

「分子複合系の構築と機能」
平成12年度採択研究代表者

田中 晃二

(岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 教授)

「化学エネルギー変換素子の構築」

1. 研究実施の概要

本研究ではプロトン濃度に従って平衡系で存在するアコ、ヒドロキソおよびオキソ-金属錯体を用いて水の酸化的活性化による新規酸化反応触媒の開発と化学反応で放出される自由エネルギーの有効利用を探る。特に、有機化合物が有する化学(結合)エネルギーを熱以外のエネルギー形態に変換しうる反応系は枯渇性資源に頼らない環境調和型プロセスの構築であり、その観点から有機化合物の酸化反応により化学エネルギーから電気エネルギーへの直接変換を行い、二酸化炭素還元反応等に電子を供給しうる反応系を構築することを目的とする。

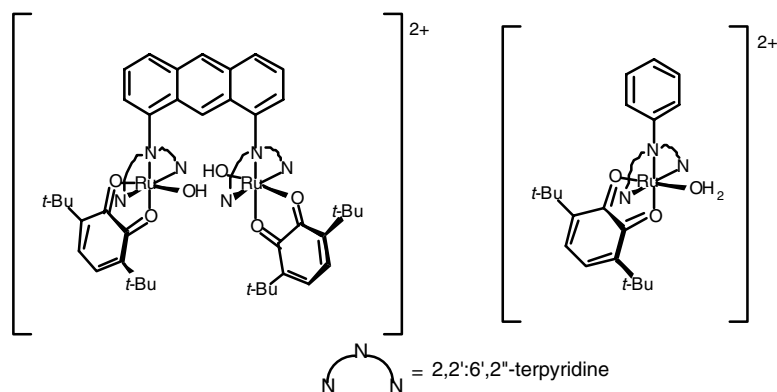
2. 研究実施内容

(1) プロトン濃度勾配からの電気エネルギーへの変換反応

アクアRu金属錯体に適当な置換基を有するキノン配位子を導入すると、アクア配位子からのプロトン解離で生じる負電荷は分子内電子移動によりキノン配位子へ移る。その結果、生成するヒドロキシRuセミキノン錯体の酸化電位がアクアRuキノン錯体の還元電位よりも負側にある際には、プロトン濃度勾配は直接、電気エネルギーに変換可能であることが判明した。たとえば、イオン交換膜で仕切られたH型セルの両方にアクアRuキノン錯体を加え、片方のセルに2等量のOH⁻を加えると、2つのセルの間には最大1.2Vにも達する起電力が発生した。さらに外部回路を通じて2つのセル中に存在する金属錯体間で酸化還元反応を行わずと、中和反応(H⁺ + OH⁻ → H₂O: G = -56.5 kJ/mol)で放出される自由エネルギーは直接、電流に変換可能であることが判明した。

(2) 炭素-水素結合開裂

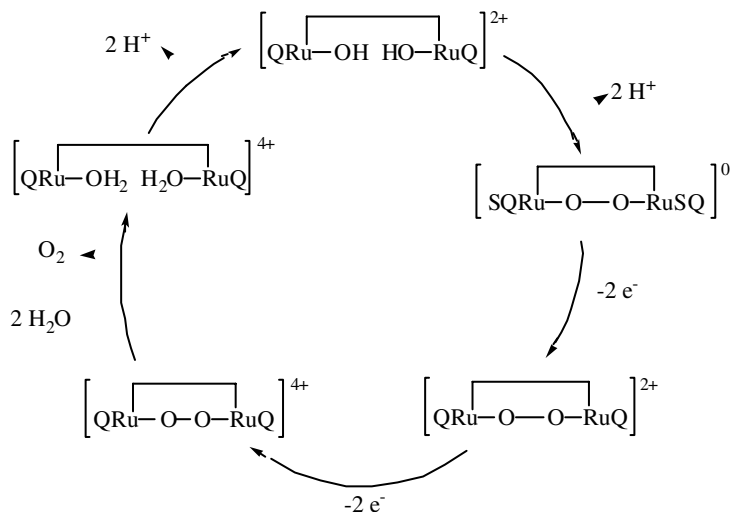
2核ヒドロキソRuキノン錯体の酸化体は隣接した二つの炭素原子からの水素引き抜き反応は、相当する単核錯体の酸化体に比べて圧倒的に活性であった。一方、二つの水素原子が距離的に離れた1,8-ジヒドロアントラセンからの水素引き抜き反応では単核の金属錯体の酸化体は触媒として機能するのに対して、2核錯体は不活性であった。これらの結果は単核の錯体による水素引き抜き反応ではフリーラジカル中間体を經由することが必要なのに対して、2核オキソ錯体による



水素引き抜き反応では、そのような不安定中間体を経由することなく反応が進行するためだと思われる。このように炭化水素類からの水素引き抜きの反応の活性を増大させるためには、目的に合致させたモノオキソとジオキソ錯体の使い分けが極めて重要であることが判明した。

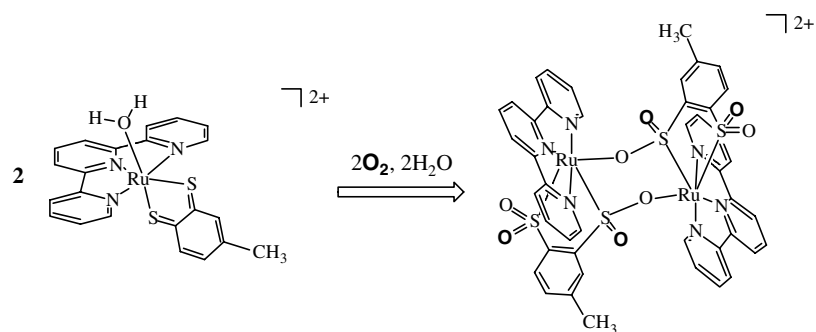
(3) 水の4電子酸化反応

2核金属錯体では二つのキノン配位子と二つのRu原子の酸化還元反応で容易に4電子の酸化体を形成させることが可能である。特に、2つのヒドロキソ間距離が近く酸素-酸素結合が生成し易い2核錯体では水の4電子酸化による酸素発生に大きな活性を示すことを明らかにした(ターンオーバー数35000) (スキーム1)。



(4) プロトン濃度勾配を利用したイオウ配位子の活性化

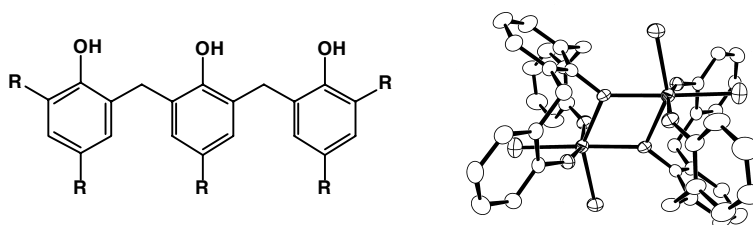
チオレン配位子を含むアクアRu錯体ではアクア配位子からのプロトン解離により還元型のチオレン配位子が生成する。その結果、チオレン配位子のイオウ原子は分子状酸素に引き続いて水分子の攻撃を受け、水由来の酸素が架橋した2核



錯体を形成する。この結果はプロトン濃度勾配からのエネルギー変換を行うためには電荷の蓄積サイトの選択が重要であることを示している。

(5) 小分子取り込みを目指した分子設計

カリックス[*n*]アレーンの部分構造をもつ架橋型フェノールを配位子として、中心金属にチタン、ニオブおよび鉄を用いて錯体を合成した。その結果、架橋型フェノキシド配位子は様々な配位様式で金属に結合できることを明らかにした。特に架橋型フェノキシド配位子の3つのフェニル基が取り囲んだ空間が中心金属の近傍に形成されている点は興味深い。今後、この空間への窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、アセチレン等の小分子の取込みと中心金属上での活性化を目指し研究を進めていく。



3 . 主な研究発表の成果 (論文発表)

T. Wada, K. Tsuge, and K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39, 1479 (2000)
 “ Electrochemical Oxidation of Water to Dioxygen Catalyzed by the Oxidized Form of the Bis(ruthenium-hydroxo)Complex in H₂O ”

T. Wada, K. Tsuge, and K. Tanaka, *Chem. Lett.* 911 (2000) “ Oxidation of Hydrocarbons by Mono- and Dinuclear Ruthenium Quinone Complexes via Hydrogen Atom Abstraction ”

T. Wada, K. Tsuge, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.* 40, 329 (2001) “ Syntheses and Redox Properties of Bis(hydroxoruthenium)Complexes with Quinone and Bipyridine Ligands. Water-Oxidation Catalysis ”

T. Tomon, D. Ooyama, T. Wada, S. Kazushi and K. Tanaka, *Chem. Comm.*

- (2001) in press, "A Ru-carbene Complex with a Metallacycle Involving a 1,8-naphthylidene framework"
- K. Tsuge, M. Kurihara and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73, 607-614 (2000)
"Energy Conversion from Proton Gradient to Electricity Based on Characteristic Redox Behavior of an Aqua Ruthenium Complex"
- E. Fujita, M. Chou and K. Tanaka, *Appl. Organomet. Chem.* 14(12), 844-846 (2000)
"Characterization of Ru(bpy)₂(CO)(COO) prepared by CO₂ addition to Ru(bpy)₂(CO) in Acetonitrile"
- D. Ooyama, T. Tomon, K. Tsuge and K. Tanaka, *J. Organometallic Chem.* 619, 299-304 (2001)
"Structural and Spectroscopic Characterization of Ruthenium (II) Complexes with Methyl, Formyl, and Acetyl Groups as Model Species in Multi-step CO₂ Reduction"
- T. Nagata and K. Tanaka, *Inorg. Chem.* 39, 3515-3521 (2000)
"Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(III) Complexes"
- K. Aikawa and T. Nagata, *Inorg. Chim. Acta.* 306, 223-226 (2000)
"Synthesis of a Dinucleating Ligand Xanthene-bis(tris(2-pyridylmethyl)amine) and Its Manganese Complex"
- Y. Yamamoto, H. Kitahara, R. Ogawa, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, and K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 4310-4319 (2000)
"Ru(II)-Catalyzed Cycloadditions of 1,6-Heptadiynes with Alkenes: New Synthetic Potential of Ruthenacyclopentatrienes as Biscarbenoids in Tandem Cyclopropanation of Bicycloalkenes and Heteroatom-Assisted Cyclocotrimerization of 1,6-Heptadiynes with Heterocyclic Alkynes"
- H. Kawaguchi and K. Tatsumi, *Chem. Commun.* 2000, 1299 - 1300
"Synthesis and Structures of Half-sandwich W(VI)Tris(selenido) and W(II)Selenolato Complexes".
- H. Sugimoto, K. Tsuge and K. Tanaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 57-63 (2001)
"Ruthenium Terpyridine Complexes with mono- and bi-Dentate Dithiolene Ligands".
- H. Sugimoto and K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* 622, 280-285 (2001)
"Syntheses of New Ruthenium Carbonyl Terpyridine o-Phenylene Complexes: Strong Interaction Between Carbonyl and o-Phenylene Ligands".