



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of Molecule-based Multi-electron/proton Transfer Systems based on Non-precious Metal Complexes with Electron/proton Pooling Ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	脇坂, 聖憲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12330号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61715
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Masanori_Wakisaka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 脇 坂 聖 憲

学 位 論 文 題 名

Construction of Molecule-based Multi-electron/proton Transfer Systems

based on Non-precious Metal Complexes with Electron/proton Pooling Ligands

(電子・プロトンプーリング配位子を有する非貴金属錯体を基軸とした分子性多電子・プロトン移動系の構築)

化石燃料に依存していることに由来するエネルギー問題を解決する切り札として、半永久的に使用可能な一次エネルギーである再生可能エネルギーに期待が寄せられている。再生可能エネルギーと汎用な水素源である水から作り出される水素は、フィッシャー・トロプシュ過程や燃料電池に利用されている貯蔵可能な有用な二次エネルギー源である。そのため、水分解触媒並びに水素吸蔵材料開発が求められている。水分解や化学的な水素脱着過程は多電子及びプロトン移動反応であり、それらの反応の革新的な設計及び開発が求められている。そこで本研究は、配位子上における電子・プロトン移動活性 (図 1 上) を基軸とした新しい多電子・プロトン移動反応系の開発を目的とする。本研究の課題は、i) ホモ・ヘテロ型金属イオン配位サイトを有するレドックス活性錯体配位子 (RML) による金属並びに配位子中心の多電子移動系の構築、ii) 電子・プロトン移動活性配位子を活用した光水素発生反応系の構築である (図 1 下)。以上のような研究の背景と目的を第一章で述べた。

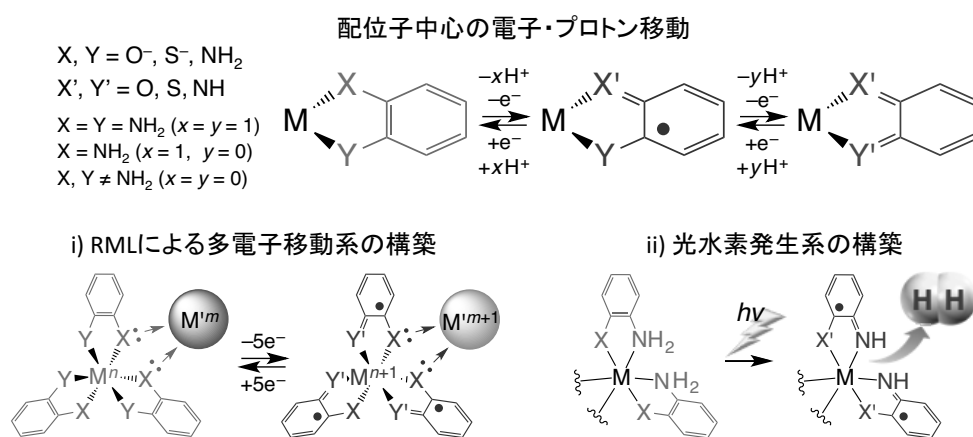


図 1. 本研究の電子・プロトン移動反応の設計及び課題

第二章では、ヘテロサイト型 RML である $(Bu_4N)fac-[Mo^V(Mp)_3]$ (**1**) ($Mp = 2\text{-mercaptophenolato}$) による選択的金属捕捉、集積体の構造、外部刺激による集積化の制御、並びに金属中心の電子移動特性について記述した。錯体 **1** は、 Mn^{2+} を O サイトで選択的に捕捉することによりディスクリートな 2:1 錯体である $[Mn^{II}\{Mo^V(Mp)_3\}(H_2O)(MeOH)]$ (**2**) を形成する一方、S サイトで選択的に Cu^+ を捕捉することにより一次元配位高分子である $[Cu^I\{mer-Mo^V(Mp)_3\}(MeCN)]_n$ (**3**) を形成した。更に錯体 **2** は、 Mn^{2+} の捕捉により RML の電子受容性が向上すると共に、集積化により段階的な金属中心の二電子移動を示した。本章では、錯体 **1** の O/S 選択的金属捕捉及び金属

中心の多電子移動を初めて明らかにした。

第三章では、ホモサイト型 RML である $(\text{Et}_3\text{NH})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{F}_4\text{Cat})_3]$ (**4**) (F_4Cat = perfluorocatecholato) の合成、ゲスト金属イオンとの相互作用、並びに配位子中心の電子移動特性について記述した。錯体 **4** は配位子中心の三段階の可逆な酸化反応を示した。錯体 **4** にゲスト金属イオンとして Cu^{2+} を作用させると、レドックス反応により $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{F}_4\text{Cat})_2(\text{F}_4\text{SQ})]^{2-}$ (F_4SQ = perfluorosemiquinonato) 及び Cu^+ を与える一方、 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} を O サイトで捕捉し、アセトニトリル中で 1:1 錯体を形成した。これらのゲスト金属イオンとの相互作用により、RML の酸化電位がポジティブシフトすると共に、ゲスト金属種に応じた電子移動特性を示した。本章では、錯体 **4** が溶液中で RML として機能することを初めて明らかにした。

第四章では、ヘテロサイト型 RML である $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{fac}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Mp})_3]$ (**5**) による金属捕捉、集積体の構造、並びに配位子及びゲスト金属中心の電子移動特性について記述した。錯体 **5** はアセトニトリル中で可逆な一電子酸化反応を示した。一電子酸化体は近赤外領域に混合原子価間電荷移動遷移を示すことから、この酸化過程は配位子中心の反応であることを確認した。更に、錯体 **5** はゲスト金属として K^+ をサイト非選択的に捕捉し、ハニカム型 2-D 配位高分子 $[\text{K}_3\{\text{fac}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Mp})_3]\}_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**6**) を構築する一方、 Co^{3+} を S サイトで選択的に捕捉し、ディスクリートな 2:1 錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}\{\text{fac}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Mp})_3]\}_2]^{3-}$ (**7**³⁻) を含む集積構造を与えた。本章では、錯体 **5** のゲスト金属に依存した集積型構造の形成、並びに配位子中心及びゲスト金属中心を変調可能な電子移動特性を初めて明らかにした。

第五章では、電子プロトン移動活性配位子である *o*-phenylenediamine (Opda) を有する $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Opda})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**8**) の構造、光水素発生反応並びにその反応機構について記述した。Opda のテトラヒドロフラン溶液に対し、室温で $\pi\text{-}\pi^*$ を励起する 300 nm 光を照射しても水素はほとんど発生しなかった。それに対して、 $\text{Fe}(\text{II})$ が共存することにより、溶液中で錯体 **8** を形成し、光照射により水素を発生することが確認された。この光水素発生反応における電子及びプロトン源は Opda であり、配位子を中心とした機構で水素が発生されることが明らかとなった。また、電子及びプロトンキャリアとしてヒドロキノンが共存することにより、水素発生は触媒的に進行した。本章では、非貴金属である錯体 **8** を用いた室温における配位子中心の光水素発生反応を初めて明らかにした。

第六章では、電子プロトン移動活性配位子である 2-aminophenolato (ApH) を有する $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ApH})_2(\text{MeOH})_2]$ (**9**) の構造、光メタノール脱水素反応並びにその反応機構について記述した。ApH₂ 及び ApH⁻、錯体 **9** のメタノール溶液に対し、室温で $\pi\text{-}\pi^*$ を励起する 289 nm 光を照射することにより、メタノールをホルムアルデヒドやギ酸へ酸化すると共に水素を発生することが確認された。一方、錯体 **9** の CT を励起する 350 nm 光照射では、ApH₂ もしくは ApH⁻ ではメタノール脱水素活性を示さないのに対し、錯体 **9** はその活性を示した。本章では、非貴金属である Fe 錯体を用いた室温における光メタノール脱水素反応を初めて明らかにした。

以上のことから、本研究は RML を基軸とした多電子移動活性集積体を構築し、非貴金属と有機配位子の協奏による金属、配位子、そしてゲスト金属中心の多電子移動を明らかにした。更に、電子・プロトン移動活性配位子を活用した光水素発生反応系を構築し、配位子上での電子プロトンプーリング活性を介した光水素発生並びに水素キャリアの光脱水素反応を室温で駆動させることに成功した。これらの結果は、多電子多プロトン移動を要求する水分解並びに水素吸蔵・発生反応に対し、非貴金属と有機配位子が協奏する新しい触媒及び材料開発の設計指針を与える。