

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」

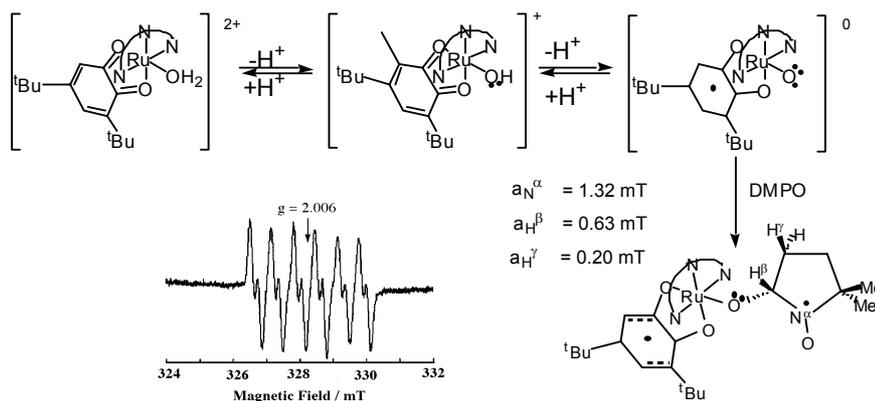
1. 研究実施の概要

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-金属錯体を利用した水の酸化の活性化による新規酸化反応活性種の開発により酸化反応で放出される自由エネルギーから電気エネルギーへの変換を探索する。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の開発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が有する化学エネルギーからの電気エネルギーへの変換と二酸化炭素還元反応による電気エネルギーからの化学エネルギーへの変換を起こ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) プロトン濃度勾配を利用したオキシラジカル Ru 錯体生成

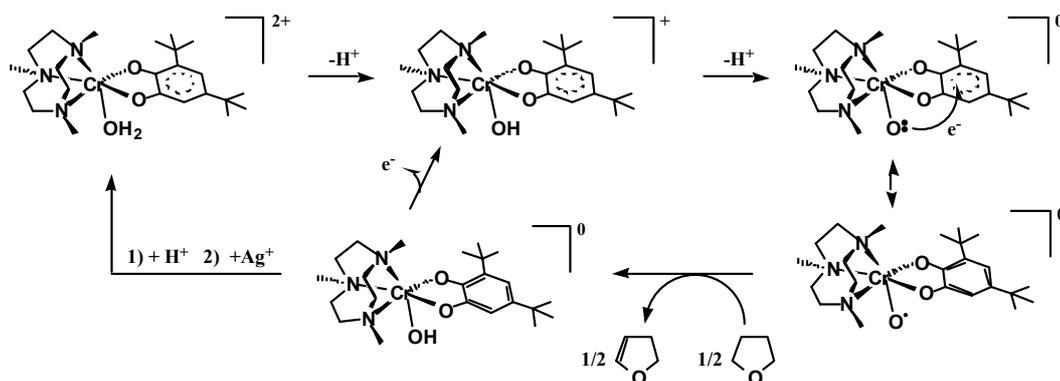
3, 5-ジブチルキノンを有するアクア Ru 金属錯体では、アクア配位子からのプロトン解離でヒドロキシ Ru キノン錯体が生成する。後者のプロトンがさらに解離するとオキソ配位子上で生じた負電荷は分子内電子移動によりキノン配位子へ移る。その結果、オキシラジカルを有するオキソ Ru セミキノン錯体が形成する。オキシラジカルの存在は低温での3重項 ESR シグナルならびにスピントラップ剤 (DMPO) 共存下での ESR スペクトルにより明らかとなった。



(2) 炭素-水素結合開裂

上記のオキシラジカルを有するオキソ Ru セミキノン錯体は有機化合物の酸化反応に対しては不活性であり、その1電子酸化体オキソ Ru キノン錯体は1,8-ジヒドロアントラセン等の環状ジェンからの水素引き抜き反応には活性を示した。一方、アクア Cr(III)セミキノン錯体は pH 11 の水

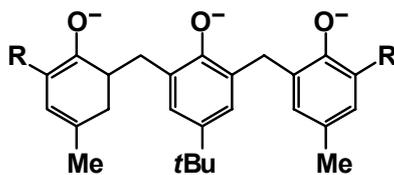
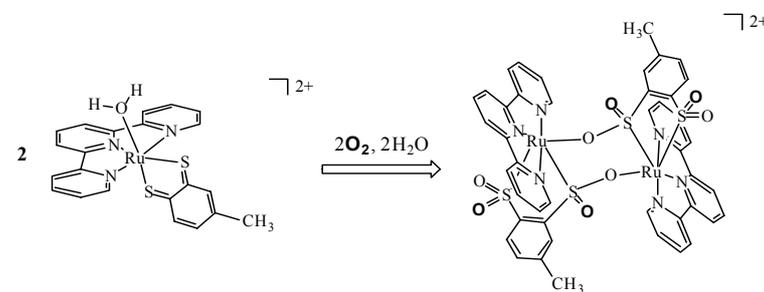
/THF(9:1 v/v)中でヒドロキシ Cr(III)セミキノン錯体を経由してオキシ Cr(III)カテコール錯体ではなくヒドロキシ Cr(III)カテコール錯体が生成した。この事はヒドロキシ Cr(III)セミキノン錯体からの脱プロトンで生成するオキシルラジカル性を有するオキシ Cr(III)カテコール錯体が THF から水素原子を引き抜いてヒドロキシ Cr(III)カテコール錯体が生成したことを示している。水分子由来のオキシ金属錯体は炭素-水素結合切断しうることが明らかとなった。



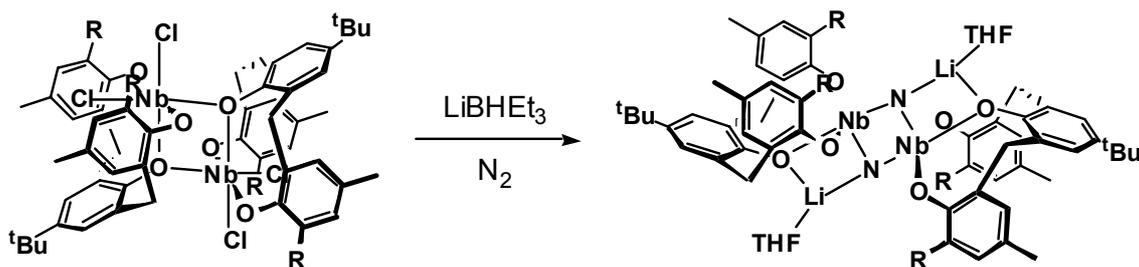
(3) プロトン濃度勾配を利用した硫黄配位子の還元的活性化

アクア Ru キノン錯体では脱プロトンにより生成するオキシ Ru セミキノン錯体は空気に対して安定である。一方、アクア Ru ジチオレン錯体ではアクア配位子からのプロトン解離で生成する還元型のジチオレン配位子のイオウは大気中の酸素分子で酸化され引き続いて水分子の求核攻撃を受けた後、水分子由来の酸素が架橋する2量化反応が起こる。その結果、生成した2核 Ru 錯体には2分子の酸素分子と2分子の水由来の酸素原子が含まれた。

以上の結果は大気中でのプロトン濃度勾配を利用した配位子への電荷の蓄積に関してはジチオレンよりもキノンの方が



配位子 L



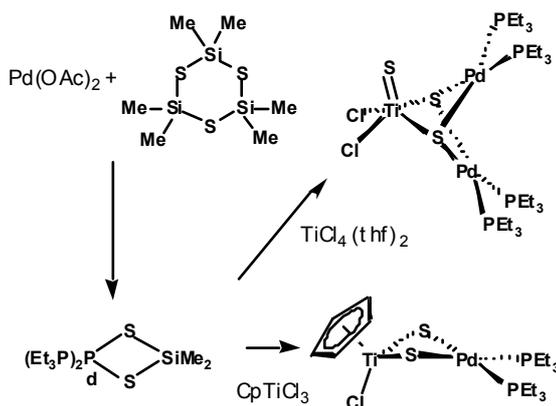
優れていることを示した。

(4) 金属硫黄クラスターの合理的合成法の開発

ケイ素-硫黄結合をもつシリルチオーラト配位子をもちいて一連の遷移金属錯体の合成を行った。その結果、ケイ素の置換基を変えることにより、シリルチオーラト錯体の反応性を制御できることを明らかにした。さらに得られたシリルチオーラト錯体を前駆体とすることにより、温和な条件下で異核金属硫黄クラスターが得られることを見出した。例えば下記のパラジウム錯体を用いることにより、2核および3核クラスターを容易に合成できる。

(5) 金属錯体による小分子活性化

反応過程での配位子の不均化の防止、配位不飽和種の創出および分子認識能の付与を目指し、新規配位子としてメチレン鎖架橋のフェノール3量体(L)を設計・合成し、錯体合成を行った。その結果、配位子 L をもつニオブ錯体とヒドリド試薬を窒素雰囲気下で反応させると、室温、常圧で窒素-窒素3重結合の切断が起こり、ニトリド錯体が生成することを見出した。これは従来に無いタイプの窒素固定反応であり、温和な条件下での金属錯体を用いた窒素固定反応への新しい展開が期待できる。



3. 研究実施体制

(1) 分子研グループ

- ① 田中晃二(教授)
- ② エネルギー変換と二酸化炭素還元反応の開発

(2) 福島大学グループ

- ① 大山 大(助教授)
- ② 二酸化炭素還元反応の開発

(3) 大阪市大グループ

- ① 杉本秀樹(助手)
- ② エネルギー変換反応の開発

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- 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” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 57-63 (2001).
- H. Sugimoto and K. Tanaka, “Syntheses of New Ruthenium Carbonyl Terpyridine o-Phenylene Complexes: Strong Interaction Between Carbonyl and o-Phenylene Ligands” *J.*

Organomet. Chem. **622**, 280–285(2001).

- T. Wada, K. Tsuge and K. Tanaka, “Synthesis and Redox Properties of Bis(ruthenium–hydroxo)complexes with Quinone and Bipyridine Ligand as a Water–Oxidation Catalysts”, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 329 (2001)
- T. Tomon, D. Ooyama, T. Wada, K. Shiren and K. Tanaka, “A Ru–carbene Complex with a metallacycle involving a 1,8–naphthylidene framework”, *Chem. Comm.* **2001**, 1100–1101.
- K. Ito, T. Nagata and K. Tanaka, “Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine 1,1"-Dioxide”, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6331–6333.
- H. Sugimoto and K. Tanaka, “Synthesis of new ruthenium carbonyl terpyridine o-phenylene complexes: strong interaction between carbonyl and o-phenylene”. *J. Organometallic Chem.*, **2001**, 622, 280–285.
- K. Tanaka and D. Ooyama, “Multi-electron reduction of CO₂ via Ru–CO₂, –C(O)OH, –CO, –CHO, and –CH₂OH species”. *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 226, 211–218.
- H. Kawaguchi and K. Tatsumi, “Synthesis of a Cp* Complex of Tungsten with Three Different Chalcogenido (O²⁻, S²⁻, and Se²⁻) Ligands”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1266–1268.
- Y. Sunada, Y. Hayashi, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, “Alkynethiolato and Alkyneselenolato Ruthenium Half-Sandwich Complexes: Synthesis, Structures, and Reactions with (η^5 -C₅H₅)₂Zr”, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7072–7078.
- Y. Arikawa, H. Kawaguchi, K. Kashiwabara and K. Tatsumi, Trithiotungsten(VI) “Complexes Having Phosphine–Thiolate Hybrid Ligands: Synthesis and Cluster Forming Reactions with CuBr, FeCl₂, and [Fe(CH₃CN)₆](ClO₄)₂”, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 513–520.
- H. Kawaguchi and T. Matsuo, “Binuclear Iron(II) Complex from a Linked-bis(amidinate) Ligand: Synthesis and its Reaction with Carbon Monoxide”, *Chem. Commun.* **2002**, 958–959.
- T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, “Palladium Dimethylsilanedithiolato Complex: a Precursor for Ti–Pd and Ti–Pd₂ Heterometallic Complexes”, *Chem. Commun.* **2002**, 988–989.

(2) 特許出願

平成13年度特許出願件数 1件