

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888023

研究課題名(和文) 金属錯体の光励起を鍵とした新奇な小分子変換システムの創製

研究課題名(英文) Development of small molecule activation systems based on the photoexcitation of metal complexes

研究代表者

吉田 将己 (Yoshida, Masaki)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20712293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、自然界および工業プロセスにおいて最も重要な反応である酸化反応を温和な条件下・低電位で進行させる新奇な触媒システムの構築を目指した。その結果、水を酸素ガスへと酸化する高活性触媒の創製に成功し、既存の触媒設計の指針とは異なる新たな触媒設計の方法論を提案した。自然界の酵素の構造に注目し、非常に温和な条件下でアルコールを酸化する錯体を発見した。酸化反応と一対の反応である還元反応についても、光によって駆動する新奇な還元触媒系を構築した。これらの成果は、温和な条件下における酸化反応や還元反応を効率的に駆動する触媒の構築に新たな知見を与えるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we tried to investigate the development of oxidation and reduction systems under mild conditions. As a result, we have discovered (i) new highly-active water oxidation catalysts based on the construction of the heterometallic reaction center (ii) novel oxo-bridged dinuclear ruthenium complex exhibiting alcohol oxidation activity under mild conditions (iii) photo-induced hydrogen evolution using 3d transition-metal complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 電子状態 触媒・化学プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

現在人類が直面している環境問題を克服する上で、環境負荷の少ない物質変換手法の開拓が高い注目を集めている。このうち、最も基本的かつ重要な物質変換反応の一つである酸化反応を効率的に進行させるため、これまでに多くの研究者らによって様々な金属錯体触媒が開発されてきた。このような金属錯体が酸化反応を触媒する際の鍵中間体となるのが、金属オキソ種である。しかしながら、このような金属オキソ錯体はその生成に大きな化学エネルギーを必要としたり、より高い活性が求められていたりするものも多く、温和な条件下でより高い酸化活性を示す金属オキソ種の開発が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、自然界および工業プロセスにおいて最も重要な反応である酸化反応を温和な条件下・低電位で進行させる新奇な触媒システムの構築を目指した。特に、酸化反応の鍵中間体である金属オキソ種の反応性制御に着目し、不活性小分子を金属錯体で活性化・光活性化するための新奇な方法論の開拓を試みた。

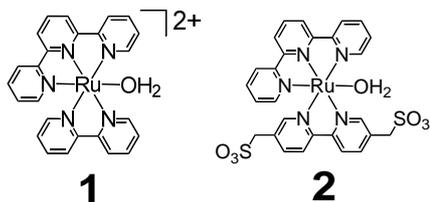
### 3. 研究の方法

(1) 光による効率的な酸化反応の達成を見据え、従来の酸化剤を用いた酸化反応系へと改良を施した。具体的には、従来は水の酸化反応において酸化剤として大過剰に用いられてきた酸化剤・セリウム(IV)を触媒量に抑えた条件でも酸化反応が駆動するような触媒分子設計を行い、セリウム(IV)を酸化剤としてではなく光化学的な水の酸化反応における助触媒として用いるための方法論を開拓した。

(2) 温和な条件下における酸化反応を開拓するため、金属オキソ種の中でも自然界の酸化酵素においてよくみられるオキソ架橋金属二核錯体に着目した。具体的にはオキソ架橋ルテニウム二核錯体を用い、その電子物性を調査するとともに架橋酸素原子による温和な酸化反応について調査した。

### 4. 研究成果

(1) 酸化剤であるセリウム(IV)を助触媒として用いるために、極少量のセリウム(IV)とも高速で反応し水を酸化する触媒の開発が必要となる。代表者らは以前、ルテニウムオキ



スキーム 1 . 触媒 1,2 の分子構造

ソ種が水を酸化する際にセリウム(IV)とのカップリングにより酸素 - 酸素結合が形成されることを見出している(引用文献)。そこで、酸素発生触媒 1(スキーム 1)に対し、セリウム(IV)を捕捉する能力を持ったスルホ基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を導入することを試みた(2、スキーム 1)。

実際に、これらの触媒を用いて酸素発生を行った際の酸素発生量を図 1 に示す。この図から明らかなように、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基を導入した触媒 2 では触媒 1 と比較して明らかな酸素発生触媒能の向上がみられた。また、触媒 2 とセリウム(IV)とを混合して結晶化を行ったところ、確かに-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基がセリウムへと配位しており、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基によるセリウム(IV)の捕捉が確かに起こっていることが確認された。この触媒能の向上は特にセリウム(IV)の濃度が希薄な条件下で顕著であったことから、2 はセリウム(IV)を助触媒として用いるための効率的な触媒であると言える。

本成果はドイツの化学誌 *Angewandte Chemie International Edition* 誌に掲載が決定し、現在印刷中である(発表論文)。

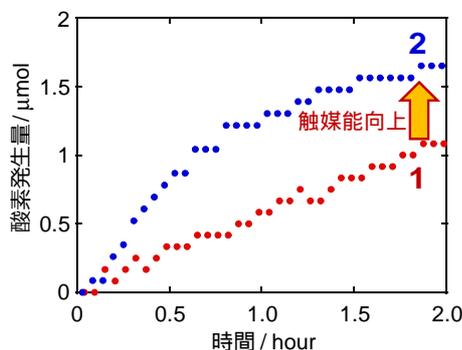
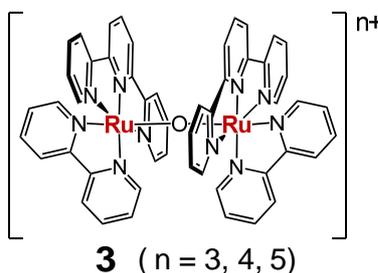


図 1 . 触媒 1 と 2 による酸素発生反応(触媒に対し 12 当量のセリウム(IV)を使用)

(2) 自然界の酸化酵素のような温和な条件下における酸化反応を開拓するため、酵素類似のオキソ架橋二核構造を有するルテニウム二核錯体 3(スキーム 2)をさまざまな酸化状態(価数  $n = 3, 4, 5$ 、スキーム 2 参照)で合成した。

紫外可視吸収スペクトル、電子スピン共鳴スペクトル、単結晶構造解析などを用いてこの錯体の電子構造を検討したところ、ルテニウム原子上の電子が大きくオキソ配位子上



スキーム 2 . 錯体 3 の分子構造

へと非局在化した電子構造であることが判明した。これは、この錯体が比較的低電位で生成しているにもかかわらず、架橋オキソ配位子が活性化され高い反応性を示すことを示唆する結果である。実際にこの錯体をアルコールと反応させたところ、速やかに錯体の一電子還元が進行し、アルコールが酸化されたことが示唆された。

一方、反応性に加え、この錯体の特異的な電子構造は物性化学の面からも非常に興味深い。このような二核錯体において、同一構造で異なる3つの酸化状態で単離・構造解析した例は本系が初めてであり、また  $n = 3$  と  $n = 5$  の酸化状態については、オキソ架橋二核錯体として初めて電荷が完全に2つのルテニウム原子間で非局在化している初めての例でもある。このように系統的に異なる酸化状態の錯体を単離することで、ルテニウムと架橋オキソ配位子との間の多重結合性が酸化状態によって大きく変化していることが結晶構造から明確に示すことができた(図2)。

本成果はドイツの化学誌 *Angewandte Chemie International Edition* 誌に掲載された(発表論文)。

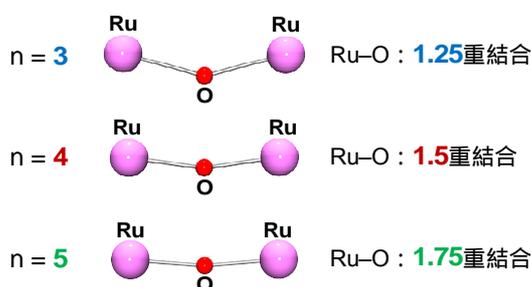
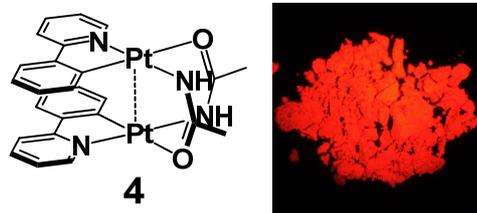


図2 . 錯体3の酸化状態によるルテニウム-酸素間結合の多重結合性変化

(3) 上記のような酸化反応系に加え、酸化反応と一対の反応である還元反応を光で進行させる系にも注目して研究を進めた。

光化学的に還元反応を進行させる錯体として、白金二核錯体は光励起状態で金属間相互作用に由来する非常に強い還元力を持つことから非常に興味深い化合物群である。本研究では特に、強い配位子場により金属の反応性を向上させるフェニルピリジンキレート配位子とし、プロトン供与性のアミド配位子を架橋配位子として用いた白金二核錯体4(スキーム3)に注目して合成を行った。

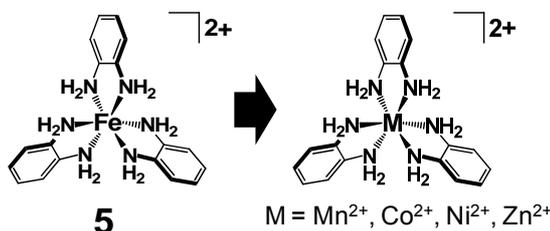
紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、電気化学測定、単結晶構造解析などを用いてこの錯体の電子状態を検討したところ、強い白金間相互作用に由来する高い反応性と発光挙動を併せもつことが明らかとなった。また、この錯体についても成果(2)の錯体3と同様に3つの酸化状態で単離・構造解析に成功するとともに、それらの酸化状態を電気化学



スキーム3 . 錯体4の分子構造と発光写真

的に相互変換できることを示した。本研究をより発展させることにより、二酸化炭素等の効率的な光還元反応へと繋がるのが期待できる。

(4) 上記のような光還元反応系を構築するための一つの手段として、代表者らの所属する研究室では光励起により *o*-フェニレンジアミン配位子の N-H 結合開裂を伴い水素発生を進行させる鉄錯体5(スキーム4)を報告している<sup>2)</sup>。この系をより発展させるために、中心金属である鉄(II)イオンを他の金属イオンへと置換した錯体を系統的に合成し(スキーム4参照)単結晶構造解析を行った。



スキーム4 . 錯体5の分子構造と中心金属イオンの系統的置換

紫外可視吸収スペクトル、単結晶構造解析、および光水素発生実験により、これらの各種錯体は電子状態が中心金属イオンに大きく依存せず、また水素発生能も類似していることが判明した。例として、図3に示すようにこれらの錯体はいずれも光照射に伴い類似した量の水素を発生させる。一方で配位子を *o*-フェニレンジアミンから異なる配位子へと置換した場合は著しく水素発生能が低下し

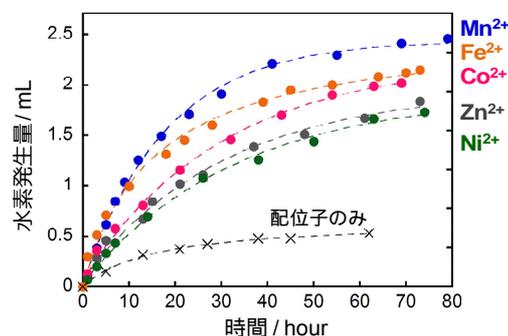


図3 . 錯体5とその金属イオンの異なる一連の錯体による光水素発生挙動

たことから、この反応は金属中心ではなく配位子の電子状態に大きく影響を受けることが判明した。この反応は、従来は光励起状態の寿命が短いことから光反応には不適と考えられてきた鉄錯体を光還元反応へと適用したのみならず、人工光合成の手段の一つとしても非常に興味深い。

本成果はドイツの光化学専門誌 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 誌に掲載が決定し、現在印刷中である（発表論文）

以上のように、代表者は様々な酸化反応の活性中間体として知られる金属オキソ種の反応性制御に着目し、水を酸素へと酸化する高活性触媒、および極めて低い電位でアルコールを酸化する錯体の創製に成功し、論文として報告した。また、還元反応においては極めて高い還元力を持つ光機能性白金錯体や光水素発生を駆動させる 3d 金属錯体系の開発に成功した。これらの成果は、温和な条件下における酸化反応や還元反応を効率的に駆動する触媒の構築に新たな知見を与えるものと期待される。

#### <引用文献>

Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Jiro Abe, Ken Sakai, *Catalysis of Mononuclear Aquaruthenium Complexes in Oxygen Evolution from Water: A New Radical Coupling Path using Hydroxocerium(IV) Species*, *Chemistry - An Asian Journal*, Vol.5, 2010, 2369–2378

Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Masanori Wakizaka, Sho Ueno, Atsushi Kobayashi, Akira Nakayama, Tetsuya Taketsugu, Masako Kato, *Non precious-metal-assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine*, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.135, 2013, 8646–8654.

#### 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）

Masaki Yoshida, Mio Kondo, Sena Torii, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka, *Oxygen Evolution Catalysed by a Mononuclear Ruthenium Complex Bearing Pendant  $\text{SO}_3^-$  Groups*, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 印刷中.  
DOI: 10.1002/anie.201503365

Masaki Yoshida, Show Ueno, Yuka Okano, Akane Usui, Atsushi Kobayashi, Masako Kato, *Photochemical Hydrogen Production from 3d Transition-Metal Complexes bearing o-Phenylenediamine Ligands*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 査読有, 印刷中.  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.05.028

Takahiro Hayashi, Atsushi Kobayashi, Hiroki Ohara, Masaki Yoshida, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Masako Kato, *Vapochromic Luminescence and Flexibility Control of Porous Coordination Polymers by Substitution of Luminescent Multinuclear Cu(I)-cluster Nodes*, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 印刷中.  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00578

Tomomi Koshiyama, Nao Kanda, Koki Iwata, Masayuki Honjo, Sana Asada, Tatsuru Hatae, Yasuhiro Tsuji, Masaki Yoshida, Masaya Okamura, Reiko Kuga, Shigeyuki Masaoka, Masaaki Ohba, *Regulation of Cerium(IV)-driven  $\text{O}_2$  Evolution Reaction using Composites of Liposome and Lipophilic Ruthenium Complexes*, *Dalton Transactions*, 査読有, 印刷中.  
DOI: 10.1039/C5DT00793C

Masaki Yoshida, Mio Kondo, Toshikazu Nakamura, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka, *Three Distinct Redox States of an Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Complex*, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, Vol.53, 2014, 11519–11523.  
DOI: 10.1002/anie.201406443

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

Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, *Electrochemical response of metal complexes in homogeneous solution under photoirradiation*, *Scientific Reports*, 査読有, Vol.4, 2014, 5327.  
DOI: 10.1038/srep05327

Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, *Cerium(IV)-driven Oxidation of Water Catalyzed by Mononuclear Ruthenium*

Complexes,  
Research on Chemical Intermediates, 査読有,  
Vol.40, 2014, 3169–3182.  
DOI: 10.1007/s11164-014-1824-1

吉田 将己,  
窒素を切断する“鉄”の力 窒素分子を  
アンモニアに還元する鉄錯体触媒,  
月刊「化学」, 査読無, Vol.69, No.1, 2014,  
67–68.

[学会発表](計8件)

吉田 将己, 舌間 穂高, 中島 愛梨, 屋  
代 尚希, 小林 厚志, 加藤 昌子,  
シクロメタレート型白金複核錯体が示す多  
段階クロミック特性, 日本化学会第95春季  
年会, 2015年3月25日~29日, 日本大学船  
橋キャンパス(船橋)

Masaki Yoshida, Sho Ueno, Akane Usui,  
Atsushi Kobayashi, Masako Kato,  
Syntheses, structures, and photo-induced  
hydrogen evolution of 3d transition metal  
complexes bearing *o*-phenylenediamine, 2014  
International Conference on Artificial  
Photosynthesis, 2014年11月24日~28日, 淡  
路夢舞台国際会議場(兵庫)

Masaki Yoshida, Naoki Yashiro, Hotaka  
Shitama, Atsushi Kobayashi, Masako Kato,  
Synthesis, Structures, and Photochromic  
Behavior of Acetamidato-bridged Mixed-valent  
Platinum Complexes Bearing a  
Cyclometalating Ligand, 錯体化学会第64回  
討論会, 2014年9月18日~20日, 中央大学  
後楽園キャンパス(東京)

Masaki Yoshida, Naoki Yashiro, Hotaka  
Shitama, Atsushi Kobayashi, Masako Kato,  
Synthesis and Photochromic Behavior of  
Acetamidato-bridged Mixed-valent Platinum  
Complexes bearing a Cyclometalating Ligand,  
26th International Conference on  
Organometallic Chemistry, 2014年7月13日  
~18日, ロイトン札幌(北海道)

Masaki Yoshida, Mio Kondo, Toshikazu  
Nakamura, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka,  
Syntheses, Structures, and Electronic Properties  
of Oxo-bridged Mixed-valent Dinuclear  
Ruthenium Complexes, Sokendai Asian Winter  
School, 2013年12月10日~13日, 岡崎コン  
ファレンスセンター(愛知)

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日~4日, 琉球

大学(西原町)

吉田 将己, 近藤 美欧, 金池 真理, 正  
岡 重行,  
五座配位子を用いた8族錯体の合成並びに  
触媒機能評価, 錯体化学会第63回討論会,  
2013年11月2日~4日, 琉球大学(西原町)

吉田 将己, 近藤 美欧, 中村 敏和, 酒  
井 健, 正岡 重行,  
複数の混合原子価状態を発現するオキソ架  
橋ルテニウム二核錯体の合成・構造及びそ  
の電子状態, 第19回錯体化学若手の会中  
部・東海地区勉強会, 2013年9月21日, 岡  
崎コンファレンスセンター(愛知)

[図書](計2件)

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, 化学同人, 2014年, 174  
(100–108)

Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka,  
Cerium: Molecular Structure, Technological  
Applications and Health Effects, Nova Science  
Publishers, 2013年, 235 (177–185)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 将己 (YOSHIDA, Masaki)  
北海道大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 20712293