

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25708011

研究課題名(和文)配位不飽和な自己集合性多核錯体を触媒とする多電子酸化還元反応

研究課題名(英文)Multi-redox reactions catalyzed by multinuclear metal complexes with open metal sites

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) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：窒素固定($N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$)や酸素発生($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$)などの多電子酸化還元を担う生体酵素の活性中心には、複数の金属イオンが小空間に精密に集約・配置された多核金属錯体が含まれている(窒素固定：Fe7Mo八核錯体、酸素発生：Mn4Ca五核錯体)。本研究では、新規な多核金属錯体の合成を行い、その電気化学的挙動ならびに多電子酸化還元反応に対する触媒能を調査した。その結果、(1)オキソ架橋ルテニウム二核錯体における異なる3つの酸化状態の構造および電子状態の解明、ならびに(2)鉄五核錯体を用いた高活性な酸素発生触媒の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Multi-redox reactions such as nitrogen fixation ($N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$) and oxygen evolving reaction ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$) can be effectively catalyzed by multinuclear metal complexes embedded in proteins (nitrogen fixation: Fe7Mo octanuclear complex; oxygen evolving reaction: Mn4Ca pentanuclear complex). In this research, we have synthesized a series of novel multinuclear metal complexes and investigated their electrochemical properties and catalytic activity for multi-redox reactions. As a result, we have succeeded in (1) elucidation of crystal structures and electronic properties of three distinct redox states of an oxo-bridged dinuclear ruthenium complex and (2) development of a pentanuclear iron catalyst for water oxidation.

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

多核金属錯体は、生体内で働く酵素の活性中心に数多く配置されており、様々な高選択的触媒反応において重要な役割を担っている。特に、窒素固定 ($N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$) や酸素発生 ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$) などの多電子酸化還元を担う生体酵素の活性中心には、複数の金属イオンが小空間に精密に集約・配置された多核錯体が含まれている (窒素固定: Fe_7Mo 八核錯体、酸素発生: Mn_4Ca 五核錯体)。従って、多核金属錯体は有用機能性材料を開発するうえで非常に重要な研究対象であるといえる。しかしながら、このような多核錯体を人工的に構築し、多電子酸化還元反応の触媒へと適用することは、極めて困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、自己集合を利用して種々の多核錯体を精密に設計・合成し、その電子状態を理解するとともに、酸素発生をはじめとする多電子酸化還元反応を促す高機能触媒の創製を目指し研究を行った。そのために、(1) オキソ架橋ルテニウム二核錯体における異なる3つの酸化状態の構造ならびに電子状態解明、および(2) 鉄五核錯体を用いた高活性酸素発生触媒の開発、という2つの研究項目に関して研究を遂行することとした。

3. 研究の方法

上述の通り、本研究では、2つの研究項目を実施した。以下それぞれの研究項目に関し、その具体的な研究の方法を記述する。

研究項目(1) オキソ架橋ルテニウム二核錯体における異なる3つの酸化状態の構造ならびに電子状態解明

混合原子価 (mixed-valence, MV) 錯体は、光合成反応等の生体反応における電子移動反応の理解ならびに電子デバイスの構築に資する有用な材料として注目を浴びている。とりわけ二核金属錯体は、MV 錯体を開発する上で重要な分子群である。

本研究では、多彩な酸化還元能を示し、MV 錯体の生成に適していると考えられるオキソ架橋ルテニウム二核錯体群に着目した。その中でも、2種類の安定な多座配位子を有する錯体、 $[(\text{terpy})(\text{bpy})\text{Ru}\{\mu\text{-O}\}\{\text{Ru}(\text{bpy})(\text{terpy})\}]^{n+}$ ($[\text{RuORu}]^{n+}$; terpy = 2,2',6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) を研究対象とした。そして、Chart 1 に示すように、2つの金属中心が同一の価数を有する homovalent な二核錯体に対し、1電子の酸化ならびに1電子の還元反応を進行させ、MV 錯体を合成することを考えた。

$[\text{RuORu}]^{n+}$ の合成は以下の通り行った。まず、 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}$ 型の酸化状態を持つ homovalent 錯体、 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ は、単核錯体である $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$ を原料とし、収率 58% で得た。

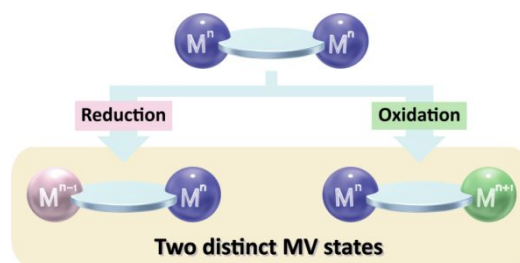


Chart 1. Homovalent な二核錯体への一電子酸化・一電子還元による MV 錯体の生成

$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ に対し酸化剤である $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を作用させることで、 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{IV}}$ 型の酸化状態を有する MV 錯体、 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{IV}}]^{5+}$ が収率 32% で得られた。また、 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ と、還元剤であるデカメチルフェロセンとの反応により、 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}$ 型の酸化状態を有する MV 錯体、 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{3+}$ が収率 60% で得られた。

得られたこれらの錯体に関し、単結晶 X 線構造解析でその構造を決定するとともに、紫外 - 可視 - 近赤外吸収スペクトル測定・ESR 測定・磁化率測定を行い、その電子状態を分析した。その結果、 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ では、2つの不対電子が2つの Ru 中心 (d^5 , 低スピン状態) 上に存在し、反強磁性的に相互作用していることが明らかとなった。更に、DFT 計算の結果から、これらの不対電子は、Ru の $d\pi$ 軌道と架橋 O 原子の p 軌道との $d\pi\text{-}p\pi\text{-}d\pi$ 相互作用により形成された反結合性の $d\pi^*(\text{Ru-O-Ru})$ 軌道に存在することが示唆された。 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ の HOMO と LUMO はいずれも $d\pi^*(\text{Ru-O-Ru})$ 軌道の性質を持つことから、Ru-O-Ru 中心は Ru-O-Ru の軸方向に沿った多重結合性を示す。 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ では、Ru-O 結合の結合次数は 1.5 と計算された。次に、 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ から $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{IV}}]^{5+}$ への一電子酸化反応によつては、 $d\pi^*(\text{Ru-O-Ru})$ 軌道から一電子が除去されることになる。これに伴い、非共有結合性軌道に存在する電子数が減少する為、Ru-O-Ru 金属中心の多重結合性が増大する ($[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{IV}}]^{5+}$ の Ru-O 間結合の結合次数は 1.75) と考えられる。実際に単結晶 X 線構造解析において、金属中心の酸化に伴い、Ru-O 結合距離の減少ならびに、Ru-O-Ru 結合角の減少が観測されており、多重結合性の変化の傾向と一致する。対照的に、 $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{4+}$ から $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{3+}$ への一電子還元反応は $d\pi^*(\text{Ru-O-Ru})$ 軌道への一電子の挿入を意味する。すなわち、 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{3+}$ の生成に伴い非共有結合性軌道に存在する電子数が増加する為、Ru-O-Ru 結合の多重結合性が弱まる ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{3+}$ の結合次数は 1.25) と考えられる。この傾向は単結晶 X 線構造解析により得られた Ru-O 結合距離の増大ならびに、Ru-O-Ru 結合角の増大という測定結果と一致する。以上のより、Ru の酸化数の変化に伴い Ru-O-Ru 中心の多重結合性が大きく影響を受け、Ru-O 間の結合距離ならびに Ru-O-Ru 結合角の変化が起きたと結論付けた。

研究項目(2) 鉄五核錯体を用いた高活性な酸素発生触媒の開発

天然の光合成反応では、酸素発生錯体 (Oxygen Evolving Complex, OEC) と呼ばれる多核金属錯体が酸素発生反応を効率よく触媒する。しかしながら、OEC は生体中でのみ安定な構造であり、そのまま取り出して用いることは困難である。そこで本研究では、OEC の構造を模倣した人工触媒を作るのではなく、新たなデザイン戦略に基づいた多核金属錯体触媒の開発が必要であると考へ、研究を進めた。

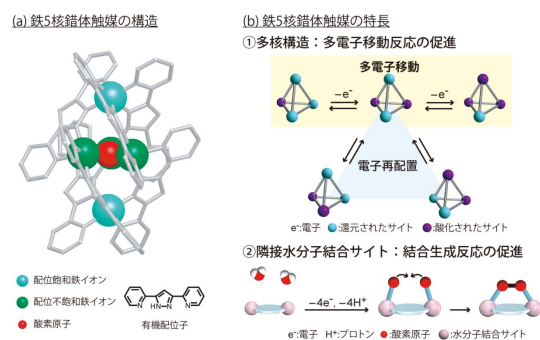


図 1 鉄五核錯体触媒(1)の(a)構造ならびに(b)特長

本研究では、図 1 に示す鉄五核錯体 (1) に着目した。1 は 5 つの金属イオンと 6 つの有機配位子ならびに 1 つの架橋酸素原子からなる「多核構造」を持つ。更に 5 つの金属イオンのうち中央に存在する 3 つは、水分子が結合することが可能な配位不飽和構造であり、またこれらの金属イオンは互いに近い距離にある。すなわち、「近接した水分子の結合サイト」が存在する。1 が有するこれらの構造的特徴は、酸素発生反応の進行に不可欠な多電子移動反応ならびに結合生成反応を高効率化させるうえで極めて重要である。

1 は、金属イオン源と有機配位子をメタノール中室温で混合することで選択的に合成された。生成物の同定は元素分析及び単結晶 X 線構造解析によって行った。続いて、1 の酸素発生能に関して種々の電気化学測定を用いて分析した。まず、1 ならびに基質である水を含む電解質溶液に触媒反応が十分進行する電圧を印加し、電圧印加中に流れた電流値を観測するとともに、反応終了後の気相を分析し生成物を定量した。その結果、生成物として酸素が検出され、酸素発生反応の電流変換効率 (生成した酸素の量を電荷量で割った値、流れた電流のうち酸素発生に使われた電荷の比率を表す) が 96% と非常に高い値であったことから、1 が酸素発生反応を選択的に進行させる触媒であることが確認された。更に、電圧印加時に電荷量がほぼ直線的に上昇しており、1 が高い安定性を有することも明らかとなった。

続いて、1 を触媒とする酸素発生反応の反応速度に関して検討を行った。種々の条件でサイクリックボルタメトリー測定を行い、得られたボルタモグラムを用いて反応速度

を算出したところ、 $1,900 \text{ s}^{-1}$ という値が得られた。この値は、既存の鉄錯体触媒と比較して 1,000 倍以上大きなものであった。また、反応条件が異なるため厳密な比較は難しいものの、植物の光合成における酸素発生反応速度 (毎秒 400 回) をも上回っていた。更に、触媒の耐久性を示す触媒回転数も 100 万回以上と、耐久性も十分に高いことが明らかとなった。

4. 研究成果

本研究の遂行により得られた成果の概要ならびに国内外における位置づけとインパクト、今後の展望は以下の通りである。

研究項目(1) オキソ架橋ルテニウム二核錯体における異なる 3 つの酸化状態の構造ならびに電子状態解明

これまでに、数多くのオキソ架橋ルテニウム二核錯体が合成され、またその酸化還元特性に関して研究が行われてきたが、MV 状態にある錯体の結晶構造解析に成功した例は 3 例存在するのみであった。更に、これらの報告において得られた構造はすべて $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{IV}}$ 型の電荷が局在化した構造であった。一方、本研究で得られた $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{IV}}]^{5+}$ では、 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{IV}}$ 型の酸化状態において電荷が完全に非局在化した錯体の構造決定に初めて成功した。また、 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{ORu}^{\text{III}}]^{3+}$ では、 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}$ 型の錯体において、その構造を初めて明らかにした。加えて、酸化数の変化に伴う構造・電子状態の変化を Ru-O-Ru 中心の多重結合性を考察することで合理的に解釈することにも成功した。従って、オキソ架橋ルテニウム二核錯体の異なる 3 つの酸化状態に関して系統的な研究を行うことに成功した本研究は、MV 系の電子状態に関する新たな知見を与えるとともに、多核金属錯体において金属核間相互作用を制御するための新たな指針を与えたと言える。

研究項目(2) 鉄五核錯体を用いた高活性な酸素発生触媒の開発

水の酸化による酸素発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) に対する高活性な触媒を開発することは、クリーンなエネルギー循環システムの構築、ひいては人類社会の持続可能な発展という観点から極めて重要である。天然の光合成反応においては、OEC と呼ばれる金属錯体が酸素発生触媒として機能し、その触媒能が非常に良好であることが知られている。また人工触媒系においても、今日までに多くの酸素発生能を有する金属錯体が開発されている。しかしながら、(1) 天然の光合成系に匹敵する高い活性を持ち、(2) 耐久性が高く、(3) 安価な金属元素により構築される、という 3 つの条件を満たす錯体触媒の報告例は存在しなかった。一方、本研究では、酸素発生にとって重要な「多核構造」と「隣接する水の結合サイト」を有する新たな酸素発生

触媒分子を開発した。得られた触媒は高い耐久性を有するとともに、安価な鉄イオンを用いた人工的な酸素発生触媒として、初めて植物の光合成を超える反応速度を示した。すなわち、本研究成果は、適切にデザインされた多核金属錯体を用いることで、極めて有用な触媒分子を開発できることを示すものであり、その学術的意義は非常に高い。

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)

Vijayendran K. K. Praneeth, Mio Kondo, Pei Meng Woi, Masaya Okamura, Shigeyuki Masaoka, Electrochemical Water Oxidation by a Tetranuclear Copper Complex, ChemPlusChem, 査読有、2016, 81, 1123 - 1128 (Selected as a Very Important Paper (VIP). Selected as a Back Cover Picture), DOI: 10.1002/cplu.201600322

Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Water Oxidation Catalysts Constructed by Bio-Relevant First-Row Metal Complexes, Chem. Lett. [Highlight Review], 査読有、2016, 45, 1220 - 1231 (Selected as a cover picture), DOI: 10.1246/cl.160639

近藤 美欧, 岡村 将也, 正岡 重行, 植物に学ぶ触媒デザイン 水から酸素をつくる鉄5核錯体、月刊「化学」、査読無、2016, 71(6)、29 - 33

Masaya Okamura, Mio Kondo, Reiko Kuga, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Shinya Hayami, Vijayendran K. K. Praneeth, Masaki Yoshida, Ko Yoneda, Satoshi Kawata, Shigeyuki Masaoka, A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation, Nature, 査読有、2016, 530, 465 - 468, DOI: 10.1038/nature16529

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

[学会発表](計7件)

Masaya Okamura, Reiko Kuga, Satoshi Kawata, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Water oxidation reaction catalyzed by pentanuclear iron complexes, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), March 2-5, 2017, Suzaku Campus, Ritsumeikan University, Kyoto, Kyoto,

Japan

Praneeth Vijayendran, Mio Kondo, Pei Meng Woi, Masaya Okamura, Shigeyuki Masaoka, Electrochemical water oxidation reaction catalyzed by a novel tetranuclear copper complex, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), March 2-5, 2017, Suzaku Campus, Ritsumeikan University, Kyoto, Kyoto, Japan

Praneeth Vijayendran, Mio Kondo, Pei Meng Woi, Masaya Okamura, Shigeyuki Masaoka, Electrocatalytic Water Oxidation by a Tetranuclear Copper Complex, 錯体化学会第66回討論会、2016年9月10~12日、福岡大学、福岡県福岡市

Masaya Okamura, Reiko Kuga, Satoshi Kawata, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Water Oxidation Reaction Catalyzed by Pentanuclear Iron Complexes, 日本化学会第96春季年会、2016年3月24~27日、同志社大学 京田辺キャンパス、京都府京田辺市

Hitoshi Izu, Masaya Okamura, Reiko Kuga, Praneeth Vijayendran, Nagisa Katsuta, Satoshi Kawata, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Syntheses and Electrochemistry of Pentanuclear Metal Clusters, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), November 24-28, 2014, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Hyogo, Japan

深堀 由季乃・吉田 将己・金池 真理・近藤 美欧・正岡 重行, ポリピリジル配位子を有するオキソ架橋ルテニウム錯体の合成とその性質、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 後樂園キャンパス、東京都文京区吉田 将己・近藤 美欧・中村 敏和・酒井 健・正岡 重行, オキソ架橋混合原子価ルテニウム二核錯体の合成・構造および電子状態、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

[図書](計2件)

近藤 美欧, 正岡 重行他、「光触媒/光半導体を利用した人工光合成 最先端科学から実装技術への発展を目指して」, エヌ・ティー・エス、2017, pp. 99-106 (2017). (ISBN: 978-4-86043-477-9)

正岡 重行他、三共出版、「フロンティア生物無機化学」、2016, pp. 303-317

ホームページ等

<https://groups.ims.ac.jp/organization/m>

asaoka_g/
https://www.ims.ac.jp/news/2016/02/12_3396.html

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

(2) 研究協力者

近藤 美欧 (KONDO, Mio)
吉田 将己 (YOSHIDA, Masaki)
岡村 将也 (OKAMURA, Masaya)
伊東 貴弘 (ITOH, Takahiro)
劉 柯 (LIU, Ke)
深津 亜里紗 (FUKATSU, Arisa)
深堀 由紀乃 (FUKAHORI, Yukino)
PRANEETH Vijayendran
伊豆 仁 (IZU, Hitoshi)