

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		金属一配位子協奏機能に基づく酸素発生触媒の創製			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Oxygen Evolution Catalysts Based on Metal-Ligand Cooperation			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓)クワタ	名)シゲキ	研究期間 B	2013 ~ 2015 年
	漢字 CB	桑田	繁樹	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Kuwata	Shigeki	研究機関名	東京工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京工業大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめて下さい。)					
<p>水の酸化による酸素発生は、光合成過程や、燃料電池の電極触媒などと密接に関連する重要な反応であり、高効率な触媒の開発が強く求められている。本研究では、水からのプロトン移動が可能な部位を含み、かつ柔軟な酸化還元特性を示す配位子を有する新たな錯体触媒の設計合成とともに、これを活用した温和な条件下での円滑な触媒的酸素発生反応の実現を目指した。</p> <p>まず、金属の第二配位圏内にピラゾール、あるいはプロテック N-ヘテロ環状カルベンなどのプロトン応答部位を複数配列することができるようなピンサー型骨格をもつ配位子を設計し、それらの配位子の配位挙動を検討した。その結果、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウムなど、酸素発生能をもつことが知られている様々な遷移金属に対してプロテックなピンサー型配位子が配位した新規錯体を系統的に合成することができた。</p> <p>つづいて酸素発生につながる知見を得るために、一連の錯体と水、酸素との反応を試みたところ、鉄錯体が酸素によって酸化を受け、オキソ架橋二核錯体を与えることを見出した。これは酸素発生の逆反応に対応する反応とみなすことができる。しかしながらこれらの錯体では、水からの酸素発生を観測することはできなかった。</p> <p>一方で、一連の錯体は金属の近傍に複数のプロトン応答性配位子が位置する独特な構造をもち、水や酸素以外の分子の活性化、変換にも有効であると期待される。そこで、当初の目的とは異なるものの、水素との反応を検討したところ、ルテニウム錯体がアセトフェノン類の水素化触媒となることを明らかにした。</p>					
キーワード FA	触媒	酸素発生	金属錯体		

(以下は記入しないで下さい。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis, Structures, and Reactivities of Iron, Cobalt, and Manganese Complexes Bearing a Pincer Ligand with Two Protic Pyrazole Arms							
	著者名 <sup>GA</sup>	K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya	雑誌名 <sup>GC</sup>	Inorganica Chimica Acta					
	ページ <sup>GF</sup>	136 ~ 142	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	413
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Unsymmetrical Pincer-Type Ruthenium Complex Containing $\beta$ -Protic Pyrazole and N-Heterocyclic Carbene Arms: Comparison of Brønsted Acidity of NH Groups in Second Coordination Sphere							
	著者名 <sup>GA</sup>	T. Toda, S. Kuwata, T. Ikariya	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry --- A European Journal					
	ページ <sup>GF</sup>	9539 ~ 9542	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	20
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Metal-Ligand Bifunctional Reactivity and Catalysis of Protic N-Heterocyclic Carbene and Pyrazole Complexes Featuring $\beta$ -NH Units							
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Kuwata, T. Ikariya	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemical Communications					
	ページ <sup>GF</sup>	14290 ~ 14300	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	50
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

Oxygen evolution by water oxidation is an important reaction because of the close relevance to the photosynthesis and electrocatalysts in fuel cells, and hence development of highly efficient catalysts has been desired. In this study, we synthesized a series of novel metal complex catalysts bearing redox-active and proton-responsive functional ligands.

We first designed novel pincer-type ligands, which can locate two proton-responsive sites, e.g., pyrazole and protic N-heterocyclic carbene, in the second coordination sphere. Complexation of these protic ligands systematically afforded novel pincer-type complexes of manganese, iron, cobalt, and ruthenium, which are known to be involved in oxygen evolution catalysts. Among these complexes, the iron complex reacted with O<sub>2</sub> to give an oxo-bridged dinuclear complex. The reaction can be regarded as the reverse process of the oxygen evolution. However, we failed to demonstrate oxygen evolution catalysis by the protic pincer-type complexes prepared in this study. On the other hand, the ruthenium complex found to be a catalyst for hydrogenation of acetophenones.