いは 1-アダマンチルアミンへと変化させた場合にも得られた。よって、アレーン-パーフルオロアレーン相互作用は、金属錯体の自己集合様式を戦略的にしうることを示唆された。更に、得られた構造の活性サイトの反応性について調査を行った。図 3 に示す通り、錯体の結晶を THF ならびに 3-pentanone の上記に交互に曝すことで、可逆的に粉末 X 線回折パターンが変化することが判明した。この結果は、本超分子構造体においてはチャンネルの構造を維持した状態で軸位の配位子交換反応が進行し、且つ反応前後でその結晶性が維持されることを示している。

以上の結果から、多点型のアレーン-パーフルオロアレーン相互作用部位を金属錯体へと導入することで、新規機能性触媒ユニットの創製に成功した。また、この機能性ユニットを室温で自己集合させることで、活性サイトを有する錯体フレームワークの構築に成功したと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

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

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

Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Masaya Okamura,

Masaki Yoshida, and Shigeyuki Masaoka
 "Electrochemical response of metal complexes in homogeneous solution under photoirradiation",
Sci. Rep., 査読有、Vol. 4 2014, pp.5327.
 DOI:10.1038/srep05327

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

〔学会発表〕(計 11 件)

伊東 貴宏・近藤 美欧・若林 かおり・金池 真理・正岡 重行
 "配位不飽和サイトを保持した Rh(II)二核錯体ユニットの集積化によるチャンネル構造体の構築とその構造変換"、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 ~ 29 日 日本大学 理工学部船橋キャンパス/薬学部、千葉県船橋市

Takahiro Itoh, Kaori Wakabayashi, Mari Kanaike, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka
 "Construction and Structural Control of Channel with Open Metal Sites by the Self-assembly of Discrete Rh(II) Paddle-wheel Dimer Units", 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2014), Kobe International Conference Center, Kobe, Hyogo, Japan, September 28-October 1, 2014

伊東 貴宏・若林 かおり・金池 真理・近藤 美欧・正岡 重行
 "ディスクリットな Rh (II) 二核錯体ユニットの集積化による配位不飽和サイト内在チャンネルの構築と構造制御"、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 18 ~ 20 日 中央大学 理工学部 後楽園キャンパス、東京都文京区

伊東 貴宏・金池 真理・近藤 美欧・正岡 重行
 "アレーン-パーフルオロアレーン相互作用によるパドルホイール型錯体の自己集積"、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 ~ 30 日 名古屋大学 東山キャンパス、愛知県名古屋市

伊東 貴宏・金池 真理・近藤 美欧・正岡 重行
 "相補的アレーン-パーフルオロアレーン相互作用によるパドルホイール型二核錯体の配列制御"、錯体化学会第 63 回討論会、2013

年 11 月 2~4 日 琉球大学 千原キャンパス、
沖縄県那覇市

伊東 貴宏・金池 真理・近藤 美欧・正岡
重行

"配位子への相補的相互作用部位の導入によるパドルホイール型錯体の自己集積化制御とその構造体"、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、
2013 年 10 月 21~23 日 タワーホール船堀、
東京都江戸川区

Takahiro Itoh, Masaya Okamura, Go
Nakamura, Mio Kondo, Shigeyuki
Masaoka "Syntheses, Structures and
Redox Reactions of Rh(II) Paddlewheel
Dimer Complexes with Complementary
Interactions", Nagoya Symposium 2013,
Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan,
May 23, 2013

伊東 貴宏・岡村 将也・中村 豪・近藤 美
欧・正岡 重行

"相補的分子間相互作用部位を有するパドル
ホイール型 Rh(II) 二核錯体の合成、構造およ
び酸化還元反応"、日本化学会第 93 春季年会、
2013 年 3 月 22~25 日 立命館大学 びわこ・
くさつキャンパス、滋賀県草津市

伊東 貴宏・近藤 美欧・正岡 重行
"ロジウム(II)二核ユニットの自己集積によ
る新規構造体の構築と触媒活性の評価"、第 2
回 CSJ 化学フェスタ 2012、2012 年 10 月 14
~17 日 東京工業大学 大岡山キャンパス、
東京都目黒区

近藤 美欧・吉田 将己・正岡 重行
"五座配位子を有する金属錯体触媒による自
己組織化単分子膜の構築ならびにその機能
評価"、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9
月 21~23 日 富山大学 五福キャンパス、富
山県富山市

伊東 貴宏・近藤 美欧・正岡 重行
"Rh dimer ユニットの自己集積による新規超
分子構造体の構築と触媒活性の評価"、
錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 21~
23 日 富山大学 五福キャンパス、富山県富
山市

〔図書〕(計 1 件)

近藤美欧、正岡重行、情報機構、"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"「人工光合成 実用化に向けた最
新技術」, 2013、pp. 84-94. (ISBN:
978-4-86502-006-9)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://groups.ims.ac.jp/organization/masaoka_g/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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