

戦略的創造研究推進事業 C R E S T
研究領域「分子複合系の構築と機能」
研究課題「化学エネルギー変換素子の構築」

研究終了報告書

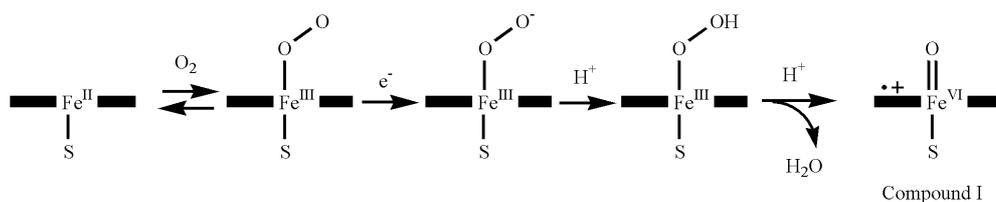
研究期間 平成12年11月～平成18年3月

研究代表者：田中 晃二
(自然科学研究機構分子科学研究所教授)

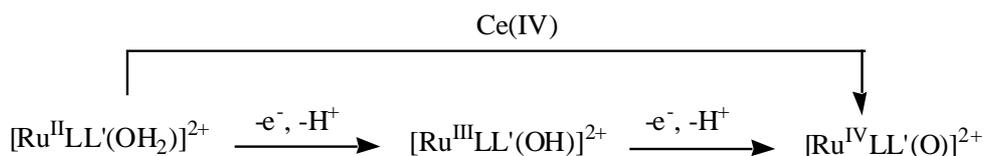
1 研究実施の概要

現代社会が化石燃料の大量使用によるエネルギー消費で支えられていることで、地球規模での資源の枯渇および環境破壊を引き起こしている。今後、我々がエネルギー消費のみで支えられた社会から持続可能な社会への変革を目指すためには、新たなエネルギー資源の開発のみならずエネルギーの貯蔵、運搬、放出過程からなるエネルギーの循環系の構築が必要である。高等植物による光合成は、非定常的な光エネルギーから貯蔵・運搬可能な化学エネルギーへの変換であり、好気性生物による酸素呼吸も有機物の炭素 水素および炭素 炭素結合の酸化的開裂に酸素分子の 4 電子還元を共役させて自由エネルギーを獲得するエネルギー変換反応である。このように生体系のエネルギー循環（創生・貯蔵・運搬・放出）では、炭素 水素および炭素 炭素結合の還元的生成反応と酸化的開裂反応が大きな役割を担っている。一方、現状の発電システムからは必然的に夜間の大量の余剰電力が作り出される一方で、自然エネルギー（太陽光、風力、海流等）を利用した発電システムも既に商業レベルに達している。これらの事情を考慮すると、電気化学的二酸化炭素還元による有機物合成と、その逆反応である有機物の電気化学的酸化反応を酸素還元と共に進めるエネルギーレベルで進行させる反応を開発することで、新しいエネルギーシステムの構築が期待される。このような観点から本研究では化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指して、穏和な条件下での有機物（メタノール）の電気化学的酸化反応と電気化学的二酸化炭素の多電子還元反応を触媒しうる金属錯体の探索を行った。

有機物の酸化反応と酸素還元を組み合わせることで化学エネルギーを電気エネルギーに変換させるには、有機物の酸化反応を酸素還元の電位よりも負側の電位で、かつ水を酸素源として進行させることが必要である。一方、これまで化学反応で使用されている酸化剤は物質変換のためであり、エネルギー生産を目的とされていないために、本研究の目的に合致しないのが実情である。そのような観点から Cytochrome P-450 などの酸化反応を触媒する酵素の活性中心に存在する金属オキソ錯体に興味を持たれた。P-450 においては、Fe(II)へムに対する酸素分子の付加、酸素分子の部分的な還元による O-O 結合のヘテロリティックな開裂を経て、Compound I と呼ばれる高原子価オキソ錯体が生成する（スキーム 1）。このような金属イオン上での O-O 結合の還元的解裂を経由する高原子価オキソ錯体生成は、金属含有酵素における酸素分子活性化機構の鍵となるものであるが、人工的な系でスキーム 1 に従い酸素分子の還元的活性化による高原子価オキソ錯体合成は未だ成功例は報告されていない。



通常、アクア錯体からプロトンを解離すると、生じた OH⁻ あるいは O²⁻ 配位子が、強い塩基となり、他のアクア錯体と反応して 2 核μ-oxo 錯体を生成する。この問題は、ポリピリジル・アクア・ルテニウム錯体では中心金属を酸化することでアクア配位子の脱プロトン化を誘発させて OH⁻ あるいは O²⁻ 配位子の塩基性の増大を抑制し、高原子価ルテニウムオキソ錯体が得られている（スキーム 2）。得られたルテニウム(IV)および、より酸化された Ru(V) 錯体は特定の有機化合物の酸化反応に対しては活性を示すことが明らかにされている。しかしながら、錯体の酸化還元電位の制御はあまり考慮されないため、反応の活性種を形成させるには強い酸化剤が必要となり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換には不



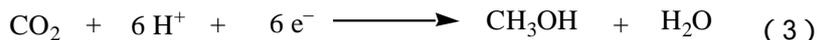
スキーム 2

向きである。我々は、より負側の電位での触媒的な有機物の酸化反応の開発を目指して、ルテニウム・アクア錯体に、酸化還元反応に活性なジオキソレン配位子を導入した錯体の合成を行った。ジオキソレン配位子はキノン(Q)、セミキノン(SQ)、カテコール(Cat)間の酸化還元反応で2電子の授受が可能であることから、ジオキソレン配位子を導入したルテニウム・アクア錯体ではアクア・オキソ基の相互変換に対してジオキソレン配位子が酸化還元剤として機能しうることが期待される。特に、ルテニウム・ジオキソレン錯体では金属のdπ軌道と配位子のπ*軌道がエネルギー的に接近していることから、金属配位子間で電荷分散が起こり易く(1, 2式)、通常の金属錯体に比べて、ルテニウム・ジオキソレン錯体の酸化還



元電位の制御は容易と考えられる。このような観点から我々は、一連のルテニウム・ジオキソレン錯体の合成を行い、アクア錯体に関しては配位子の酸塩基平衡に伴う錯体の電子状態の変化と酸化活性について検討を行った。

二酸化炭素は有機物が最も酸化された状態であり、熱力学的には極めて安定な分子であるが、多電子の収容を目的とした物質としては、最も適した分子の一つである。例えば、二酸化炭素の電気化学的還元によるメタノール生成では、二酸化炭素1分子に6電子の収容が可能である(式3)。しかしながら、一見、簡単とも思われる反応であるが、これまで



に報告された光化学的、電気化学的CO₂還元反応での還元生成物はほとんどCOまたはギ酸に限定されており、未だ効率良く二酸化炭素の6電子還元を進行させた研究例がないのが実情である。我々はこれまでに水系の溶媒中、Ru—ポリピリジル錯体上ではCO₂とCOはRu-C(O)OH錯体を經由して相互変換が可能であり、CO₂の2電子還元によるCO発生はRu-CO結合の還元的開裂で起こることを明らかにしてきた(式4)。一方、金属ヒドリド



系の還元剤でRu-CO錯体を処理すると、Ru·HO、Ru·CH₂OH錯体を經由して高収率でメタノールを与える。したがって、電気化学的にCO₂の6電子還元を達成する為にはCO₂由来のRu-CO結合を還元的に開裂させることなく、還元雰囲気下でカルボニル基を還元させることが必要であるとの観点から、本研究ではRu-CO結合を分子内環化反応で安定化させてのカボニル基の還元反応と、生体系での有機物の酸化還元反応で中心的な役割を担っているNAD⁺/NADH酸化還元対をモデル化した配位子をもつ金属錯体を用いた、カルボニル化合物と二酸化炭素還元を検討した。

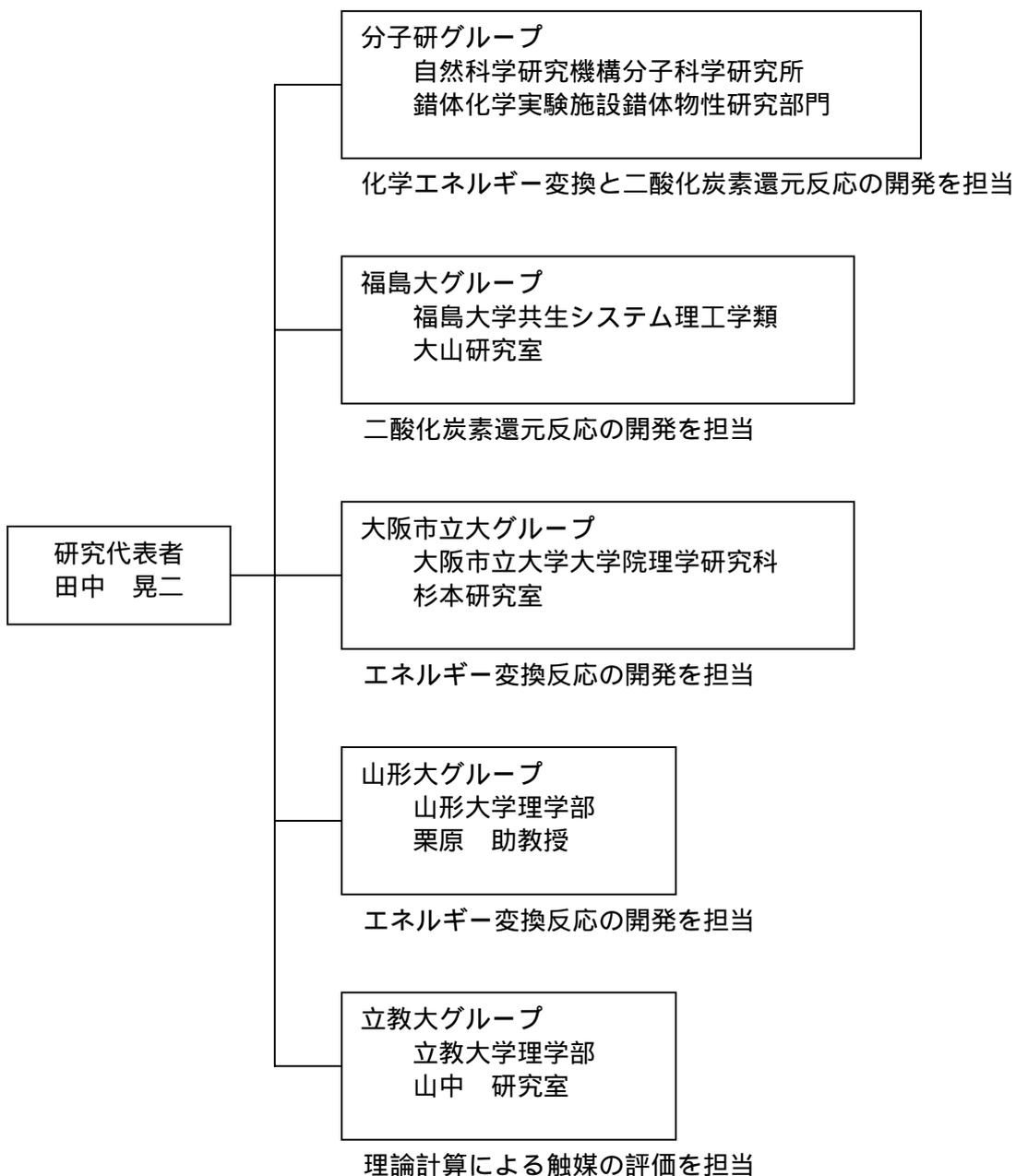
2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

有機化合物に内在する化学エネルギーを酸化反応を通して電気エネルギーに変換するために、対をなす酸素還元を考慮して、電気化学的な有機化合物の酸化反応を少なくとも +300 mV(vs.SCE)より負側の電位で、酸化反応活性種を形成する反応系を目指した。また、合成の簡便さから各種の置換基を有する一連の Ru-ジオキソレン・アセタト錯体を合成した。これらの錯体の酸化還元電位を検討することで、ジオキソレン配位子の電子供与性が高い程、目的の電位で酸化反応活性種の創造に適することが明らかとなった。その結果、アクア Ru(III)ジオキソレン錯体のアクア配位子の酸塩基平衡のみで、これまで全く前例のなかった Ru(II)-オキシルラジカル錯体の合成ならびに、その物性を明らかにした。さらに、架橋配位子により二つの Ru(II)-オキシルラジカル骨格を接近させることにより、二つのオキシルラジカルのカップリング反応による酸素 酸素結合を経由する、水の 4 電子酸化反応による触媒的な酸素発生に成功した ($TN = 3.5 \times 10^4$)。また、柔軟性のある架橋配位子を用いた 2 核 Ru 錯体では、 μ -oxo 結合の生成と開裂を可逆的に制御できることを明らかにした。一方、Ru(II)-オキシルラジカル錯体から Ru(III)-オキシルラジカル錯体への酸化電位は期待された電位で起こったが、酸化反応活性種としての後者の反応性は低く、限定された有機化合物の炭素 水素結合を開裂させる程度の能力しか示さなかったことから、アクア Ru(III)ジオキソレン錯体のアクア配位子の代わりにアンモニア分子を結合させたアンミン Ru(III)錯体の反応性を検討した。その結果、その脱プロトン錯体はアルコール酸化に対して大きな活性を示した。しかしながら、反応の進行と共にアミン配位子がアルコールに置換されて活性を失うことも明らかとなり、現在、その問題に関する解決策を検討している次第である。

二酸化炭素還元に関しては、二酸化炭素由来の Ru-CO 結合を還元的に開裂させることなく、カルボニル基を還元しうる反応を追求している。その目的のために、配位子上での 1 電子あるいは 2 電子還元を駆動力とする Ru-CO の金属 炭素結合を含む分子内環化反応により還元状態での Ru-CO 結合の安定化を行った。予想通り分子内環化により Ru-CO 結合の還元的開裂は抑制されたが、カルボニル基は還元されず、配位子自身が還元されることが判明した。その結果、我々は補酵素 NADH/NAD⁺の酸化還元対同様に、2 電子 1 プロトンの酸化還元反応で可逆的に有機ヒドライド供給しうる新しい配位子の合成に成功した。その配位子を用いると、有機ヒドライド試薬としては、初めて触媒的にケトン、アルデヒドを相当するアルコールに還元することが可能となった。現在、有機ヒドライドの生成電位と中心金属で二酸化炭素を活性化させる電位が一致しないために、二酸化炭素の 6 電子還元には至っていないが、新規配位子の創成により、その可能性は大いに高まったと期待される。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 化学エネルギー変換と二酸化炭素還元反応の開発(分子研グループ)

(1)研究実施内容及び成果

酸化反応活性種の創製

アクア錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (1)と $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (2)の電子吸収スペクトルでは、Ru(III)-SQのCT吸収をそれぞれ600 nm及び570 nmに示す。一方、オキシルラジカル錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{O}^\cdot)]$ (3)、アセテート錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OAc})]$ (4)ではRu(II)-SQのCT吸収が870 nm付近に観測された。アクア錯体1、オキシルラジカル錯体3、アセテート錯体4のXPS測定では、Ru $d_{5/2}$ の値はそれぞれ281.3 eV、280.2 eV、280.3 eVであった。これ迄に報告されているルテニウム錯体のXPSと比較すると、アクア錯体1はRu(III)錯体、オキシルラジカル錯体3およびアセテート錯体4はRu(II)錯体と良い一致を示した。

アクア錯体1、オキシルラジカル錯体3およびアセテート錯体4の構造をX線結晶構造解析で明らかにした。アクア錯体1のC-O結合距離は1.293(5)Å及び1.280(5)Åであり、オキシルラジカル錯体3では1.35(1)及び1.34(1) Å、アセテート錯体4では1.328(4)及び1.324(4) Åであった。これらの値はセミキノン配位子のC-O結合距離(1.29-1.34 Å)の範囲内である。アクア錯体1のRu-OH₂は2.099(3) Åであった。オキシルラジカル錯体3のRu-O[•]の距離は、2.043(7) Åであり、Ru-OH₂よりは短い一般的なルテニウム・ヒドロキソ錯体Ru-OHの結合距離(1.97 Å前後)やルテニウム オキソ錯体Ru=Oの結合距離(1.75-1.81 Å)よりは、かなり長くなっている。 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{O}^\cdot)]$ (3)では、アクア基から二つのプロトンが解離することによりオキソ基が生成していることを考慮すると、オキソ基は単結合で金属イオンに配位しており、錯体3は初めての末端オキソ錯体である。

ジクロロメタン中、アクア錯体1は電子吸収スペクトルで600 nmにRu(III)-SQのMLCT由来の吸収極大を示す(図1A)。この溶液に塩基としてKO^tBuを1当量まで加えると、吸収極大が576 nmへ移動した。さらに塩基を加えていくと576 nmの吸収帯が減少し、新たに870 nmの吸収帯が出現した。2段階の変化は塩基3当量までで収束した。600 nm及び576 nmの吸収極大は共にRu(III)-SQに特徴的な吸収帯であることから、1段階の変化は $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ から $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH})]^+$ であることが考えられる。また、870 nmの吸収帯は、Ru(II)-SQのMLCTに帰属されることから、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH})]^+$ から1プロトン脱離してオキソ錯体となった際にRu(III)-SQはRu(II)-SQに還元されていると考えられる。尚、これらの変化は酸の添加により、可逆的に元に戻る事が明らかとなった。

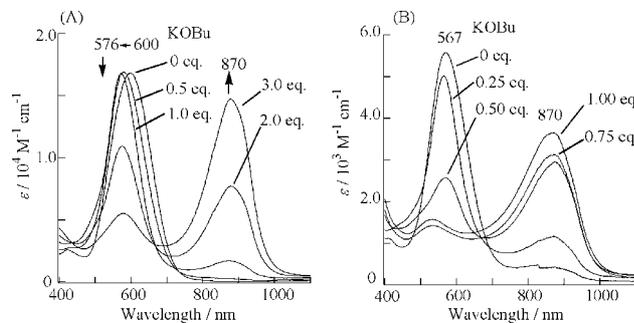


図 1. 塩基添加によるアクア錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (1) :A、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (2): B の電子スペクトルの変化

一方、セミキノロン上に Cl が置換したアクア錯体 2 は、ジクロロメタン中で 576 nm に Ru(III)-SQ の MLCT に基づく吸収極大を示した(図 1B)。塩基を加えていったところ、576 nm の吸収帯は減少し、新たに 870 nm に吸収帯を示した。従って、錯体 2 は 1 プロトン脱離してヒドロキソ錯体となった際に、Ru(III)-SQ が Ru(II)-SQ に還元されていると考えられる。

ジクロロメタン中 錯体 1 のサイクリックボルタモグラム(CV)は $E_{1/2}^{1a} = 0.31$ V 及び $E_{1/2}^{1b} = -0.47$ V (vs. SCE)に、それぞれ Ru(III)/Ru(II)及び SQ/Cat に基づく可逆な酸化還元波を示した(図 2A)。この溶液に塩基として KO^tBu を 1 当量加えたところ、二つの酸化還元波はそ

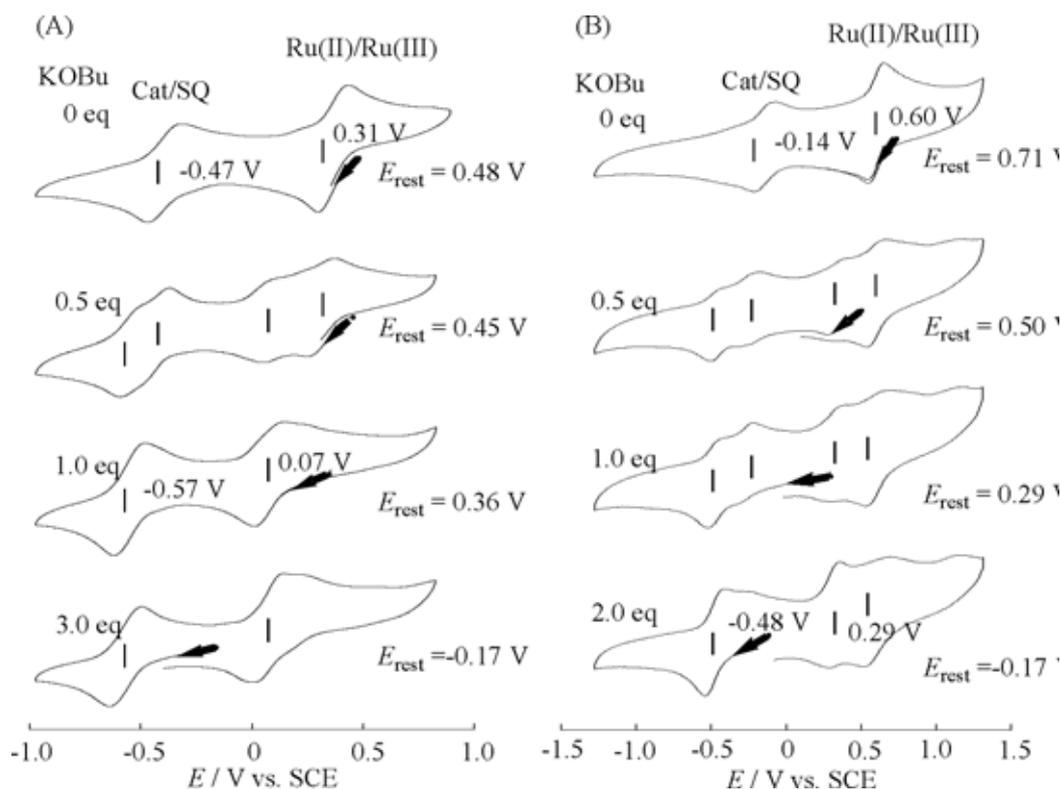
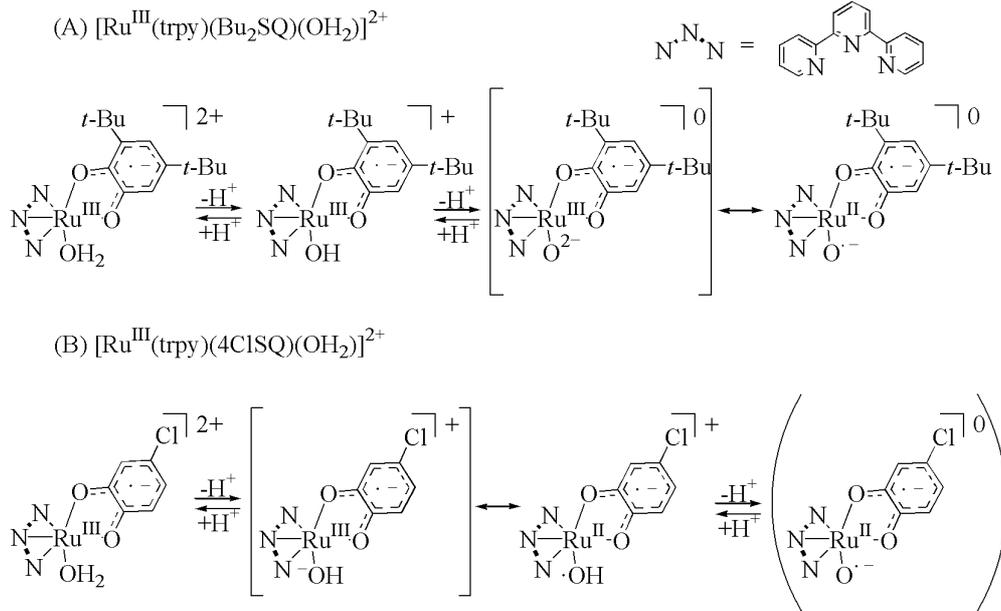


図 2. 塩基添加による $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (1) :A, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (2) :B の変化

れぞれ $E_{1/2}^{2a} = 0.07$ V 及び $E_{1/2}^{2b} = -0.57$ V へ移動した。このときの平衡電位は $E_{\text{rest}} = 0.36$ V と Ru(III)/Ru(II)の酸化還元電位よりも正側に位置し、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH})]^+$ が生成したと考えられる。さらに塩基を添加していくと、酸化還元電位に変化は見られなかったが、平衡電位は負側へと移動し、塩基 3 当量まで最終的に Ru(III)/Ru(II)を超えて、 $E_{\text{rest}} = -0.17$ V まで移動した。このことはヒドロキソ配位子の脱プロトン化によりオキソ配位子の生成と、Ru(III)-SQ から Ru(II)-SQ への還元が共役して起こったことを示している。 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ は $E_{1/2}^{1a} = 0.60$ V 及び $E_{1/2}^{1b} = -0.14$ V にそれぞれ Ru(III)/Ru(II) 及び SQ/Cat に基づく可逆な酸化還元波を示した(図 2B)。錯体 2 の溶液に塩基を添加すると、新たに $E_{1/2}^{2a} = 0.29$ V 及び $E_{1/2}^{2b} = -0.48$ V に酸化還元波が出現した。同時に、平衡電位も負側へ移動して行き、塩基 1 当量で $E_{\text{rest}} = 0.29$ V に達した。このことはアクア錯体からの脱プロトンによるヒドロキソ錯体の生成と、Ru(III)-SQ から Ru(II)-SQ への還元が共役して起こったことを示した。また、CV の変化は塩基 2 当量で収束し、平衡電位は最終的に $E_{\text{rest}} = -0.17$ V まで移動した。従って、脱プロトンは 2 段階過程で進行し、アクア錯体はヒドロキ

ソ錯体を経由してオキソ錯体になっていると結論される。

以上のことから、スキーム 1 に示すようにセミキノン配位子上にブチル基が置換した錯体 1 は、2 つのプロトンが脱離して電子が過剰となった O^{2-} 配位子から Ru(III)-Bu₂SQ への分子内電子移動が起こり、オキシルラジカル錯体 3 が生成したと考えられる。一方、セミキノン配位子上に Cl が置換した錯体 2 から 1 つのプロトンを解離して [Ru^{III}(trpy)(4ClSQ)(OH)]⁺ が生成するが、OH から Ru(III)-4ClSQ への分子内電子移動が起こり、[Ru^{II}(trpy)(4ClSQ)(OH[•])]⁺ が生成したと考えられる。後者はさらにプロトンを解離して、最終的に [Ru^{II}(trpy)(4ClSQ)(O^{•-})] が生成すると考えられる。



錯体 1 に 3 当量の KO^tBu を加えたジクロロメタン溶液の、3.9 K での EPR スペクトルを図 3A に示す。このスペクトルは、[Ru^{II}(trpy)(Bu₂SQ)(O^{•-})] の由来のシグナルを示していると考えられる。スペクトルは、スピン 3 重項に特徴的なシグナルパターンを示し、 $g = 2$ 付近にゼロ磁場分裂を伴った $\Delta m_s = 1$ の成分と、 $g = 4$ 付近に $\Delta m_s = 2$ に基づくシグナルが観測された。 $g = 2$ 付近のシグナルのゼロ磁場分裂エネルギーをコンピューターシミュレーションにより求めた結果、 $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2.054$ 、 $|D| = 0.020 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|E| = 0.005 \text{ cm}^{-1}$ で実測スペク

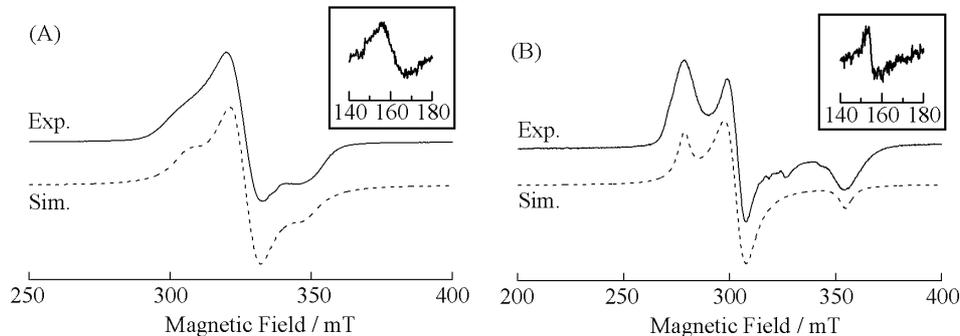


図 3. (A) [Ru^{III}(trpy)(Bu₂SQ)(OH₂)](ClO₄)₂ (1) に 3 当量の KO^tBu を添加した際の 3.9 K における EPR スペクトル (実線) とコンピューターシミュレーション (破線)。 (B) [Ru^{III}(trpy)(4ClSQ)(OH₂)](ClO₄)₂ (2) に 3 当量の KO^tBu を添加した際の EPR スペクトル (実線) とコンピューターシミュレーション (破線)。

トルと良い一致を示した(図 3A 破線)。このゼロ磁場分裂エネルギー $|D|$ をスピン - スピン双極子相互作用のみによるものと仮定し、1 式からスピン - スピン間の距離の推定すると、ス

$$D = -3g^2\beta^2/2r^3 \quad (1)$$

ピン - スピン間の距離は 5.09 Å であることが明らかとなった。錯体 3 の結晶構造を参考にすると、スピン・スピン間の平均距値はオキシルラジカルとセミキノン配位子のフェニルリングの内部の距離に相当した (図 4A)。

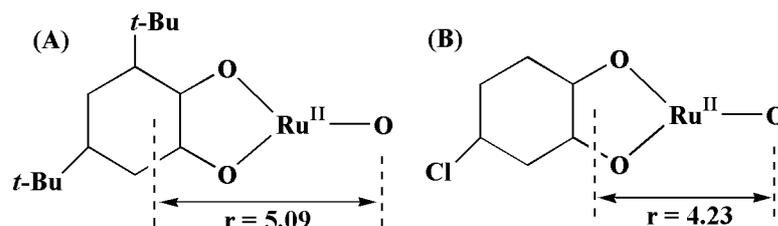


図 4. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{O}^{\bullet-})]$ (A)と $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{O}^{\bullet-})]$ (B)のスピン - スピン間距離

錯体 2 も同様なスペクトルを示し、ピラジカル錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{O}^{\bullet-})]$ が生成していることが明らかとなった。 $g = 2$ 付近のシグナルのゼロ磁場分裂エネルギーをコンピューターシミュレーションにより求めた結果、 $g_{xx} = g_{yy} = 2.150$, $g_{zz} = 2.060$, $|D| = 0.038 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.011 \text{ cm}^{-1}$ で実測スペクトルと良い一致を示した(図 3B)。 g 値の平均値、 $g_{\text{av}} = 2.12$ 及び $|D| = 0.038 \text{ cm}^{-1}$ を用いてスピン - スピン間の距離を計算したところ、その距離は 4.23 Å と求めた。これは、オキシルラジカルと Ru-O-C-C-O 環の内部の距離に等しく、錯体 3 の場合よりも短い(図 4B)。このことは、2 式で示される共鳴構造において、Ru(III) - カテコラート(Cat)の寄与が、ジオキソレン配位子に導入された Cl 基の電気陰性度の効果により大きくなったためと考えられる。

ルテニウム・セミキノン間の電荷分散状態における置換機効果

$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{trpy})]^{2+}$ (1) は二つのプロトン解離によりオキシルラジカル錯体 $[\text{Ru}(\text{O}^{\bullet-})(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{trpy})]^0$ (3) へ変換される。これに対して、同じ二座配位モノアニオンであり酸化還元活性を持たないアセチルアセトナト配位子を有する $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{acac})(\text{trpy})]^{2+}$ のプロトン解離では、錯体 2 分子がオキソ架橋した $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\text{acac})_2(\text{trpy})_2]^{2+}$ が生成する。この結果はセミキノン配位子が、安定なオキシルラジカル錯体 3 の生成に深く関与していることを示している。ルテニウム・セミキノン錯体では、金属・配位子間に強い電子的な相互作用が存在し電荷が分散したような電子状態をとることが知られているが、その電子状態は配位子上の置換基により制御できることが期待される。そこで、様々な置換基を有するジオキソレン L を用いて合成した一連の $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{L})]$ 錯体に関して、EPR を中心とした分光学的な分析を行い、ジオキソレン上の置換基がルテニウム・ジオキソレン間の電荷分散状態にあたる影響について検討を行った。

3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコール (3,5- $^t\text{Bu}_2\text{L}$)、4-*tert*-ブチルカテコール (4- ^tBuL)、4-クロロカテコール (4- ClL)、3,5-ジクロロカテコール (3,5- Cl_2L)、及びテトラクロロカテコール (Cl_4L) を用いて合成した 5 つの $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{dioxolene})(\text{trpy})]$ 錯体(図 5)は元素分析から、いずれも対イオンを持たない中性の錯体であった。

従って Ru(dioxolene)部位の電子状態は Ru(II)-セミキノンあるいは Ru(III)-カテコラトと帰属することが出来る。5%の MeOH を含む CH_2Cl_2 中 20K で EPR を測定した(図 6)。錯体 4 では、異方性のあるシグナルが $g = 2$ 付近に観測され、Ru(III)の寄与がみられる。しかし、その異方性によるシグナル分裂の大きさ ($\Delta g = g_1 - g_2$) は一般的な Ru(III)錯体よりも小さく、これまでに Ru(II)-セミキノンと帰属されている $[\text{Ru}(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{bpy})_2]^{2+}$ などと良く一致している。従って、錯体 4 の電子状態の最も適当な記述は Ru(II)-セミキノンである。一方、錯体 7 の EPR スペクトルでは Ru(III)の異方性による分裂が大きく、 g 値も自由電子やフリーのセミキノンの値と比較して遥かに大きい。この結果は、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OAc})(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{terpy})]$ に比べて Ru(III)の寄与が増加していることを示している。この傾向は、ジオキソレン上に電子吸引性の置換基が増加する程大きい(表 1)。

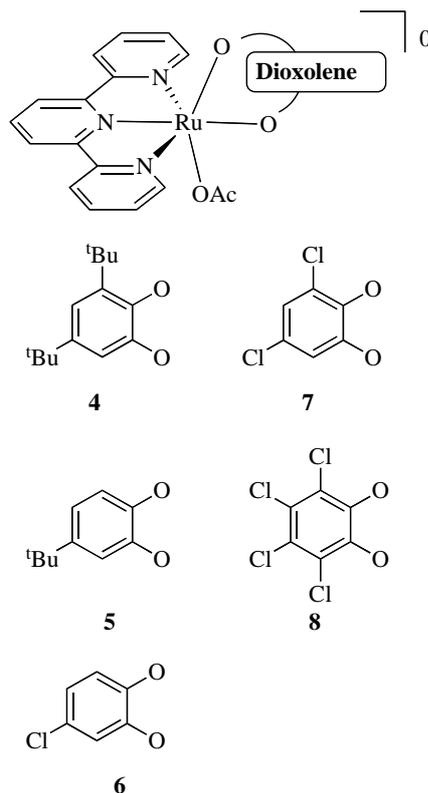


図 5. ジオキソレン配位子を有するアセタト錯体

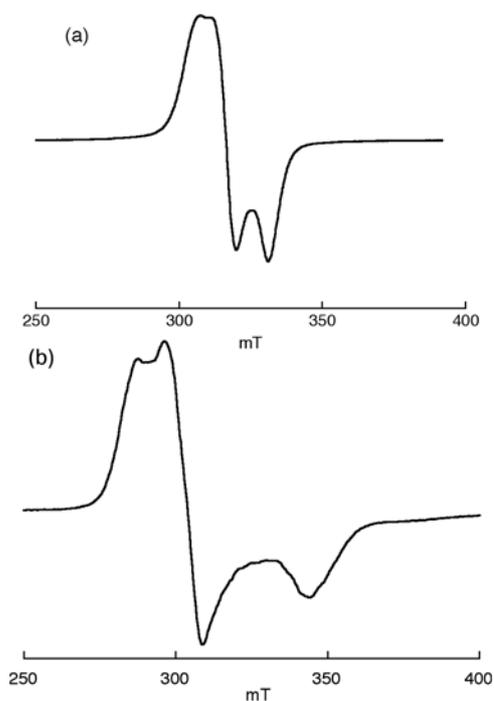


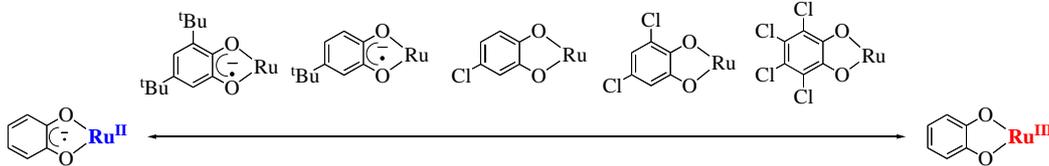
図 6. 錯体 5 (a) および 7(b) の EPR スペクトル

表 1. 錯体 4-8 の EPR スペクトルデータ

complexes	g_1	g_2	g_3	Δg^a	$\langle g \rangle^b$
4	2.104	2.042	1.951	0.153	2.033
5	2.175	2.086	1.910	0.265	2.048
6	2.229	2.116	1.871	0.358	2.077
7	2.226	2.121	1.862	0.364	2.075
8	2.242	2.097	1.846	0.396	2.068
[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (dpe)]	2.722	2.722	1.889	0.833	2.476
[Ru ^{II} (<i>t</i> Bu ₂ sq)(bpy) ₂] ⁺	2.067	1.985	1.985	0.082	2.013

$$^a \Delta g = g_1 - g_3, \quad ^c \langle g \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)/3]^{1/2}.$$

すなわちジオキソレン上の置換基によりルテニウムの酸化数は+2 価と+3 価の間を連続的に変化し、電子吸引性基が増加する程 Ru(III)-カテコラトの電子状態に、電子供与性基が増加する程 Ru(II)-セミキノンへと近付くと考えることができる (スキーム 2)。これらの結論はジオキソレン配位子の C-O 伸縮振動スペクトル測定からも支持されている。



スキーム 2. ルテニウム-ジオキソレン錯体における電荷分散状態

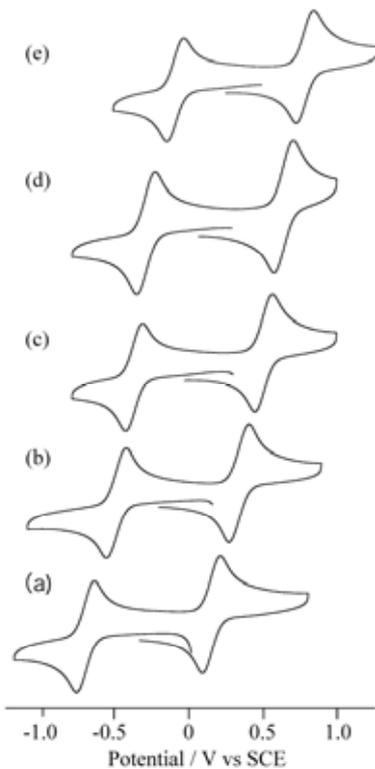


図 7. 4(a), 5(b), 6(c), 7(d), 8(e) の CV

アセテート錯体 4-8 の CV は、何れの錯体においても+1 ~ -1 V の範囲で二つの酸化還元派が観測された (図 7)。その酸化還元電位は電子吸引性基が増加する程正側へシフトし、ジオキソレン上の置換基のハメットプロットをとると良い直線性が得られた (図 8)。ジオキソレン上の置換基により錯体の電子状態ばかりでなく酸化還元電位も制御できることが明らかとなった。

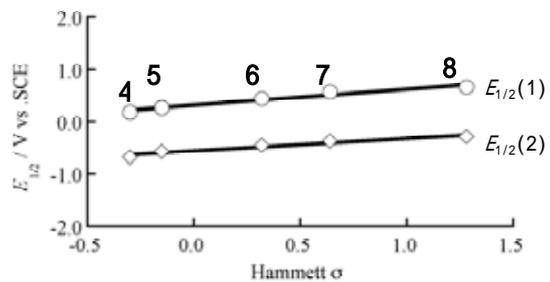


図 8. 錯体 4-8 の酸化還元電位のハメットプロット

また、これらのアセタト錯体を強酸性条件下で加水分解して一連アクア錯体 $[\text{Ru}(\text{trpy})(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{L})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (1), $[\text{Ru}(\text{trpy})(4\text{-ClL})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (2), $[\text{Ru}(\text{trpy})(4\text{-}^t\text{BuL})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (9), $[\text{Ru}(\text{trpy})(3,5\text{-Cl}_2\text{L})(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)$ (10), $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{Cl}_4\text{L})(\text{OH}_2)](\text{BF}_4)$ (11) を得た。これらアクア錯体の X-線結晶構造解析、XPS 及び EPR 測定においても電子吸引性のジオキソレン配位子では $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-SQ}$ と $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Cat}$ の共鳴構造は後者に偏る傾向があることを示した。

ルテニウム-カルボニル錯体でのセミキノ-カルボニル間の電子的相互作用

高活性な反応中間体として考えられているオキシラジカル錯体あるいはヒドロキシルラジカル錯体が、セミキノ配位子を導入することによって安定に単離されたことは、セミキノ配位子が中心金属のルテニウムばかりでなく、オキソ(ヒドロキソ)配位子とも強く電子的に相互作用していることが推察される。そこで、セミキノ配位子と他の配位子との電子的な相互作用を定量的に議論する為に、セミキノ配位子を有するモノ及びジカルボニル錯体 12-17 (図 9) を合成し、錯体の酸化還元による CO 伸縮振動の変化を調べた。

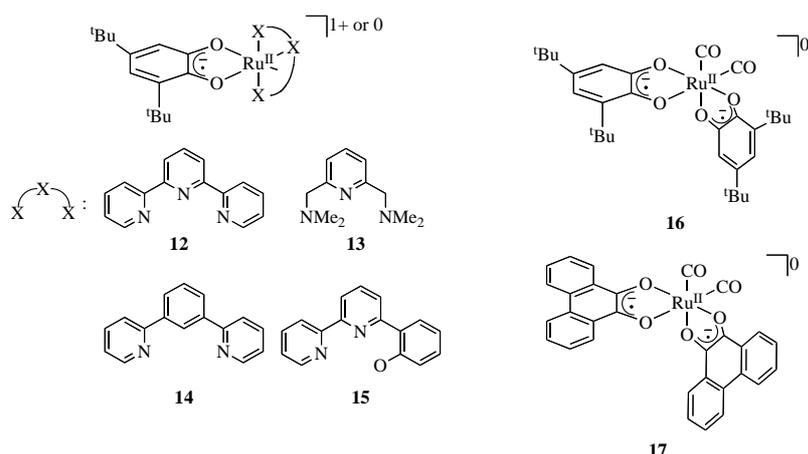


図 9. セミキノ配位子を有するモノ及びジカルボニル錯体

CH_2Cl_2 中におけるモノカルボニル錯体 12-15 の CV を測定すると、+1.0 ~ -1.0 V の範囲内に二つの準可逆な酸化還元波が観測された。いずれの錯体も自然電極電位 E_{rest} が二つの酸化還元派の間であることから、正側の酸化還元はセミキノ/キノの、負側の酸化還元波はセミキノ/カテコラトの酸化還元反応に由来するものと帰属される。三座配位子の電子供与性が増加するごとに、セミキノ配位子の酸化還元電位は負側へシフトした(表 2)。

表 2. カルボニル錯体の酸化還元電位と CO 伸縮振動

Complexes	Potentials / V vs. Ag/Ag ⁺				$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$							
	cat / sq		sq/q		cat state		MV state ^c		sq state		$\Delta\nu(\text{CO})^d$	
12	-0.58		+0.49		1927				1978		-51	
13	-0.62		+0.45		1905				1946		-41	
14	-1.05		-0.07		1868				1923		-55	
15	-0.76		+0.19		1881				1937		-56	
16	-0.83	-0.44	+0.64	+0.95	1897	1990	1938	2013	1996	2054	-64	-99
17	-0.54	-0.28	+0.66	+0.85	1908	2002	1946	2026	1996	2055	-53	-88

CVs and IR spectra with electrolysis were determined in (a) CH_2Cl_2 and (b)1,2-dichloroethane containing $^t\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ or $^t\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ (0.1M) as a supporting electrolyte. (C) Ligand-based mixed valence state of $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})(\text{cat})]$. (d)Differences of $\nu(\text{CO})$ bands between sq and cat states.

ジカルボニル錯体 16、17 は二つのカルボニル配位子が互いに *cis*-位に配置した構造をしていることが X-線結晶構造解析により明らかとなった。錯体 16 の CV はジオキソレン配位子の酸化還元由来する 3 つの準可逆的な酸化還元波と 1 つの不可逆な酸化波が示した (図 10)。3 つの準可逆波は負側から $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{cat})_2]^{2-}/[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{cat})(\text{sq})]^-$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{cat})(\text{sq})]^- / [\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})_2]/[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})(\text{q})]^+$ の酸化還元対に帰属される。ジクロロメタン中における錯体 12 のカルボニル配位子の CO 伸縮振動バンド $\nu(\text{CO})$ は 1978cm^{-1} に観測された。錯体 12 の一電子還元体である $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{cat})(\text{trpy})]^0$ の $\nu(\text{CO})$ は 1927cm^{-1} であり、 51cm^{-1} もの大きな低波数シフトが観測された (2 式)。セミキノンと同じく酸化還元活性なナフチリジン配位子を有するカルボニル錯体における一電子還元に伴う $\nu(\text{CO})$ のシフトが 35cm^{-1} であることを考慮すると (3 式) セミキノン配位子の酸化還元がカルボニル配位子の電子状態に大きな影響を与えていることが明らかである。ジカルボニル錯体においても一電子及び二電子還元に伴う $\nu(\text{CO})$ のシフトは非常に大きい (式 4)。カルボニル配位子の Stretching Force Constant (k) と Stretching-Stretching interaction constant (k_i) は表 4 のように算出された。

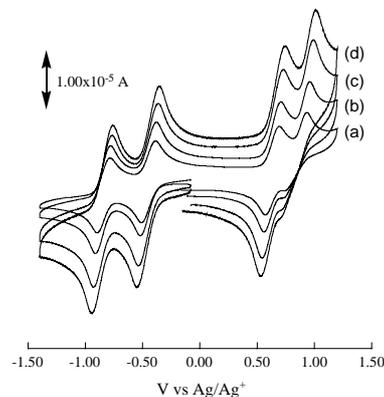


図 10. 錯体 16 の CV (scan rate: 50(a), 100(b), 200(c), 300(d))

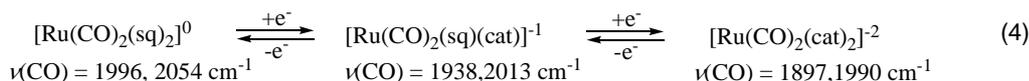
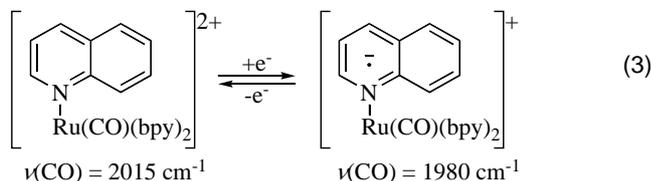
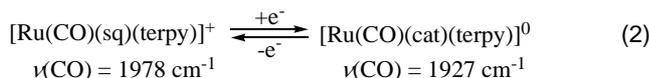


表3. カルボニル錯体の Stretching Force Constant (k) と Stretching-Stretching interaction constant (k_i)

Complexes	$k^{\text{a)}/\text{N cm}^{-1}}$				$\Delta k_1 = k_{\text{cat}} - k_{\text{sq}}$	$\Delta k_2 = k_{\text{cat}} - k_{\text{MV}}$
	sq state, $k_{\text{sq}}^{\text{a)}$	cat state, $k_{\text{cat}}^{\text{a)}$				
12	15.81	15.00		-0.81		
13	15.30	14.66		-0.64		
14	14.94	14.10		-0.84		
15	15.16	14.29		-0.87		
	cat state, $k_{\text{sq}}^{\text{b)}$	MV state, $k_{\text{MV}}^{\text{b)}$	sq state, $k_{\text{sq}}^{\text{b)}$	$\Delta k_1 = k_{\text{MV}} - k_{\text{sq}}$	$\Delta k_2 = k_{\text{cat}} - k_{\text{MV}}$	
	(k_i)	(k_i)	(k_i)			
16	16.56	15.77	15.26	-0.79	-0.51	
	(0.47)	(0.60)	(0.73)			
17	16.57	15.93	15.44	-0.64	-0.49	
	(0.48)	(0.64)	(0.74)			

a) Stretching constants of CO of the monocarbonyl complexes were calculated by the equation: $\nu(\text{CO}) = (k/m)^{1/2}/2\pi c$ (the reduced mass of CO group: $m = 1.139 \times 10^{-23}\text{g}$, light velocity: $c = 2.9979 \times 10^{10}\text{cm s}^{-1}$). b) Stretching constants and stretch-stretch interaction constant of CO of the dicarbonyl complexes were calculated by the equation: $\lambda_1 = \mu(k + k_i)$, $\lambda_2 = \mu(k - k_i)$, ($\lambda_1 > \lambda_2$, $\lambda = \{(2\pi c)^2/N_A\} \nu(\text{CO})^2$, $N_A = \text{Avogadro's constant}$, $c = \text{light velocity}$, $\mu = N_A/m$).

ジカルボニル錯体では、1電子還元目によるStretching Force Constant (k)の変化量 (Δk_1) はモノカルボニル錯体の Δk_1 とほぼ同じ値であるのに対し、2電子還元目による変化 (Δk_2) は Δk_1 より小さい。この結果は1電子還元体 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})(\text{cat})]^-$ から2電子還元体 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{cat})_2]^{2-}$ への還元反応よりも、 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})_2]^0$ から $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})(\text{cat})]^-$ への1電子還元反応の方がカルボニル配位子への影響が大きいことを示している。また、Stretching-Stretching interaction constant (k_i)は $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})_2]^0 < [\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{sq})(\text{cat})]^- < [\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{cat})_2]^{2-}$ の順で増加している。ジオキソレン配位子の還元に従いルテニウムd軌道の電子密度が上昇することによって、カルボニル配位子間の相互作用が強まっていることが明らかとなった。

ビス(ルテニウム-ジオキソレン)錯体の可逆的な Ru-O-Ru 結合生成と切断反応

これ迄に我々はアントラセン骨格で架橋した二核ルテニウム錯体 **18** が水の四電子酸化反応に対して高い触媒活性を示すことを明らかにした。一方、錯体 **18** に比べ、架橋配位子の骨格にキサンテンを有する二核化配位子を用いると柔軟な構造を有しているため、二つのルテニウム間がオキソ架橋された二核錯体 **19** が生成する(図 11)。錯体 **19** が水の酸化反応に対しては触媒活性を示さなかったことから、オキソ架橋を形成しない剛直な骨格を有することが酸素発生の触媒に重要であると思われる。錯体 **19** は、二つのルテニウムの酸化数が異なる混合原子価錯体であり、Ru-O-Ru 結合の可逆的な解離と生成を伴う興味深い酸化還元反応性を示した。

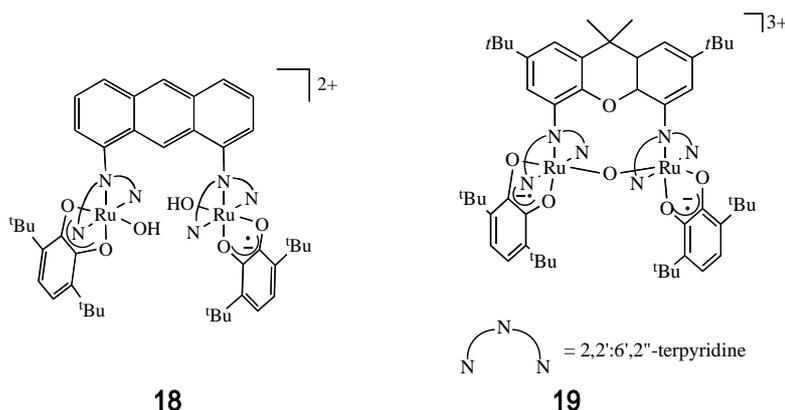


図 11. 錯体 **18**、**19** の構造

ジクロロメタン中で錯体 **19** の CV は 4 つ準可逆的な酸化還元波 $E_{1/2}(1) = +0.63$, $E_{1/2}(2) = -0.01$, $E_{1/2}(3) = -0.30$, $E_{1/2}(4) = -0.80$ V (vs. SCE) を示した(図 12)。それぞれの波は $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ 及び $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ の酸化還元対に帰属される(スキーム 5)。錯体 **19** は配位性の強い

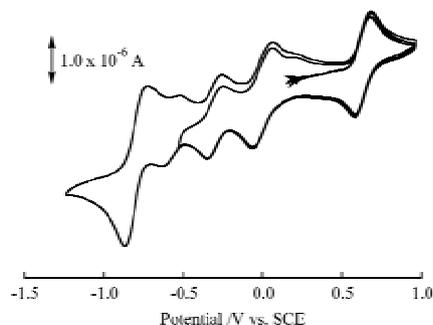
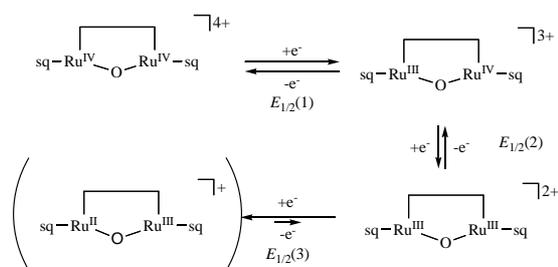


図 12. CH_2Cl_2 中における錯体 **19** の CV



スキーム 5. CH_2Cl_2 中における錯体 **19** の酸化還元挙動

メタノール中では $E_{pc} = +0.02$ V で 3 電子の還元が進行する (図 13)。その過程を紫外可視吸収スペクトルで追跡すると、混合原子価錯体である **19** の Intervalence charge transfer band (IT band、1333 nm) の吸収は消滅し、新たに Ru^{II}-セミキノンの Metal-to-ligand charge transfer band (MLCT band) が 848 nm と 876 nm に生じた (図 14)。錯体 **19** の吸収スペクトル

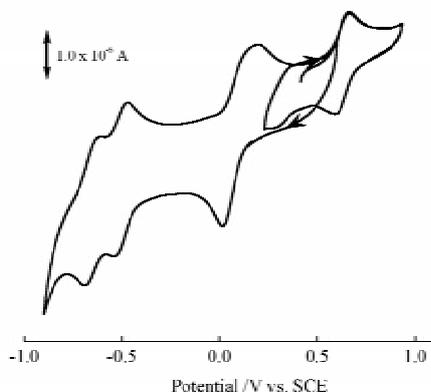


図 13. MeOH 中における錯体 **19** の CV

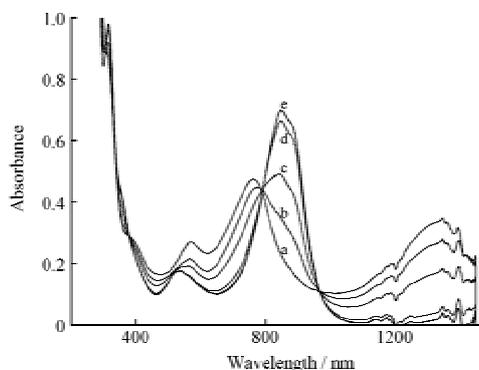
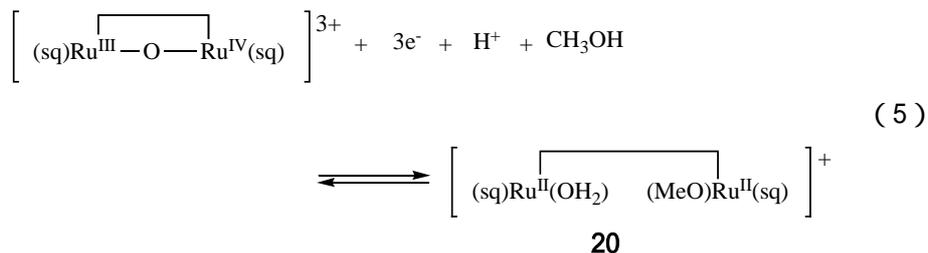
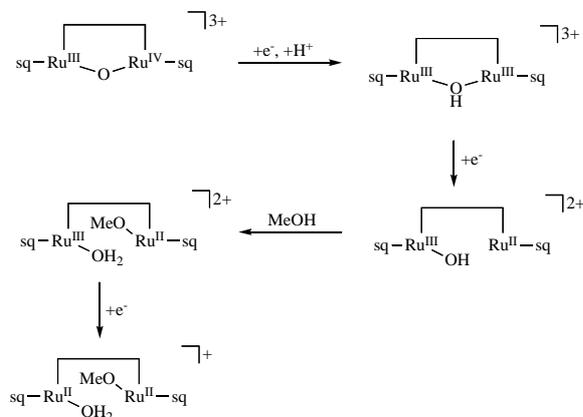


図 14. メタノール中、錯体 **19** の 3 電子還元反応における紫外可視吸収スペクトル変化

ルは再酸化することにより完全にもとに戻ることから、この反応は可逆的に進行する。これらの結果は、錯体 **19** がメタノール中で 3 電子還元されることにより分子内に異なる二つの Ru^{II}-セミキノン部位を有する錯体へ変換されたことを示している (5 式)。実際に、錯体



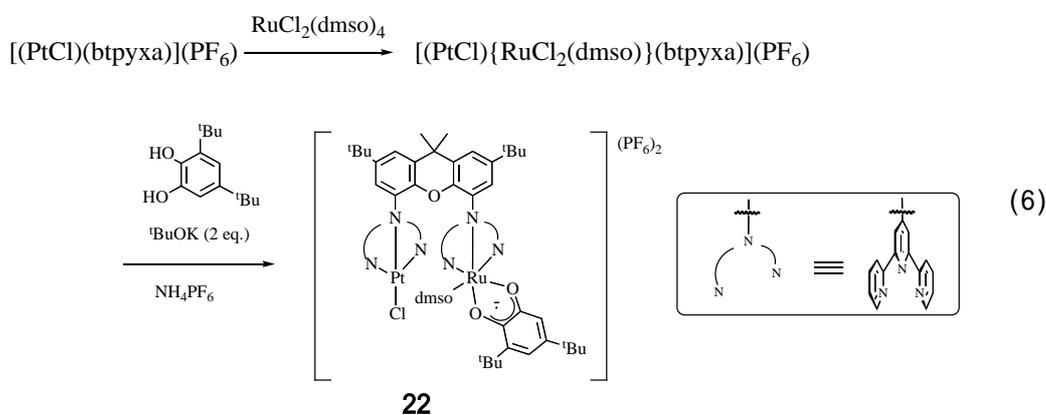
19 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で化学的に還元すると Ru-O-Ru 結合が解裂し、溶媒の MeO が配位した錯体 **20** が生成することが ESI-MS スペクトル測定から明らかとなった。本反応の機構はスキーム 6 で説明される。



スキーム 6. 錯体 **19** の 3 電子還元反応機構

ジオキソレン配位子を有する白金・ルテニウム及び二核ルテニウム錯体の酸化還元挙動

ルテニウム・アクア錯体 $[\text{Ru}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH}_2)(\text{trpy})]^{2+}$ のプロトン解離に共役したオキソ配位子からルテニウムへの電荷移動によりオキシルラジカル錯体を与える。しかしながら、オキシルラジカル錯体は安定で、ラジカルとしての反応性は乏しかった。一方、ルテニウム・ジオキソレン・オキシルラジカル錯体を酸化還元サイトとし、この近傍に基質捕捉サイトとなる異種金属錯体を組み合わせることができれば、電荷移動を利用した新規反応が期待される。我々は、酸化還元サイトの近傍に基質捕捉サイトを設置できるよう、架橋配位子 2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,2',6',2''-terpyrid-4'-yl)xanthene (btpyxa) と $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応で $[(\text{PtCl})(\text{btpyxa})](\text{PF}_6)$ (**20**) を合成した。X線構造解析から二つのターピリジンユニットは 4.1–4.7 Å 離れていることが明らかとなった。さらに錯体 **20**と $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ との反応で $[(\text{PtCl})\{\text{RuCl}_2(\text{dmsO})\}(\text{btpyxa})]^+$ (**21**)、**21**と3,5-*t*-BuLとの反応で $[(\text{PtCl})\{\text{Ru}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{dmsO})\}(\text{btpyxa})]^{2+}$ (**22**)を得た(6式)。22のル



テニウム部位に相当する単核錯体 $[\text{Ru}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{dmsO})(\text{trpy})](\text{PF}_6)$ (**23**) を別途合成し、X線構造解析により、dmsO配位子は硫黄原子でルテニウムに配位していることを明らかにした。白金・ルテニウム錯体 **22**のCVは、 $E_{1/2} = +0.64 \text{ V}$, -0.33 V および -0.74 V に三つの酸化還元波を示した(図15)。このCVは白金錯体 **20** およびルテニウム錯体 **23** のCVの重ね合わせにほとんど一致することから、白金・ターピリジル骨格とルテニウム・ジオキソレン骨格の間に強い相互作用は存在しないことが示唆された。

一方、ビス(ルテニウム・ジオキソレン)錯体では、架橋配位子の二つのターピリジル基で挟まれた狭い空間にジオキソレン配位子を固定させることができれば、through spaceでのジオキソレン・ジオキソレン相互作用を観測できることが期待されることから(図16)、二核化配位子 btpyxa の外側の空間に嵩高い PPh_3 を配位させたビス(ルテニウム・ジオキソレン)錯体の合成を行った。

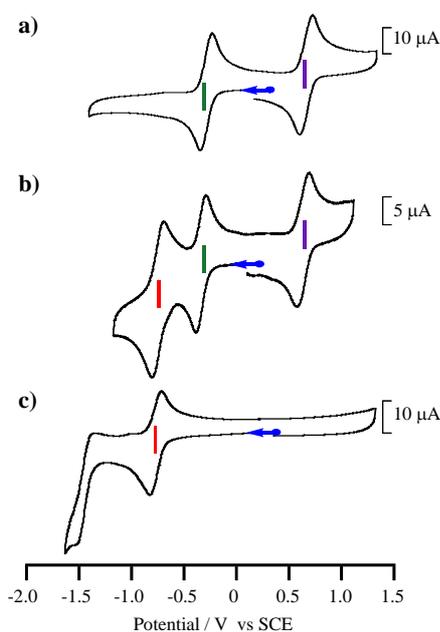


図 15. 錯体 **23**(a)、**23**(b)、**20**(c)の CV

単核錯体 $[\text{Ru}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{PPh}_3)(\text{trpy})](\text{PF}_6)$ (**24**)の X 線構造解析では、ジオキソレン配位子の二つの C-O 結合 (1.303(3) Å, 1.304(3) Å) はセミキノン錯体に特徴的な値を示した。また、二核錯体 $[\{\text{Ru}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{PPh}_3)\}_2(\text{btpyxa})](\text{PF}_6)_2$ (**25**)の CV および電解 UV-vis-NIR 吸収スペクトルは、単核錯体 **24** と同様の变化を示したことから、二核錯体 **25** の二つの $\text{}^t\text{Bu}_2\text{SQ}$ 配位子間に電子的な相互作用は観測されなかった。一方、無置換ジオキソレン配位子をもつ二核錯体 $[\{\text{Ru}(\text{H}_4\text{SQ})(\text{PPh}_3)\}_2(\text{btpyxa})](\text{PF}_6)_2$ (**26**) ($\text{H}_4\text{SQ} = 1,2\text{-benzosemiquinone}$)の CV では、 $E_{1/2} = +0.54\text{ V}$ および $E_{1/2} = +0.75\text{ V}$ に酸化還元波が二つ現れ、二つの Ru-ジオキノ

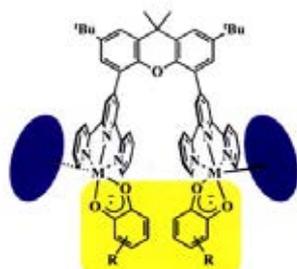


図 16. 内側にジオキソレン配位子を二つ有する二核ルテニウム錯体のモデル

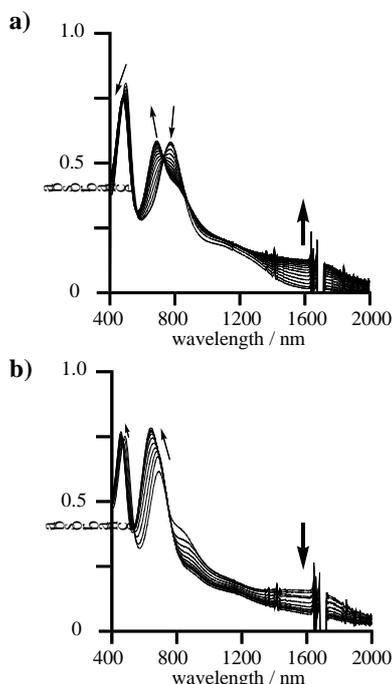


図 18. 錯体 **26** の電解酸化条件での吸収スペクトル変化 (a) 一電子酸化条件(+0.6 V vs SCE) (b) 二電子酸化条件(+0.9 V)

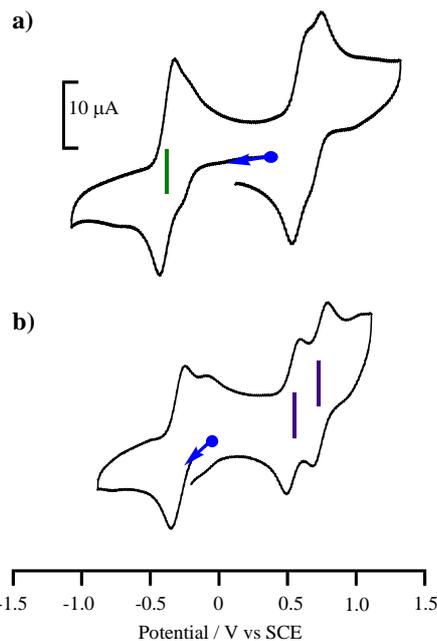
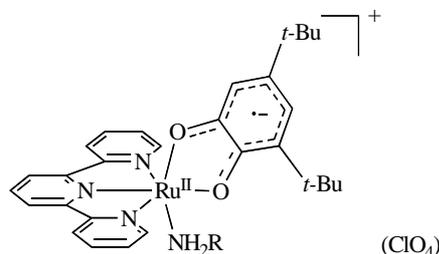


図 17. 錯体 **25**(a)、**26**(b)の CV

レン骨格が一電子酸化条件で相互作用を生じる事を示唆する結果を得た(図 17)。また、錯体 **26** の一電子酸化条件 (+0.6 V) では 1600nm 付近に $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_4\text{SQ})$ と $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{SQ})$ との間の電荷移動に基づくブロードな吸収が観測されたが、二電子酸化条件 (+0.9 V) ではこの吸収が消失することを見出した(図 18)。以上の結果は、錯体 **25** では、ジオキソレン配位子の嵩高いジブチル置換基が二つのルテニウム・ジオキソレンユニットの分子内相互作用が起こらないのに対し、無置換ジオキソレン配位子を有する錯体 **26** では、立体反発が小さいために空間を通しての相互作用が可能になったと考えられる。

ルテニウム・ジオキソレン・アミン錯体による電気化学的アルコール酸化反応

アルコールの酸化反応を熱力学的平衡電位近傍で進行させる触媒の開発は、燃料電池の電極触媒との関連から極めて重要な研究課題である。塩基性条件下、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH}_2)(\text{sq})(\text{trpy})]^{2+}$ が2つのプロトンを解離し、オキシルラジカル性を有する $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{O}^{\cdot-})(\text{sq})(\text{trpy})]^0$ が生成し、+0.07 V (vs. SCE)で可逆的な1電子酸化を受けることから、極めて容易に1電子酸化体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{O}^{\cdot-})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ を与える。しかしながら、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{O}^{\cdot-})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ の有機化合物に対する酸化力は限定された炭素・水素結合を開裂する能力しか示さなかった。そこで、アクア配位子同様に活性水素を有するアミン配位子を持つ錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)(3,5\text{-Bu}_2\text{SQ})(\text{trpy})]^+$ (27)、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{Ph})(3,5\text{-Bu}_2\text{SQ})(\text{trpy})]^{2+}$ (28)を合成し、塩基性条件下における酸化還元挙動と反応性の検討を行った。



MeOH 中、アンミン錯体(27)は、+0.34 V と 0.46 V (vs. SCE)に $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ と Cat/SQ に由来する2つの可逆な酸化還元波を示した。この溶液に20当量の *t*-BuOK を添加すると、+0.3 V より正側の電位で触媒的な酸化電流が観測される(図 19)。同様の条件下で、アクア錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH}_2)(\text{sq})(\text{trpy})]^{2+}$ (1) は+0.6 V より正側の電位で不可逆的な酸化電流の立ち上がりが見られることから、アンミン錯体 27 メタノール酸化に対する触媒活性はアクア錯体 1 に比べて圧倒的に優れていることが明らかとなった。事実、錯体 27 (1 mM)、^tBuOK (100 mM)を含む MeOH 溶液を+0.35 V で定電位電解を行ったところ、アルコールの酸化反応が触媒的に進行し、75 F/mol の電流量が流れた後に反応は停止した。反応後の溶液の ESI-MS スペクトルからは、錯体 27 は全く検出されず、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OMe})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ のみが生成していることが判明した。 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OMe})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ はアルコールの酸化反応に対して触媒活性を示さなかったことから、27 の配位子交換反応が徐々に進行し $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OMe})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ が生成して酸化反応が終了したことが明らかとなった。

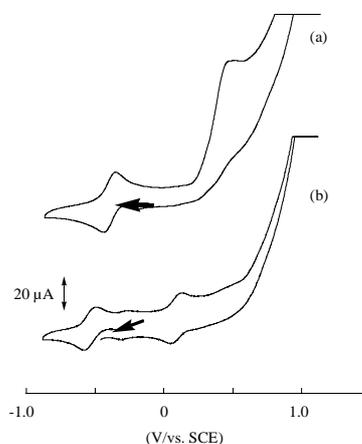


図 19. 20 当量の *t*-BuOK 存在下での MeOH 中の錯体 27(a)及び アクア錯体 1(b)の CV

さらに、アンミン錯体 27 の CH_2Cl_2 溶液に5当量の ^tBuOK の MeOH 溶液を添加すると、0 V より正側の電位で不可逆な酸化電流が観測された。また、錯体 27 (10 mM)、^tBuOK (20 mM) と ⁱPrOH (200 mM)を含む CH_2Cl_2 溶液を 0 V で定電位電解を行ったところ、0.82 F/mol の電流量が流れ、電解質溶液から ⁱPrOH の酸化反応生成物であるアセトンが収率 20%で検出された。したがって、錯体 27 は塩基存在下、アルコールを触媒的に酸化する能力を有することが示された。

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{Ph})(3,5\text{-Bu}_2\text{SQ})(\text{trpy})]^{2+}$ (28)の CV は 27 と同様に、塩基存在下では+0.40 V より正側の電位で MeOH の酸化反応を触媒する(図 20)。一方、少量の MeOH (1%)を含む CH_2Cl_2 溶液中では、アルコールの酸化反応よりも 28 の二量化反応が優先的に進行し、得られた Ru 二核錯体は予備的な X 線結晶構造解析の結果から N=C 結合を有するヘテロダイマー構造をとっていることが明らかとなった(図 21)。28 の二量化反応は、脱プロトン体の2電子酸化によって生成する N 上にラジカルが誘起された $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NPh}^{\cdot-})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ と、フェニル基上にラジカルが非局在化した共鳴構造体とのラジカルカップリングを経由して進行すると推論される(スキーム7)。

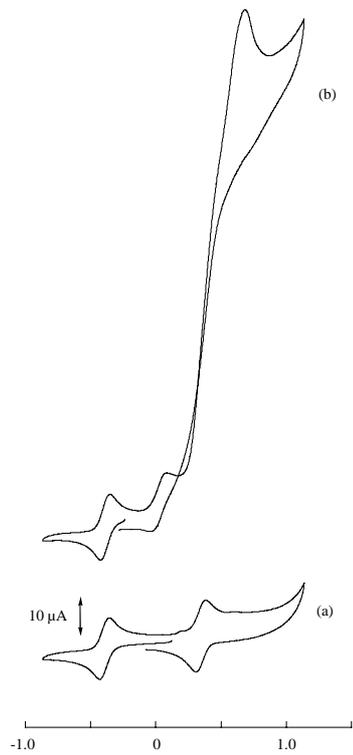


図 20. 2.0 当量の *t*-BuOK を添加前の MeOH 中での錯体 28 の CV (a) と添加後の CV (b)

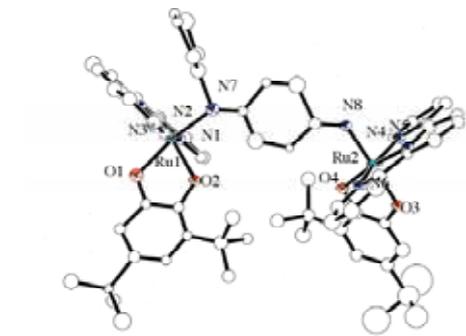
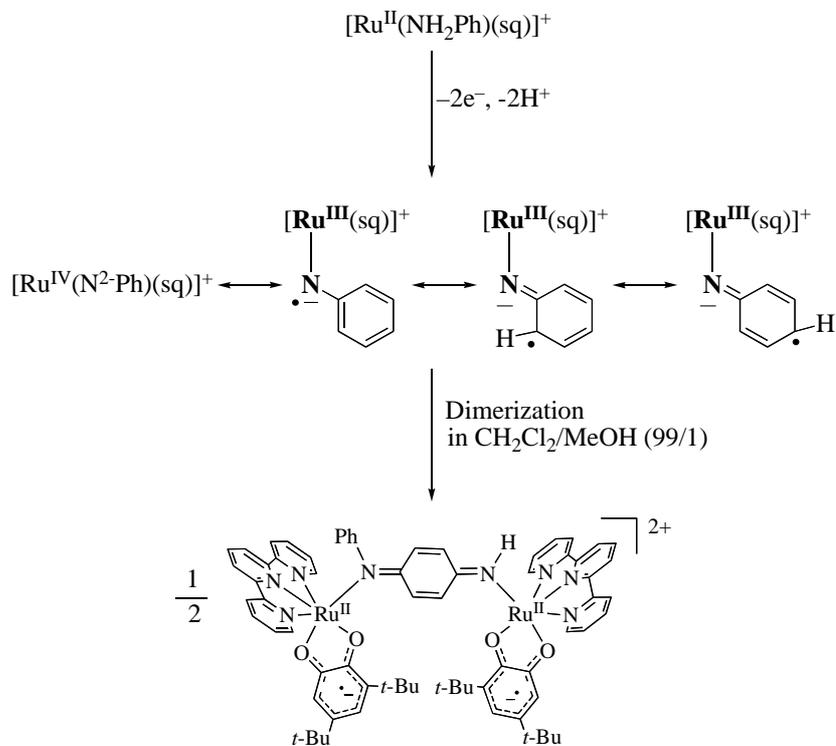
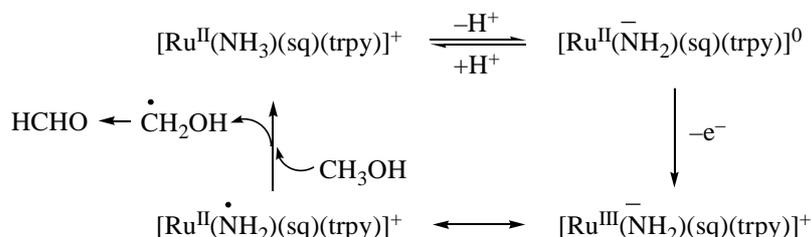


図 21. Ru 二核錯体の X 線結晶構造解析



スキーム 7

28の二量化反応がラジカル機構で説明されることから、アンミン錯体27のアミノ基からの脱プロトンにおいて窒素原子上にラジカルが誘発されることを示しており、アルコール酸化反応における反応活性種がアミノラジカル性錯体であることが強く示唆される（スキーム8）。一方、錯体27のN上でのラジカル発生は、N-Ph基上で非局在化のために安定化が起こり、27に比較してアルコール酸化に対する触媒活性が低下し、二量化反応が進行するものと考えられる。



スキーム 8

ジオキソレン配位子を有するルテニウム・アミン錯体27、28は、塩基条件下、極めて低電位でアルコールの酸化反応を触媒することが明らかとなった。また、反応活性種はアミノプロトンの酸塩基平衡と共役したルテニウム・ジオキソレン骨格の酸化還元反応により誘発されるアミノラジカル錯体であると推定される。

ピリジルメチルアミン配位子を有する Ru ジオキソレン錯体の反応性

$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{NH}_3)(\text{Bu}_2\text{SQ})]^{2+}$ (27) によるメタノール酸化は、 NH_3 基がメトキシ基に置換されることで、その活性を失うことから、アンミン配位子の解離を抑制するため、配位子上にアミノ基を連結させた配位子 Bis(2-pyridylmethyl)-2-aminoethylamine ($\text{NH}_2\text{-L}$) を用いた Ru-ジオキソレン錯体の反応性を検討した。

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ 、 $\text{NH}_2\text{-L}$ 、と NH_4PF_6 をモル比 1:1.5:4 で EtOH で加熱攪拌し、 $[(\text{Ru}(\text{NH}_2\text{-L})_2(\mu\text{-Cl}))(\text{PF}_6)_2]$ (29) を得た。

錯体 29 を AgBF_4 で処理した後、 $(\text{Bu}_2\text{CatH}_2)$ と *tert*-BuOLi を順次反応させて $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{-L})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (30) の青色粉末を得た。 CH_2Cl_2 中、錯体 30 は 618 nm ($\epsilon: 7890 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に $\{\text{Ru}(\text{III})\text{SQ}\}^{2+}$ 骨格に基づく CT 吸収帯を示した。事実、錯体の有効磁気モーメント(図 22) (2.79 B.M. 室温) は磁氣的に独立した二個のスピンの系 $S_T = 1/2 + 1/2$ の spin only 値 ($\mu_{s.o.} = 2.45 \text{ B.M.}$) に近い値を示した。また、有効磁気モーメントは温度の低下に伴い減少したことから、Ru(III)と SQ 間には反強磁性的な磁氣的相互作用が働いていることが明らかとなった。

CH_2Cl_2 中、錯体 30 の CV は +0.20 V と 0.77 V (vs. SCE) に可逆的な

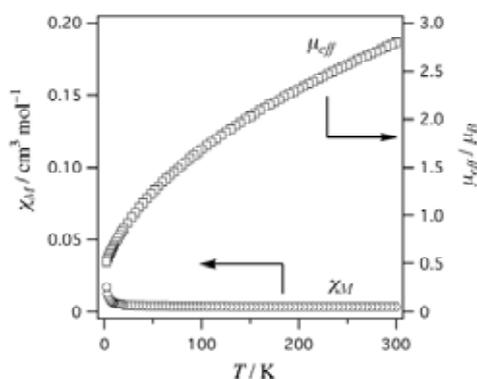
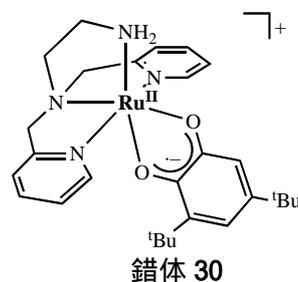
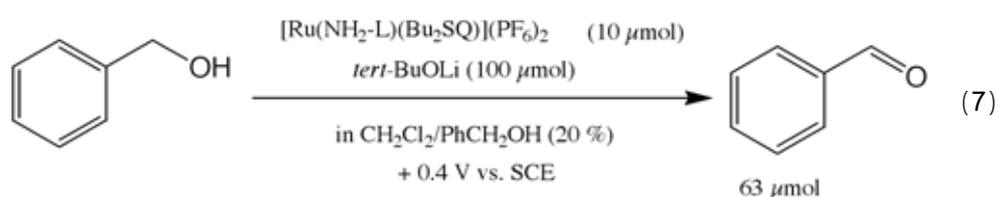


図 22 . 錯体 30 の磁化率(χ_M)と有効磁気モーメント(μ_{eff})の温度変化

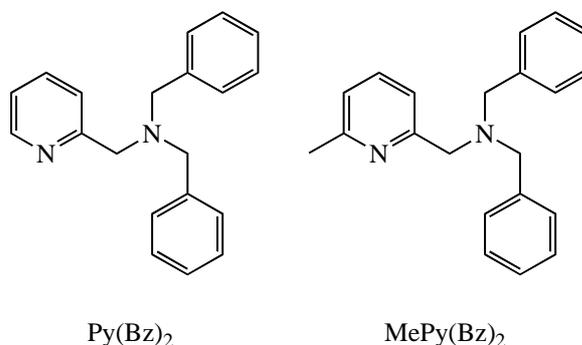
$[\text{Ru(III) SQ}]^{2+}/[\text{Ru(II) SQ}]^+ + [\text{Ru(II) SQ}]^+ / [\text{Ru(II) Cat}]^0$ の酸化還元波を示した。30 のメタノール溶液に1当量の $t\text{-BuOLi}$ を加えると、ほぼ定量的に $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-L})(\text{Bu}_2\text{SQ})]^+$ が生成するとともに、溶液からホルムアルデヒドが検出された(収率 28%)。一方、30 のメタノール溶液(1 mM)を1週間程、塩基を加えずに室温で放置しても、錯体の1電子還元が起こり、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-L})(\text{Bu}_2\text{SQ})]^+$ が生成した。還元速度は錯体濃度が減少する程、速くなったことから、配位子 $\text{NH}_2\text{-L}$ のアミノプロトンの解離に共役して錯体の還元とメタノールの酸化が進行すると考えられる。以上のことから $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_2\text{-L})(\text{Bu}_2\text{SQ})]^{2+}$ (30) によるアルコール酸化反応はアンミン錯体 27 と同様の機構で進行するものと考えられる。事実、錯体 30 は塩基性条件下、電気化学的にベンジルアルコールやイソプロピルアルコールを酸化して、ベンズアルデヒドとアセトンに酸化する能力を有することが明らかとなった(7 式)。しかしながら、 CH_2Cl_2 中 過剰の $t\text{-BuOLi}$ 存在下では配位子のアミノ基がイミンへ酸化されることが ESI-MS により示された。そのため、15 当量以上の塩基が存在すると、30 のアルコール酸化能が抑制されることが明らかとなった。



化学・物理的摂動による Ni(II)-セミキノンと Ni(III)-カテコール状態の電子構造制御

ジオキソレン配位子を有する遷移金属錯体は、ジオキソレン配位子(キノン(Q)-セミキノン(SQ)-カテコール(Cat))と中心金属が共に酸化還元活性であるために両者の間で電荷分散が起こり、 $\text{M}^{\text{n+}}\text{-SQ}$ と $\text{M}^{\text{(n+1)+}}\text{-Cat}$ (M: 遷移金属イオン) の電子状態のような原子価互変異性が起こることが知られている。しかしながら、どのような摂動を与えることで原子価互変異性が制御しうるかに関する報告例は皆無である。

我々は原子価互変異性を起こす可能性のある摂動として Ni(II) 錯体の構造変化に伴うスピン状態変化を考えた。Ni(II) 錯体は 2 つの溶媒分子が配位することによって平面 4 配位構造を有し反磁性である低スピン状態 ($S = 0$) から 8 面体構造を有する常磁性の高スピン状態 ($S = 1$) へと温度や溶媒に依存して変化する。このスピン状態の変化がニッケル-ジオキソレン錯体の電子状態に与える効果、さらには配位子のニッケルイオンに対する配位能を変化させることによるニッケル-ジオキソレン錯体の電子状態制御も視野に入れ、配位子の $\text{Py}(\text{Bz})_2$ と $\text{MePy}(\text{Bz})_2$ をもつ Ni-ジオキソレン錯体を合成した。その結果、平面 4 配位低スピン $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Py}(\text{Bz})_2)(t\text{Bu}_2\text{SQ})](\text{PF}_6)$ (31) と $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{MePy}(\text{Bz})_2)(t\text{Bu}_2\text{Cat})](\text{PF}_6)$ (32) ($t\text{Bu}_2\text{Cat}$: 3,5-ジブチルカテコール) が得られた。31 の構造は X 線結晶解析により決定した。錯体は平面 4 配位構造を有しており、ジオキソレン骨格の C-O 距離は 1.305(5) Å と 1.294(5) Å であり、ジオキソレンはセミキノンの電子状態であることが判明した。さらには、XPS を測定した結果、 $\text{Ni}_{2p3/2}$ のシグナルが 31 は 854.9 eV に、32 は 856.1 eV に観測された。また、77 K における EPR の結果(図 23)、31 の場合 $g = 2.0061$ に等方的なシグナルが観測されるが、32 の場合には $g_{\text{iso}} = 2.26$



と**31**よりもかなり g 値が大きく、かつ異方性の現れたシグナル ($g_{\infty} = 2.29, g_{//} = 2.20$) が観測された。以上のことより、**31**の電子状態は低スピンNi(II)-SQ錯体、**32**はNi(III)-Cat錯体であることが明らかとなり、配位子のニッケルイオンに対する配位能を制御することによってNi(II)-SQとNi(III)-Cat状態を選択的に合成することに成功した。

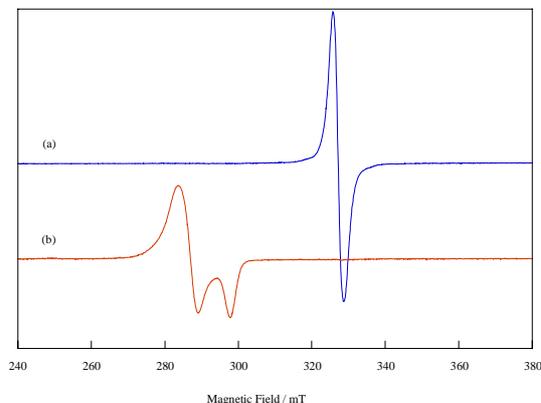
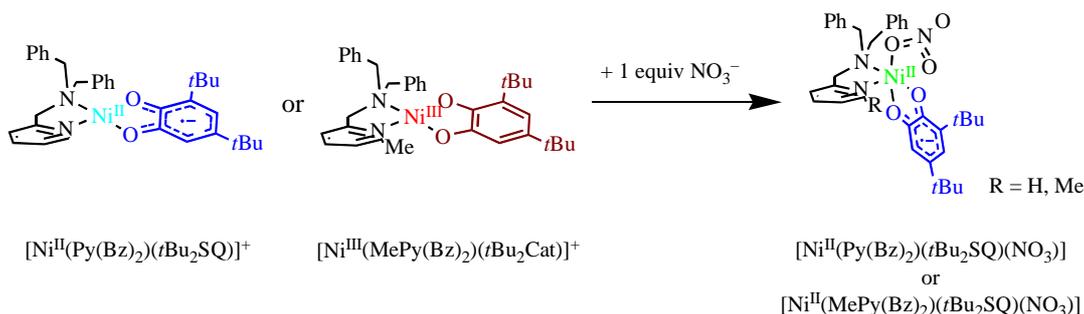


図 23. 錯体 **31**(a)、**32**(b)の CH_2Cl_2 中 77 K における EPR スペクトル

平面 4 配位構造を有する低スピンNi(II)-SQ錯体(**31**)、Ni(III)-Cat錯体(**32**)の CH_2Cl_2 溶液に硝酸イオンとして 1 当量の Bu_4NNO_3 (TBANO₃)を添加すると、**31**の場合、低スピンNi(II)とSQとの電荷移動吸収に帰属できる595 nmの吸収が435 nm、780 nmへと変化する。また、**32**に関しては、Ni(III)に由来する405 nm、540 nm、775 nmの吸収帯が**32**と同様、435 nm、785 nmへと変化した。これら NO_3^- イオンとの1 : 1付加体 ($[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Py}(\text{Bz})_2)(t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{NO}_3)]$ (**33**)、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MePy}(\text{Bz})_2)(t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{NO}_3)]$ (**34**)) の77 KでのEPRスペクトルは、それぞれ $g_1 = 5.0, 4.6, g_2 = 2.2, 2.1, g_3 = 1.9, 1.9$ にシグナルが観測されたこと、XPSの結果、 $\text{Ni}2\text{P}_{3/2}$ のシグナルが**33**、**34**ともに855.3 eVに現れたことから、スキーム9に示すように、 NO_3^- イオンが配位することによって**31**や**32**はいずれも 8 面体構造を有し、Ni(II)の高スピンでありジオキソレンはSQの電子状態を有する化学種へと変換することが判明した。



スキーム 9

DMF溶液中、**31**のESIマススペクトルでは $[\text{Ni}(\text{Py}(\text{Bz})_2)(t\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{DMF})_2]^+$ ($m/z = 712$) が観測された。また、**31**や**32**の CH_2Cl_2 溶液にDMFを滴下した際の吸収スペクトル変化を図24、25にそれぞれ示す。**31**の場合595 nm、**32**の場合405 nmの特徴的な吸収帯がDMFの添加につれ減少し、いずれの場合も430や800 nm付近にDMF分子が2つ配位した8面体構造を有する高スピンNi(II)-SQ錯体に対応する吸収帯の増加が観測される。図24、25の吸収スペクトルの変化はスキーム10のように表す事ができ、DMFとの1 : 2付加体の結合定数(K_b)はそれぞれ

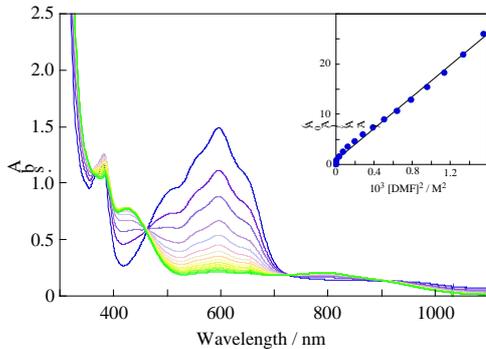


図 24. 錯体 **31** の CH_2Cl_2 溶液に DMF を添加した際の吸収スペクトル変化

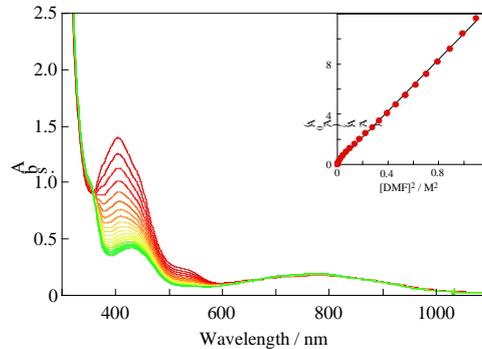
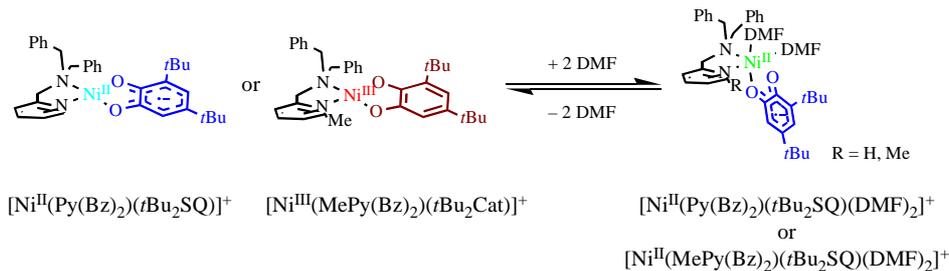


図 24. 錯体 **32** の CH_2Cl_2 溶液に DMF を添加した際の吸収スペクトル変化



スキーム 10

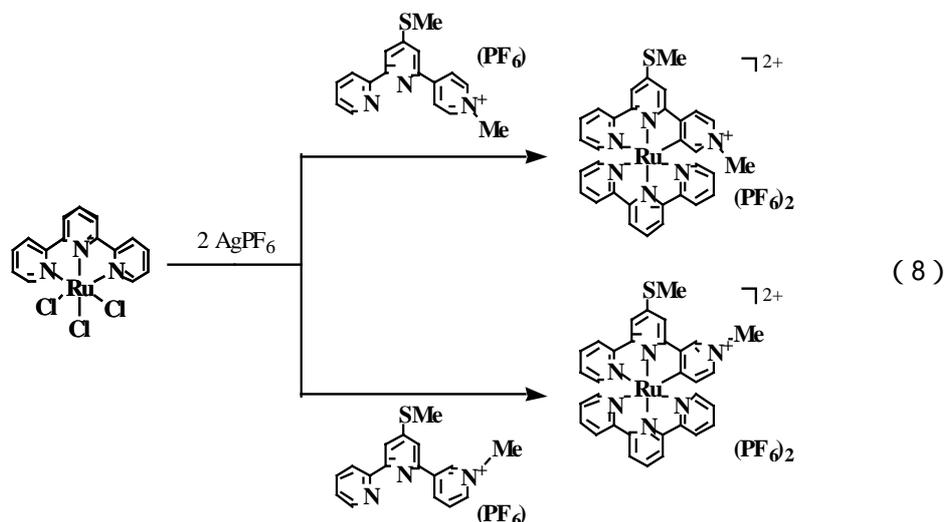
れ20000、 9.9 M^{-2} と決定できた。このように両者の K_b 値が大きく異なり、**31**よりも**32**の方が小さい値となった原因として、**31**の場合、平面4配位から8面体構造へと変化する際、Ni(II)のspin状態のみ変化し、ジオキソレンの電子状態はSQのままであるのに対し、**32**はNi(III)-Cat錯体から高スピンNi(II)-SQ錯体とニッケルイオンの価数およびジオキソレンの電子状態の両方が変化している。このような変換過程の違いは K_b 値に大きな影響を与えたと考えられる。また、 CH_2Cl_2 溶液中、**31**は2.5当量のDMF、**32**は200当量程度含まれる溶液では、温度を変化させることで、いずれの方向へも平衡を偏らすことが可能となる。以上のように配位子のニッケルイオンに対する配位能を精密に制御することによって、低スピンNi(II)-SQ錯体とNi(III)-Cat錯体を選択的に合成することに成功し、さらには溶媒や温度の外的摂動によりニッケル-ジオキソレン錯体の電子状態を制御でき得る事を明らかにした。

(N,N,C)-および(N,C,N)-三座配位子を有するルテニウム錯体

2,2'-bipyridine (bpy)、2,2':6',2''-terpyridine (tpy)等のポリピリジル配位子を有する(カルボニル)ルテニウム錯体による光化学・電気化学的な二酸化炭素還元反応では配位子の酸化還元反応が、それらの反応の電子源となっている。そのため、配位子のレドックス準位を制御することにより反応の選択性の発現が期待できる。特に、二酸化炭素の多電子還元を考える上で、配位子の酸化還元電位と、中心金属の電子密度の調整は非常に重要である。このような観点から、我々はルテニウム-炭素結合を含む Ru-ターピリジン類縁体錯体の電気化学的挙動について検討した。

ターピリジル配位子の3個のN原子の一つをCに置き換えた(N,C,N)-型および(N,N,C)-型の配位形式を持つ Ru 錯体では Ru(II)/Ru(III)のレドックス準位はより負側に現れ、Ruの電子密度が上昇し、錯体の還元電位は tpy の場合よりもさらに負側にシフトする。そこで我々は、ピリジニウムユニットの導入を行い、配位子の価数を0とし、かつ Ru-C σ 結合を有する錯体の合成を試みた。

(N,N,C)-型三座配位子 L1 および L2 はそれぞれ相当するターピリジン誘導体を四級化することにより調整し、それらの配位子の電気化学的挙動を調べるために $[\text{Ru}(\text{L})(\text{tpy})]^{2+}$ (L = L1 (35) or L2 (36)) を合成した(式 8)。(N,N,C)-配位子を持つ錯体の Ru(II)/Ru(III)の

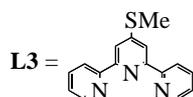


酸化還元電位は、(N,N,N)-配位子を持つ錯体よりも0.4 V程度酸化され易くなり、Ru-C σ 結合の導入の効果によると考えられる(表4)。配位子由来のレドックス準位はL1とL2で対照的な結果が得られた。

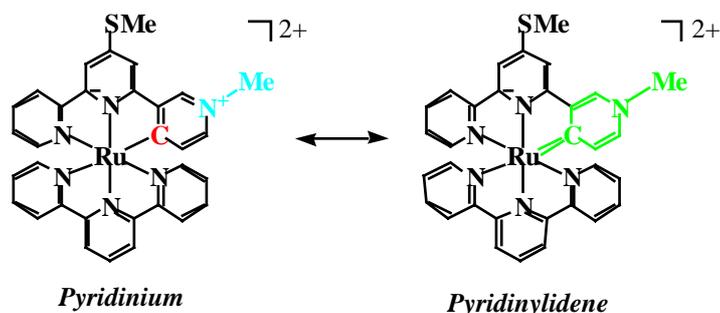
表4. $[\text{Ru}(\text{L})(\text{tpy})]^{2+}$ の酸化還元電位

species	$E_{1/2}$, V (vs. Ag/0.1 M AgNO ₃)		
	Ru(II)/Ru(III)	$[\text{RuL}_2]^{2+}/[\text{RuL}_2]^+$	$[\text{RuL}_2]^+ / [\text{RuL}_2]^0$
$[\text{Ru}(\text{L1})(\text{tpy})][\text{PF}_6]_2$ (35)	+0.500	-1.467	-1.935
$[\text{Ru}(\text{L2})(\text{tpy})][\text{PF}_6]_2$ (36)	+0.552	-1.768(E_{pc} , irr.)	-2.030(E_{pc} , irr.)
$[\text{Ru}(\text{L3})(\text{tpy})][\text{PF}_6]_2$ (37)	+0.895	-1.582	-1.791

Solvent: DMSO; electrolyte: Me₄NBF₄ (0.1 M)

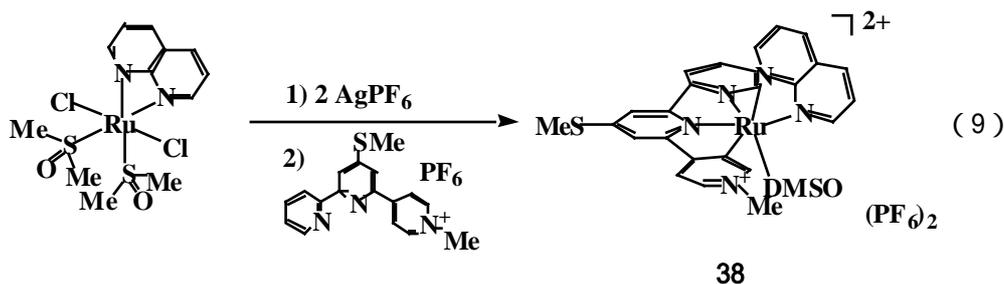


L1 配位子を持つ錯体 **35** では、第一還元波が-1.467 V に現れ、四級化部位の導入によるものと考えられる。一方、L2 配位子を有する錯体 **36** では、不可逆的な還元を受けることから、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR を測定したところ、Ru-C は $\delta = 226$ ppm と低磁場側にシフトして観測された。このことは Ru-C 結合が pyridinylidene 構造の寄与を含んでいることを強く示唆し (スキーム 11) 還元電位の大きな負側へのシフトが起こったものと推察される。また、この錯体はルテニウム・pyridinylidene 錯体として構造・電気化学的性質を明らかにした初めての例である。



スキーム 11

L1 と $[\text{Ru}(\text{napy}-\kappa^2\text{N},\text{N})(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$ (napy = 1,8-naphthyridine) との反応により、 $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{napy}-\kappa^2\text{N},\text{N})(\text{dmsO})]^{2+}$ (**38**) を合成した(9式)。

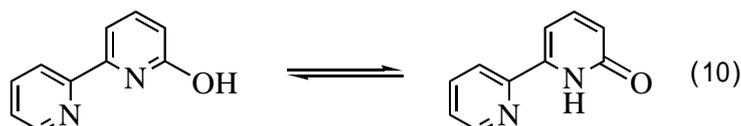


38 を CO_2 飽和 CH_3CN 溶液中で電解還元し、赤外スペクトルによりその変化を追跡した。-1.5 V まで電位を掃引すると、Ru に配位した一酸化炭素の $\nu(\text{CO})$ に相当する吸収が出現した。このことから、錯体上で二酸化炭素が一酸化炭素に変換されたことが明らかになった。これは、CO を配位子に持たない Ru 錯体を用いて CO_2 から CO への変換を直接観測した初めての例である。さらに **38** を触媒に用いた二酸化炭素の電解還元を行ったところ、非プロトン性溶媒系では CO が、プロトン性溶媒系ではギ酸が主生成物として得られた。しかしながら、(N,N,C)-三座配位子を有する Ru 錯体の二酸化炭素還元能に関しては、相当する Ru-ターピリジン錯体に比して大きな特色は見出すことが出来なかった。

分子内環化反応による Ru-CO 結合の安定化

電気化学的に CO₂ の多電子還元を達成する為には CO₂ 由来の Ru-CO 結合を還元的に開裂させることなく、カルボニル基を水素化させることが必要である。そこで、我々は分子内環化反応によるカルボニル基の還元的活性化を行った。

bpy-OH(6-hydroxy-2,2'-bipyridine)はケト・エノール互変異性を示すことから(10式)



bpy-OHを配位子として持つ金属錯体においてもOH基の酸塩基平衡により共鳴構造が誘起されてカルボニル基の塩基性の調整が可能と思われる。そこで、bpy-Oを有した [Ru(trpy)(bpy-O)(CO)]⁺ (39および40; trpy = 2,2',6',2''-terpyridine)を合成した(図26)。錯体39および40は互いに幾可異性体であり、その構造はX線結晶構造解析により決定した。CH₃CN中、両錯体とも酸処理でカルボニル基が可逆的にプロトン化され、相当する

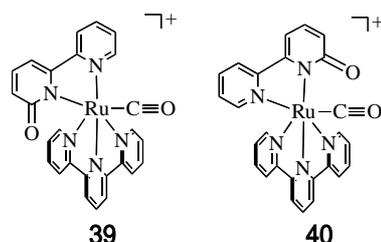
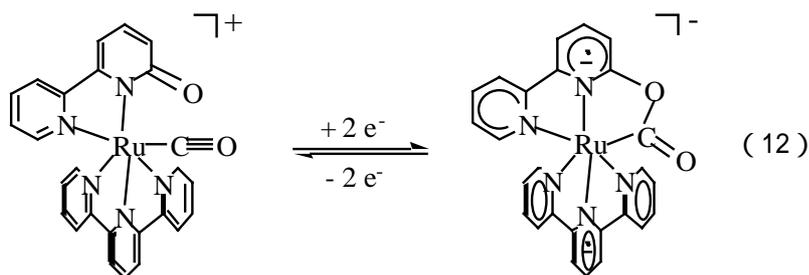


図 26. 39 および 40 の分子構造

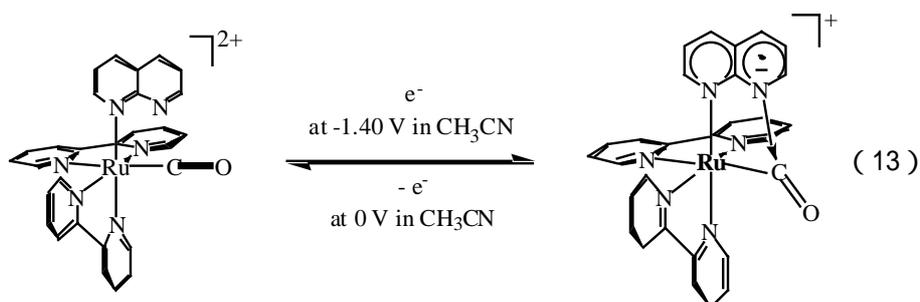
ヒドロキシル錯体に変化した(11式)。水中、25℃での39および40のヒドロキシル体のpH滴定から、両錯体のpK_aはそれぞれ3.5および3.9と決定した。二つの錯体のpK_aの相違いは、カルボニル配位子のトランス位がbpy-O配位子のピリドン基かピリジル基かによる電子的な相互作用の違いから生じたものと思われる。



CH₃CN中、39および40は、それぞれ E_{1/2} = -1.65 および -1.51 V (vs. Ag/Ag⁺)に (trpy/trpy^{•-})のカップルに基づき可逆な酸化還元波を示し、E_{p,c} = -2.07 および -2.13 Vに (bpy-O/bpy-O^{•-})のカップルによる不可逆的な還元波を与えた。また、39の1および2電子還元により、そのν(C=O)は1979 cm⁻¹から1932 cm⁻¹、さらに1853 cm⁻¹へ低波数シフトした。さらに、2電子還元体ではRu-CO結合の開裂が進行し1853 cm⁻¹のν(C=O)吸収強度は非常に弱くなった。一方、錯体40のν(C=O)は、1電子還元により1996 cm⁻¹から1950 cm⁻¹に、さらにbpy-O配位子上での2電子目の還元では1950 cm⁻¹の吸収は完全に消失し、1587 cm⁻¹に新たな吸収帯が出現した(ν(C¹⁸O))を用いて決定)。さらに、40の2電子還元体を再酸化しても、そのν(C=O)の吸収強度を再生した。従って、40の2電子還元ではピリドン酸素とカルボニル炭素との結合が形成され、ルテナサイクル錯体が生成し、Ru-CO結合の還元的開裂が抑制されることが明らかとなった(12式)。



しかしながら、bpy-0 配位子の酸化還元を利用した分子内環化反応では bpy-0H の酸化還元電位が低電位過ぎることから、単座 1,8-naphthyridine (napy) を有する $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy}-\text{M})(\text{CO})]^{2+}$ (41) を用いて同様の研究を行った。CH₃CN 中、錯体 41 は 13 式の napy 配位子の還元に伴う分子内環化反応のため、不可逆な還元波を $E_{p,c} = -1.40 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag⁺)、二つの bpy 配位子の可逆的な酸化還元波を $E_{1/2} = -1.85$ および -2.09 V に示した。



錯体 41 の 1 電子還元体 (メタラサイクル錯体) の単結晶の作成には至らなかったが、水中での錯体 41 を -1.40 V で定電位還元すると、 2.0 Fmol^{-1} に相当する電気量が消費され、napy の 4 位が水素化されたルテナサイクル錯体が単離され、その分子構造は X 線結晶構造解析により明らかにした(図 27)。さらにルテナサイクル還元体は、再酸化 (0 V 付近) により定量的に錯体 41 を再生することから、2 電子と一つのプロトン移動を伴ってメタラサイクルの可逆的な開閉が起こることが明らかとなった(14 式)。

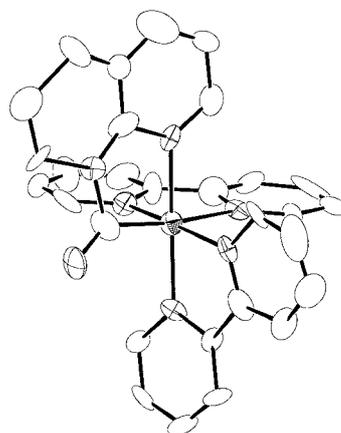
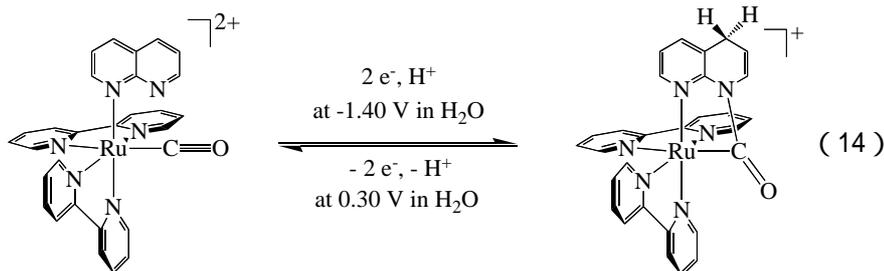
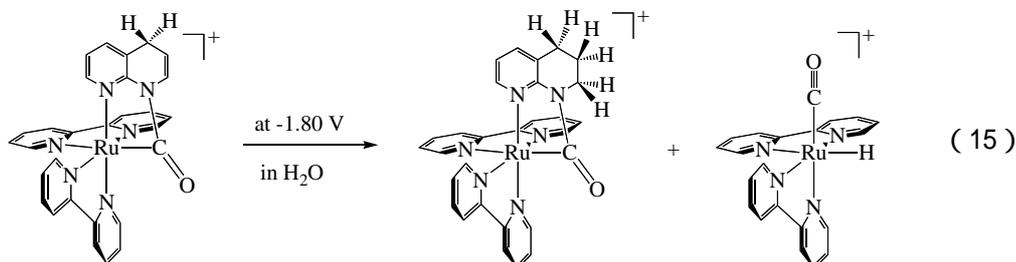


図 27. 錯体 41 の二電子還元体の X-線構造

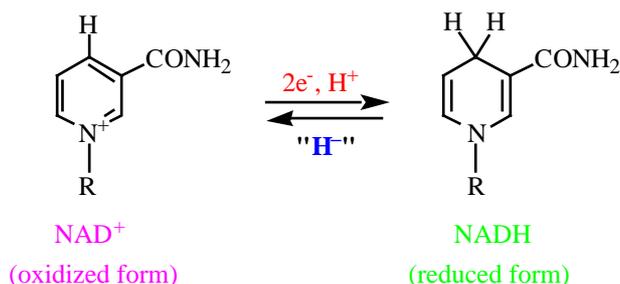


しかしながら、ルテナサイクル錯体を、さらに水中で-1.80V で定電位電解を行ってもカルバモイル炭素は還元されず napy 配位子がさらに水素化された錯体 42 (約 25%) と $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ (約 75%) が生成した (15 式)



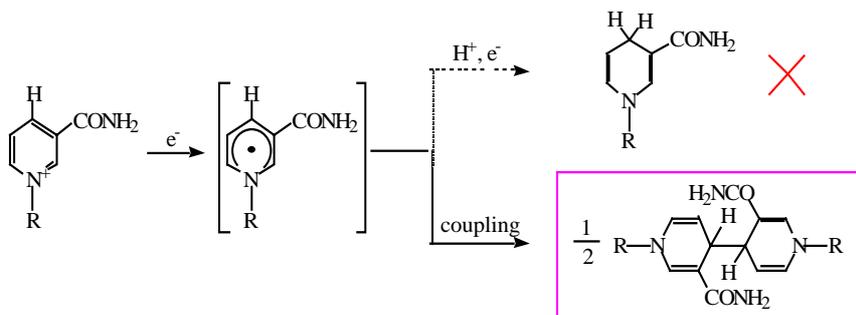
NAD⁺/NADH 型の水素移動能を有するルテニウム錯体の合成と反応

NAD⁺(nicotinamide adenine dinucleotide)は、生体系における電子伝達系を担っている補酵素である。酸化型の NAD⁺は 2e⁻/H⁺を受け取ることで還元型の NADH へと変換され、NADH はヒドリドを放出することにより基質を還元し、酸化型の NAD⁺に戻る事が知られており、2 電子と一つのプロトンで (スキーム 12)、有機ヒドリド (H) を合成する反応と見



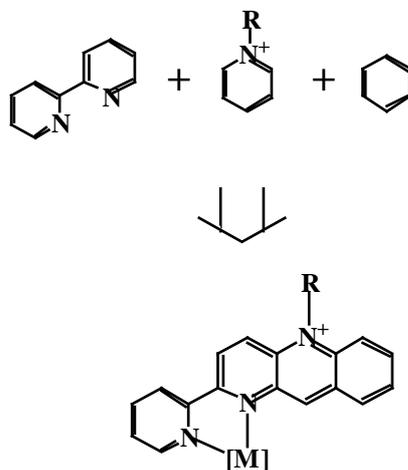
スキーム 12

做することができる。生体内での NADH/NAD の酸化還元対の果たしている重要性から、反応機構に関連した様々な研究が為されている。また、還元型である NADH のモデルを用いて、各種オレフィン、ケトン等の不斉還元等も行われている。しかしながらこれらの反応は全て当量反応であり、化学的に触媒反応が進行した例はない。その最大の理由は NAD⁺が一電子を受け、生成した中性ラジカル種がプロトン付加を伴った 1 電子還元を受けて NADH が生成するよりは、NAD[•]ラジカルのカップリング反応が優先的に起こり、二量体が生成して失活するためである (スキーム 13)。我々はこのカップリング反応を抑制し、かつ NAD⁺/NADH 型の反応性を有する触媒系の構築を目指して検討を行った。



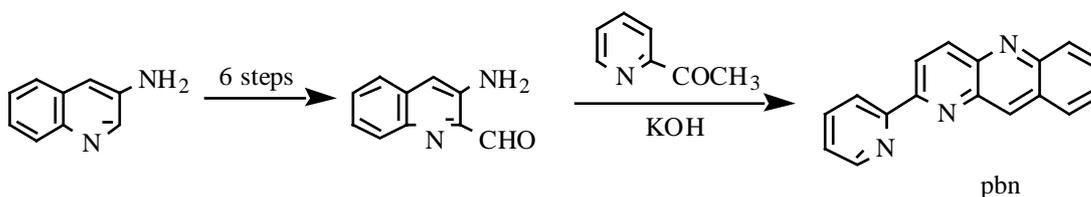
スキーム 13

スキーム 13 に示したカップリング反応を防ぐためには、立体障害を導入する方法が考えられる。しかしながら、嵩高い置換基は反応性も極端に低下させてしまう恐れがある。そこで我々は、14、15 式の Ru に単座で配位した 1,8-napy 配位子の特性を考慮して、ピリジニウムを金属配位能を有する bpy と縮合させ、さらに還元によって水素化される位置を四級化された N 原子の *p*-位に限定させるためにベンゼン環を縮環した構造である(スキーム 16)。



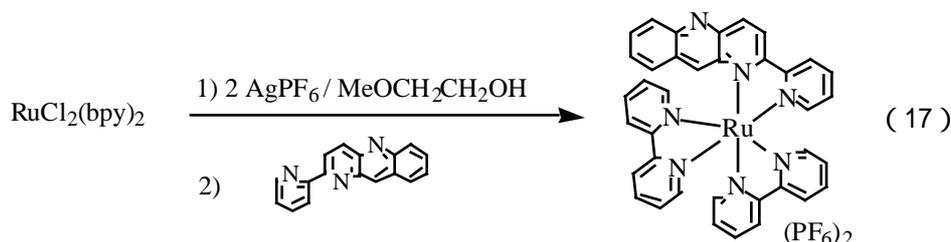
スキーム 16

配位子 pbn(2-(2-pyridyl)-benzo[*b*]-1,5-naphthyridine)の合成を行った。トータル収率は約 10%であった(スキーム 17)



スキーム 17

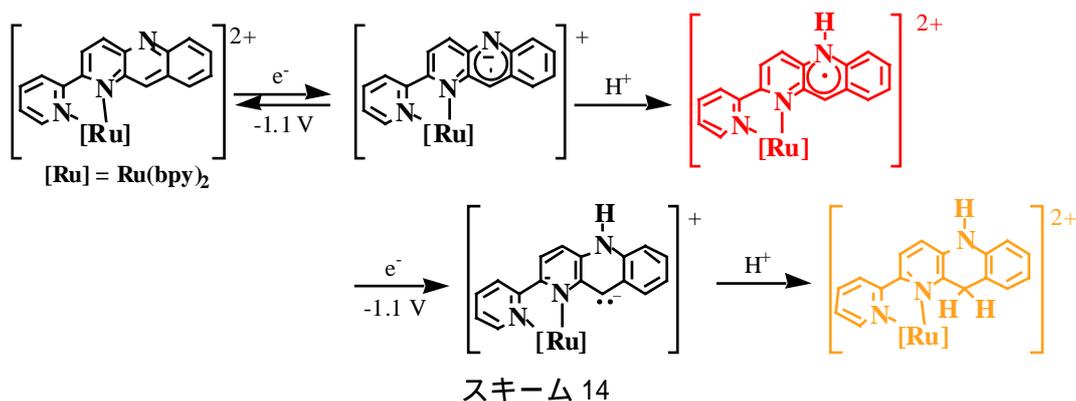
$\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2$ (bpy = 2,2'-bipyridine)を 2 モル当量の AgPF_6 で処理した後、pbn を反応させることにより、 $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (43)を収率 88%で得た(17 式)。錯体 43 の CV は



$E_{1/2} = +1.03 \text{ V}$ (vs Ag/Ag^+)に Ru(II)/Ru(III)に基づくピークが、 $E_{1/2} = -1.09$ 、 -1.71 および -1.98 V に pbn 配位子および bpy に基づくピークがそれぞれ可逆な酸化還元波として観測された。この溶液に 50 当量の HCl を加えると、pbn 配位子がプロトンにより四級化され 1 段階目の還元波が -0.43 V と約 700 mV 正側にシフトして観測された。

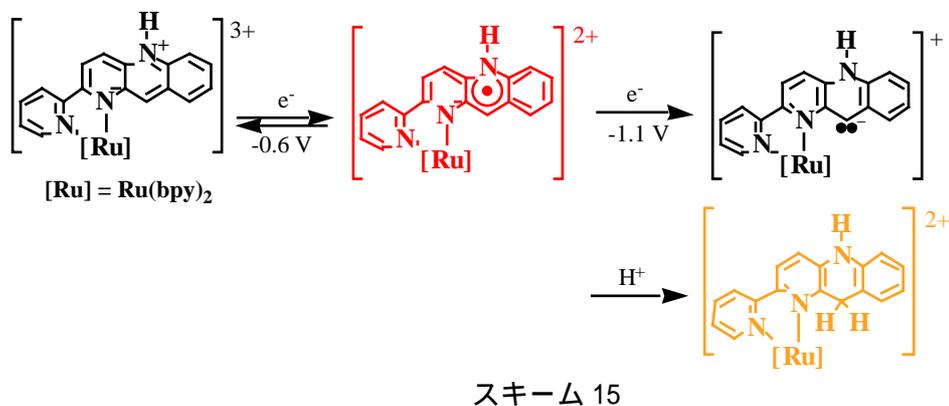
(1) 中性～塩基性条件

溶液が中性～塩基性の場合、pbn 配位子はプロトン化されず、**43** は-1.1 V 付近で一電子目の還元を受ける。電子密度が上昇した pbn 配位子のフリーの N 原子の塩基性が強くなり、系中の H⁺ が配位したラジカル種が中間体として生成する。この中間体が-1.1 V 付近でもう一電子の還元を受けてアニオン種となり、さらに H⁺ が結合することによって還元体 **44** が生成する (スキーム 14)

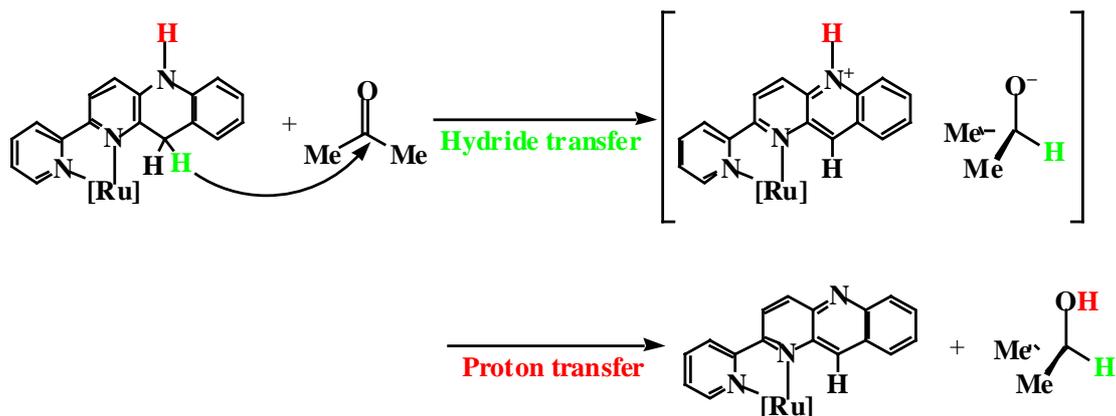


(2) 酸性条件

溶液が酸性の場合、pbn 配位子はプロトン化を受けており、+3 価の錯体となっている。プロトン化した錯体は-0.43 V 付近で還元されて、生成したラジカル種は、上記 (1) と同様に、-1.1 V 付近でもう一電子の還元を受けてアニオン種となり、さらに H⁺ が結合することによって還元体 **44** が生成する (スキーム 15)。

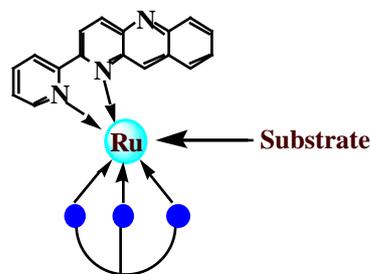


還元体 **44** をアセトン-d₆ 中に溶解し、¹H-NMR により経時変化を追跡した。その結果、**44** に基づくシグナルが次第に消失し、新たに **43** に基づくシグナルおよび (CD₃)₂CHOH のピークが出現した。すなわち、**44** から溶媒のアセトンへと水素移動が起こり、2-プロパノールへの還元反応が進行した (スキーム 16)。これまで報告されてきた NADH のモデル化合物を用いた還元反応は、全て基質の活性化のために Mg²⁺ 等の添加が必須であった。これに対し、本反応は、速度は非常に遅いものの、Lewis 酸等の添加なしに反応が進行する点でこれまでの例とは異なる特徴を有している。



スキーム 16

錯体 **43** の pbn 配位子は NAD⁺/NADH 型の反応性を示すことが明らかになったが、**43** は配位飽和な構造であるため、基質を反応サイトの近くに固定することが困難であった。基質の配位座を反応サイトの近傍に設計することで、反応の効率を上昇させることができると期待される (スキーム 17)。このような観点から、[RuCl₃(tpy)] を 2 モル当量の AgPF₆ で処理した後、pbn を反応させることにより、[Ru(pbn)(tpy)Cl](PF₆) (**45**) を収率 85% で得た。**45** と Me₃OBF₄ との反応により Cl を除去し、アセトニトリル・ジエチルエーテルから再結晶したところ、pbn 配位子の配位方向が変化した錯体 **46** がアセトニトリルの付加体として得られた。X線結晶構造解析の結果を図 28 に示す。



スキーム 17

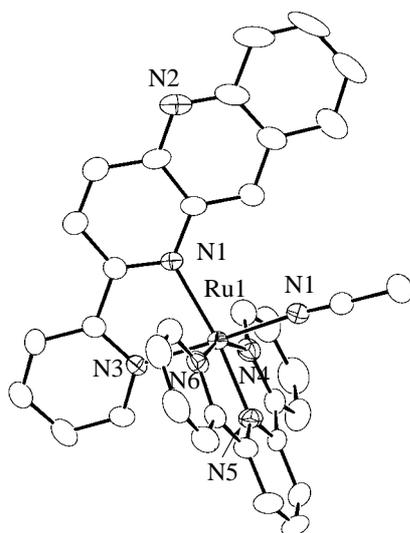
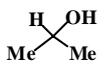
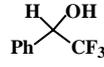
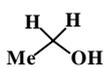
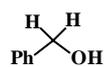
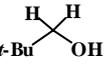


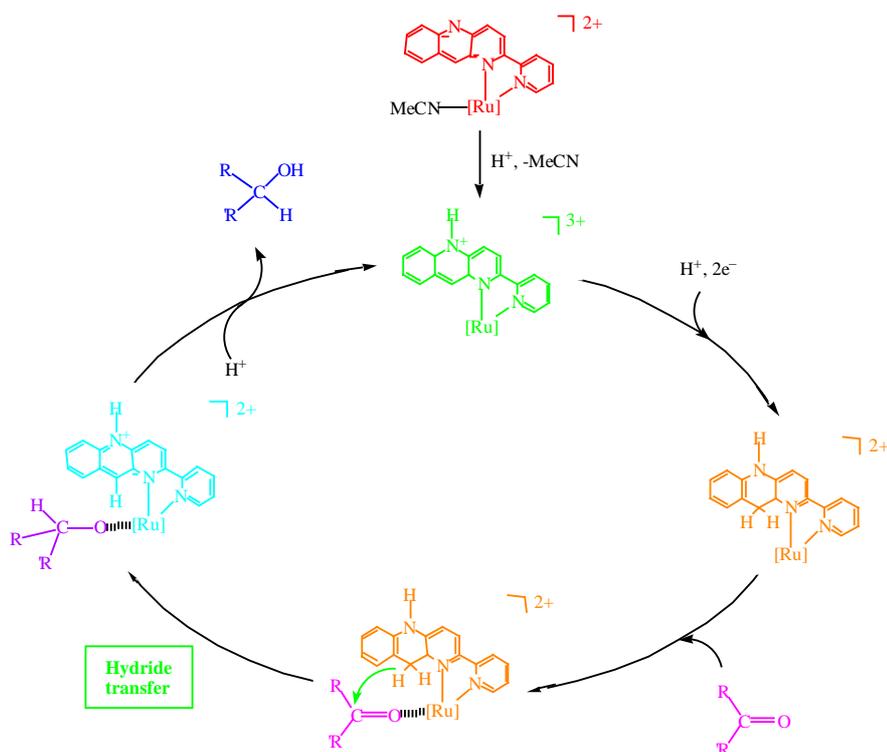
図 28. 錯体 **46** の X-線結晶構造

錯体 **46** の pbn 配位子を MeI や Me₃OBF₄ などのアルキル化剤により四級化を試みたが、中では N-C 結合が開裂してしまうので、酸性溶液中で H⁺により四級化させることとした。反応は

リン酸/リン酸ナトリウム水溶液・DMF 混合溶液中 Me_4NBF_4 を電解質に用い、 -1.2 V (vs. Ag/Ag^+)で行った。その結果を表 6 に示す。プロトン化した pbn 配位子が一電子還元を受けても、立体障害のためにカップリングによる二量化が妨げられるため、触媒的に反応は進行した。**46** はケトンのみならず、アルデヒド類に対しても活性を示した (表 5)。アセトアルデヒドのエタノールへの変換は生体系における最も基本的な還元反応であるが、このような単純な反応さえこれまで NADH のモデルでは達成されていなかったことから、**46** の反応性が顕著に現れている。二酸化炭素についても検討を行ったところ、高い電流効率でギ酸が生成した。定電位還元を -1.2 V で行ったため、 Ru 上での CO_2 還元が起こらずに、 CO_2 に対して直接ヒドリドが移ってギ酸が生成している可能性が考えられる。本触媒反応の反応機構をスキーム 18 に示す。

表 5. 錯体 **46** を触媒とするカルボニル化合物の還元反応.

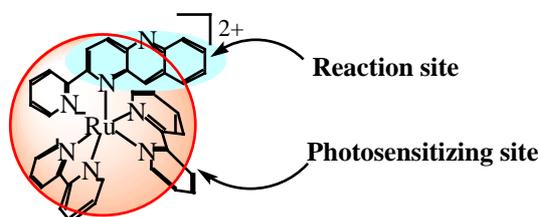
substrate	product	current efficiency
		10–20%
		
		
		
		
CO_2	HCO_2H	80%



以上のように、**46** を触媒に用いることにより有機ヒドリドを使用して各種カルボニル化合物の還元を電気化学的に行うことが可能となった。本反応では、アルデヒドを一級アルコールに還元できていることにより、ヒドリドの移動によって反応が進行していることが示唆される。CO₂ は選択的にギ酸へと還元されたが、電位および電極の選択により多電子還元への興味が大いに期待できる。

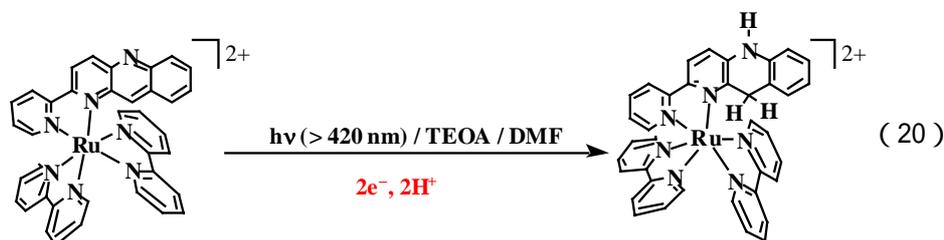
pbn 配位子を有する Ru 錯体の光反応

NAD⁺/NADH レドックスカップルの光による水素移動反応は、光エネルギー変換として非常に重要である。これらの場合、光増感剤として [Ru(bpy)₃]²⁺などが使われている。錯体 **43** は[Ru(bpy)₃]²⁺型の構造をとっていることから、NAD⁺/NADH レドックスカップルとしての機能とともに、光増感剤としての機能も有していると考えられる(スキーム 19)。そこで、**43** の光反応について検討を行った。



スキーム 19

錯体 **43** を DMF/triethanolamine (4:1 v/v) に溶解し、Xe ランプにより光照射 (>420 nm) を行ったところ、錯体 **43** は **44** に還元された(20 式)。この反応溶液を二酸化炭素飽和の条



件で暗所に静置したところ、錯体 **43** が再生した。¹³C₂O₂ を用いて ¹³C{¹H}-NMR で反応を追跡した結果、H¹³C₂O₂⁻の生成が確認されることから、二酸化炭素の光触媒還元反応が進行したことが明らかになった。

本研究では、ポリピリジル構造を有する配位子のレドックスを利用することにより、基質の電気化学的な還元について種々の検討を行った。Pbn 配位子を持った Ru 錯体の検討により、水と電気からヒドリドを触媒的に発生させ、基質を還元できるという非常に興味深い結果が得られた。より効率のよい触媒の設計・反応条件の探索により、電力の化学エネルギーへの変換への応用が期待できる。二酸化炭素の多電子還元についても、電極・触媒の構造・電位の調整等の更なる検討により達成が大いに期待できる。さらに、**43** は光反応についても活性を示すことから、光エネルギー・化学エネルギー、電気エネルギー・化学エネルギー変換素子として展開が期待される。

(2)研究成果の今後期待される効果

生体の酸素呼吸を範とした化学エネルギーから電気エネルギーへの変換反応では、有機物の酸化反応を酸素還元の前より負の電位で行うことが必要条件である。この観点から、我々はアクア Ru—ジオキソレン錯体のアクア配位子の酸・塩基平衡を利用して形成させたオキシルラジカル錯体の反応性を種々検討した。しかしながら、有機化合物の酸化反応に対し、エネルギー変換反応に使用しうる程の活性は示さなかった。一方、2核オキシルラジカル錯体は電気および電気化学的な水の酸化反応に対しては際だった特色を示した。特に、酸素—酸素結合の生成過程に関しては、これまでにないラジカルカップリングで進行することが注目される。一方、アクア Ru—ジオキソレン錯体と同族のアンミン Ru(III)-ジオキソレン錯体からプロトンが解離した錯体はアルコールの酸化反応に対して極めて高い活性を示すことが判明した。アルコール酸化反応ではアンミン配位子が徐々にアルコールに置換されて、酸化活性を失うが、今後、アルコール酸化に関してアミノラジカル錯体は大きな可能性を示している。

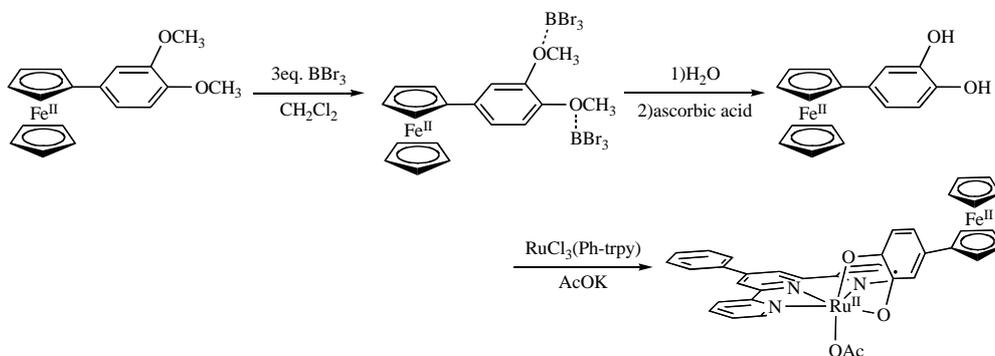
二酸化炭素の6電子還元に関しては、二酸化炭素由来の Ru-CO 結合の還元的開裂を抑制させることを目的として、Ru-CO を含む環形成で、その結合の保護を試みていた。しかしながら、生成したカルバモイル(カルボニル基)は全く還元されず、逆に配位子が2電子1プロトンの可逆的な酸化還元を受けことが明らかとなった。この現象を利用して、補酵素 NAD⁺/NADH の酸化還元対と同様に、水のプロトンを用いて、触媒的にヒドリドを供給しうる新規配位子の開発に成功した。この配位子を有する Ru 錯体を用いると電気化学的にケトン、アルデヒドの触媒的な還元が進行しうることを見出した。この研究は、数多くの NADH モデル研究の中で、初めての触媒的な還元反応例である。しかしながら、二酸化炭素の電気化学的還元反応では、二酸化炭素を Ru 金属上で一酸化炭素に還元させる電位と、配位子上で有機ヒドリドが形成される電位が一致しないために、反応生成物はギ酸が主生成物となっている。二酸化炭素を活性させる電位と、ヒドリド供給の電位を一致させることで、この分野での大きな進展が期待できる。

3.2 多電子酸化還元系の構築を目指したフェロセン連結ジオキソレンルテニウム錯体の合成と水分子の活性化(山形大グループ)

(1)研究実施内容及び成果

ルテニウム ジオキソレン錯体は、両者の電子状態が共役した2電子酸化体を形成することで、そのアクア配位子のプロトン解離と分子内電子移動が連動した水分子の活性化(ルテニウム オキソ種の生成)が起こる。しかし、その水分子の活性化には、塩基を共存させることによるプロトンの強制的な解離過程を必要とする。本研究では、そのジオキソレン部位にフェロセンを直接連結し、ルテニウム ジオキソレン フェロセンの3者の電子状態が連動した3電子酸化還元系を構築し、従来よりも高酸化状態を示すルテニウム アクア錯体を合成し、そのプロトン解離挙動を調べた。また、カテコール類の *o*-アミノフェノールにフェロセンを連結した配位子を用いてルテニウム錯体の合成を試み、その酸化還元、プロトン解離挙動についても調べた。

フェロセニルカテコールの合成経路スキーム 1 に示した。3,4-dimethoxyaniline をジアゾ化



スキーム 1

し、フェロセニウムイオンと反応させることで 4-ferrocenyl-1,2-dimethoxybenzene を得た。BBr₃ を用いて 1,2-dimethoxybenzene 部位の脱メチル化を行った。完全な脱メチル化には3当量の BBr₃ を必要とした(2つのメトキシ基とフェロセニル部位にそれぞれ付加するためと考えられる)。この BBr₃ 付加物を水で処理し脱メチル化させたが、フェロセニル部位に付加した BBr₃ は脱離しなかった。そこで、アスコルビン酸を過剰に添加したところ、目的の 4-ferrocenylcatechol を収率 77% で得ることに成功した。4-ferrocenylcatechol と RuCl₃(ph-terpy) とを反応させることで、前駆体である [Ru^{II}(OAc)(SQ-Fc)(ph-terpy)] (1) を収率 18% で得た。

錯体 1 は可逆な 3 電子酸化還元挙動(1⁻/1、1/1⁺、1⁺/1²⁺)を示した(図 1)。それぞれ4種類の酸化状態における電子スペクトルを調べたところ(図 2)、フェロセニル部位を持たない類似の Ru-ジオキソレン錯体との比較から、1²⁺では [Ru^{III}-SQ-Fc]²⁺であり、1⁺では [Ru^{III}-SQ-Fc]⁺、1 では [Ru^{II}-SQ-Fc]⁰、1⁻では [Ru^{II}-Cat-Fc]⁻の電子状態をとっていると考えられる。酸化状態 1⁺、1²⁺はいずれも、[Ru^{III}-SQ] に特徴的な 600 nm 付近の強い吸収帯を示している。1⁺は近赤外領域に幅広い吸収帯を持っており Fe 部位の電子状態が大きく関与していると考えられる。1 の近赤外領域の吸収(900 ~ 1200 nm)は2つの吸収帯が重なっており、Ru^{II} SQ、Fe^{II} SQ の電荷移動遷移に起因するものと考えられる。

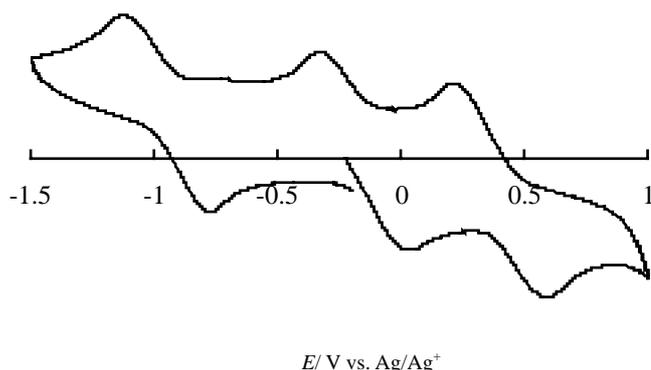


図 1. CH₂Cl₂ 中における錯体 1 の CV

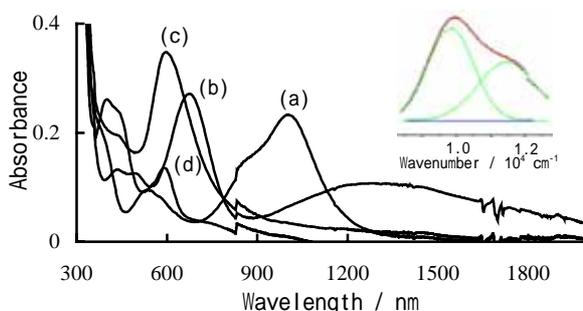
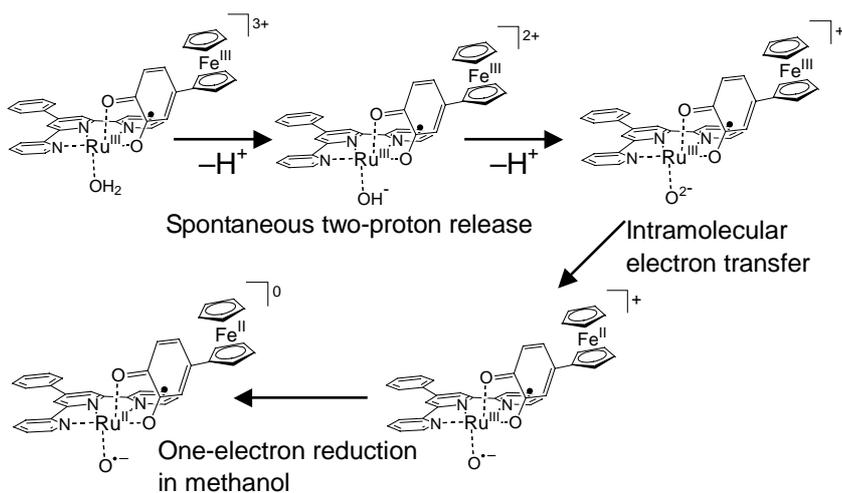


Fig. 2. CH₂Cl₂ 中における酸化還元による錯体 1 の電子吸収スペクトル変化 -0.33 (a), 0 (b), 0.5 (c), -1.3 V (d) vs. Ag/Ag⁺.

1 の 1 電子酸化体である 1⁺ の CF₃SO₃ 塩の合成に成功した。1⁺ は HBF₄ の共存下、水/アセトンの混合溶媒で処理すると、元素分析結果から 90% [Ru^{III}(OH)(SQ-Fc⁺)(ph-terpy)](BF₄)₂ (2) と 10% [Ru^{III}(O)(SQ-Fc⁺)(ph-terpy)]BF₄ (3) の混合物がえられた。アセタト配位子が水由来のヒドロキソ、オキソ配位子に交換された。混合錯体 2、3 は 1²⁺ と同じ酸化状態である 2 電子酸化体から由来しており、1⁺ は酸性条件下での配位子交換過程で更に 1 電子酸化されると考えられる。混合錯体 2、3 のアセトン溶液の ESI-mass スペクトルでは、オキソ錯体である 3 に由来するピークが観測されるが、ヒドロキソ錯体である 2 のピークは観測されなかった。これらの結果から、2 電子酸化体において、そのルテニウム—アクア錯体は自発的にプロトン解離が進行し、ルテニウム—オキソ種が生成することが分かった(スキーム 2)。また、メタノール溶液中では、1 電子還元を受けることも分かった。フェロセン連結 *o*-アミノフェノール配位子から合成したルテニウム錯体においても、可逆な 3 電子酸化還元系 (2 つの酸化電位が重なった 1 電子/2 電子酸化還元系) が構築できることが分かった。この錯体のアコ配位子においても自発的なプロトン解離が進行した。



スキーム 2

(2)研究成果の今後期待される効果

アクア Ru-ジオキソレン錯体から二つのプロトンを解離させてオキシルラジカル錯体を形成させるために、これまで強い塩基を用いていた。そこでジオキソレン部位にフェロセンを直接連結し、ルテニウム ジオキソレン フェロセンの3つの酸化還元サイトを有する錯体の合成を行った。その結果、従来よりも高酸化状態のルテニウム アクア錯体の合成が得られ、自発的なプロトン解離でルテニウム—オキソ錯体の生成が観測された。この錯体は、メタノール溶液中では、自発的に1電子還元を受けることから、塩基なしでもメタノール酸化が進行しうることが判明した。このことからルテニウム ジオキソレン フェロセン系の錯体では、中性条件での酸化反応への展開が期待される。また、置換基によっては、オキシルラジカル錯体もアルコール酸化能を有することから、今後、より簡便に合成しうる錯体を用いてのオキシルラジカル錯体の反応性を追求する。

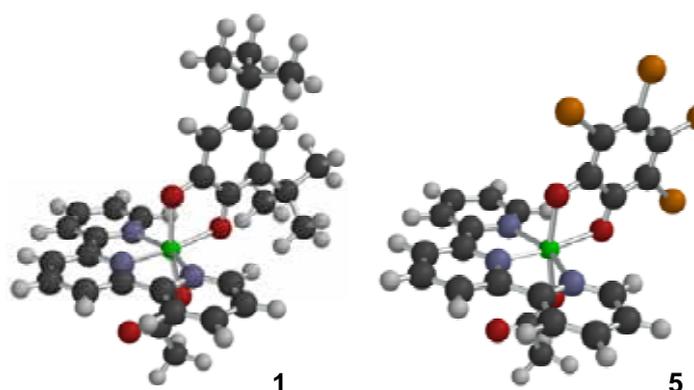


図 2. 最適化構造の 3D 図 (1 : R = Bu₂, 5 : R = Cl₄)

結合長の変化は小さく、ほとんど変化しない事がわかった。

それぞれの錯体のスピン密度について調べたところ、いずれの Ru-ジオキソレン錯体もスピン密度は Ru 上とジオキソレン配位子上に局在化している事がわかった。特に 5 (R = Cl₄) ではスピン密度が Ru 上に局在化している (Ru: 0.407685) のに対して、1 (R = Bu₂) では Ru 上のスピン密度はより小さくなり (Ru: 0.243842)、スピン密度はジオキソレン配位子上

表 2 . スピン密度

	Ru	dioxolene	OAc	tpy
1	0.243842	0.783417	0.002715	-0.029976
2	0.249716	0.776502	0.003144	-0.010318
3	0.274560	0.753317	0.003513	-0.031388
4	0.303668	0.722386	0.003955	-0.030010
5	0.407685	0.612348	0.008947	-0.028981

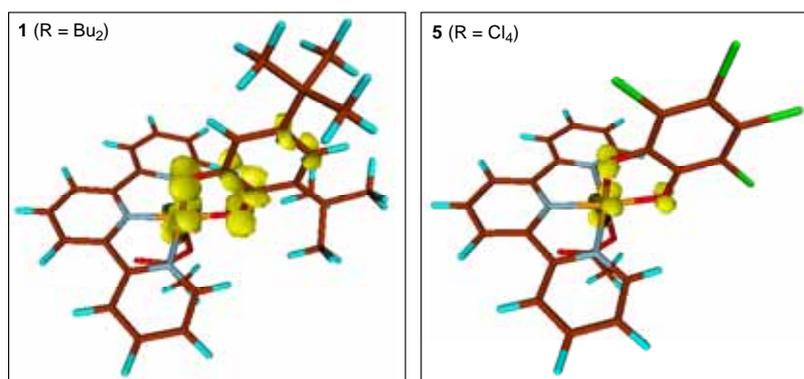


図 3. スピン密度 (1 : R = Bu₂, 5 : R = Cl₄)

にも大きく非局在化している (表 2, 図 3)。これらの結果は、ジオキソレン配位子上の置換基が電子供与性の場合に Ru^{II}-SQ, 電子求引性の場合に Ru^{III}-Cat の性質が強くなり、その変化は連続的であることを示している。また、興味深い事に 5 (R = Cl₄) の時に OAc 基上のスピン密度が大きくなる事がわかった (OAc: 0.008947)。これは R = Cl₄ のジオキソレン配位子を用いた際に、安定な [Ru(OH•)(Cl₄Cat)(tpy)]⁺ を形成するという実験事実と密接に関係している。その原因については今後の検討課題である。

以上のスピン密度分布の違いは、Ru-ジオキソレン錯体の分子軌道を詳細に調べる事によ

り明確になる。Ru^{II}-SQ 型と Ru^{III}-Cat 型の典型例である 1 と 5 を比較したところ、1 では軌道、軌道にほとんど変化はなく、SOMO 軌道の広がりやスピン密度に完全に合致している。一方、5 では軌道と軌道の広がりが大きく異なっており、スピン分極の寄与によ

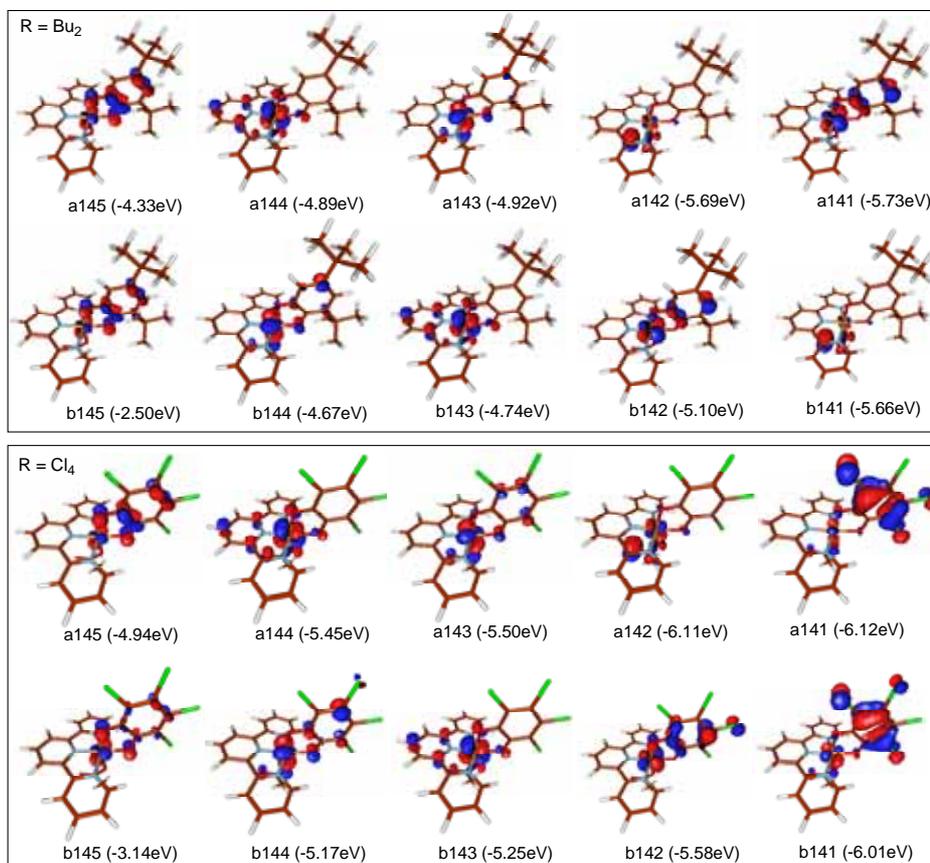


図 4. 1 と 5 の 軌道(a)及び 軌道(b)

り上記のスピン密度分布を与えている事が示唆された。

さらに Ru 上の電荷分布変化に着目すると、R = Bu₂ から Cl₄ までジオキソレン配位子上に電子吸引性置換基が多く存在するほど、Ru 上の正電荷が増大する (図 5)。

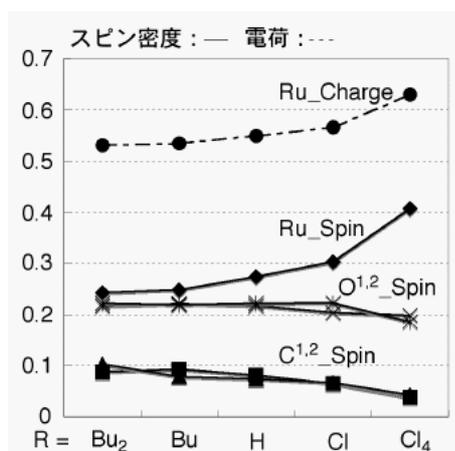


図 5. 電荷分布とスピン密度分布変化

このように理論計算を用いて、Ru-ジオキソレン錯体の電子状態を詳細に検討したところ、1-4はSQ配位子上に不対電子を有するRu^{II}(trpy)(R-SQ)(OAc)の寄与が大きく、5はRu^{III}上に不対電子を有するRu^{III}(trpy)(R-Cat)(OAc)の寄与が大きくなることを見出した。これは実験結果とも良く一致している。

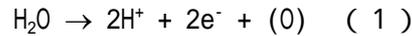
(2)研究成果の今後期待される効果

これまで検討されることもなかったオキシラジカル錯体がアクア Ru(III)-ジオキソレン錯体からの脱プロトンで単離されることから、オキシラジカル基の安定化にRu-ジオキソレン骨格の電子状態が極めて重要な役割を担っていることが考えられる。その原因を検討するために、一連のアセタート-Ru-ジオキソレン錯体の電子状態の最適化の理論計算を行った。その結果、従来言われていたようにRu(II)-SQとRu(III)-Catの電子状態のエネルギー差は接近しているものの、ジオキソレン配位子上の置換基の電子吸引性が増大すると、後者の方が安定化する結果が得られた。また、個々の置換基による電子状態の傾向は、各種の物理測定の実験結果と良く一致していた。それらのことから、現在、電子供与性のジオキソレンでオキシラジカル錯体を得られているが、電子吸引性の置換基を導入してアクア配位子のpK_aの値を減少させてもRu^{III}(Cat)/Ru^{II}(Cat)の酸化還元反応と共役させることで、オキシラジカルが形成される可能性を示しており、現在、強いアルカリ条件で合成されるオキシラジカル錯体は、中性付近でも生成する可能性を示した。

3.4 酸化還元活性な配位子を有する金属錯体による水の活性化(大阪市大グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、出来るだけ負の電位での金属錯体の酸化還元反応に水の酸化反応(1式)を組み合わせることで、水を電子源および酸化剤とする反応系の開発を行った。



ルテニウム-アクア錯体による電子供与系の構築と酸化能

錯体1, 2(図1)を合成し、アクア配位子の酸解離平衡を調べたところ、錯体1は2塩基酸として働くが、錯体2は一段階のプロトン解離しか示さなかった。EPR測定の結果、錯体1ではルテニウムとジチオレン間で電荷分散が生じて、Ru(IV)の寄与が含まれ、酸性度が飛躍的に上昇した。2段階のプロトン解離により生じたオキソ錯体は弱い電子供与剤としての機能を有する共に(酸化電位0V付近)、ベンジルアルコールに対しては酸化剤として機能した。一方、ジチオレンにベンゼンジチオラートを用いると、脱プロトン化により硫黄上の陰イオン性が上昇し、酸素化を受け図2の2核錯体3が生成した。ラベル実験により、各酸素原子の由来を決定し分子状酸素と水分子由来の酸素を区別した。

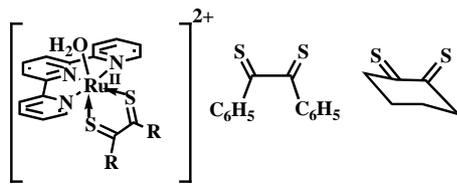


図1 ルテニウムアクア錯体(錯体1左および錯体2右)

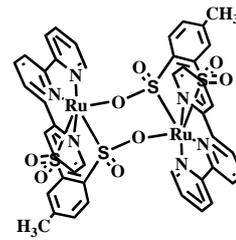


図2 硫黄が酸素化を受けて生成した二核錯体3の構造

モリブデン-錯体を原料とした電子供与系の構築と酸化能

嫌気性細菌に含まれるモリブデン含有酵素は一分子の水をモリブデン上で活性化し、1式の反応を促進する。反応中心構造をモデルとして図3に示した錯体を合成し、水との反応性を検討した。

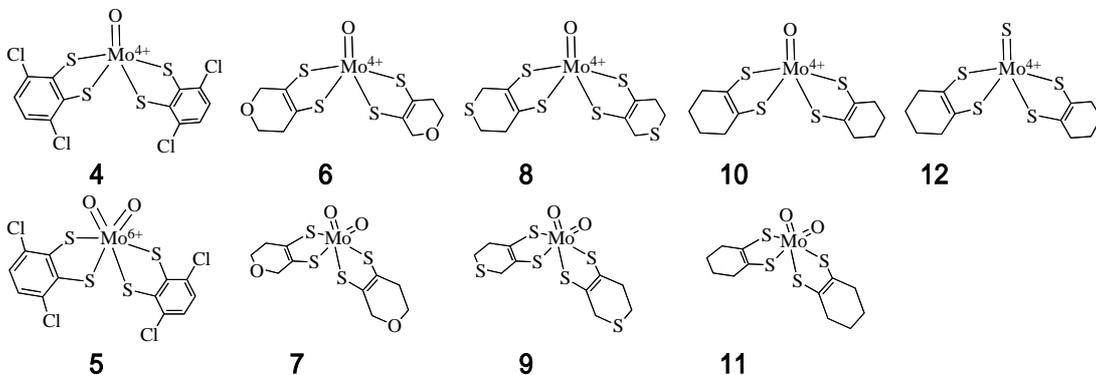


図3 合成したモリブデン(IV)および(VI)錯体

錯体 4 は水を活性化し 2 プロトン、2 電子を放出して、原子状酸素を取り込んで錯体 5 を

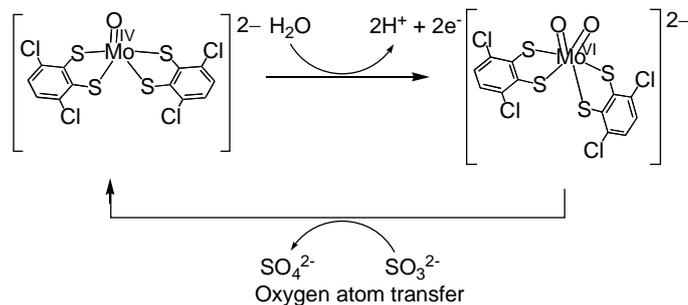


図 4 SO_3^{2-} を犠牲剤とする水の酸化分解

与えた (図 4)。同一の反応は、 -0.2 V (vs. SCE) の定電位電解および、フェリシアンカリなどの酸化剤でも反応が進行した。一方、錯体 5 は亜硫酸イオンに酸素原子を放出し、錯体 4 を再生した。過剰の亜硫酸イオンを犠牲剤として使用すると、1 式の反応が触媒的に進行し、電気エネルギーとして取り出すことに成功した。また、水由来の酸素が反応に含まれることをラベル実験により確認した。錯体 6, 8, 10 は水に対する反応性は低かったが、 Me_3NO から酸素原子を引き抜き錯体 7, 9, 11 を与えた。後者の錯体を電気化学的に還元すると、水分子を放出して錯体 6, 8, 10 を再生した。

3 個のジチオラートがキレートしたタングステン錯体では、対カチオンの大きさや中心金属の酸化数変化によって、六配位構造が八面体と三角柱の間で変化しうることを見出した (図 5)。従来、ジチオレンを持つタングステン錯体は三角柱をとると考えられていたが、八面体との交換が起こりうることを示した。

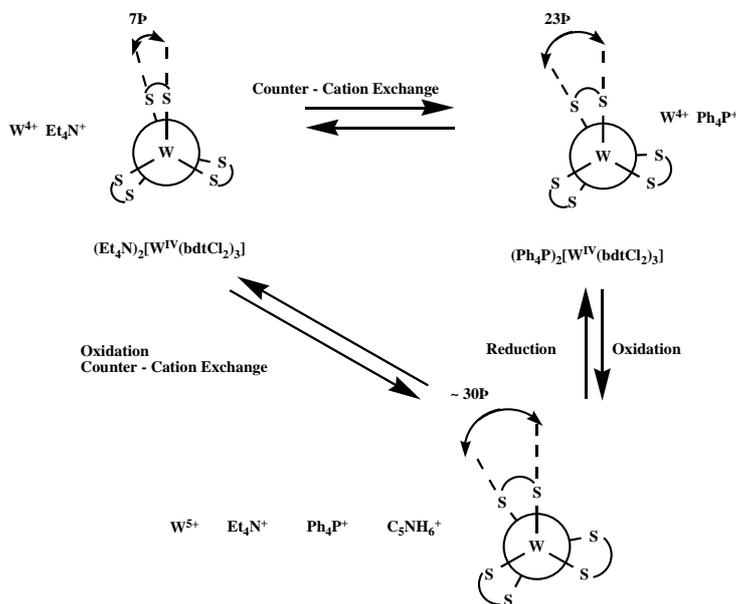


図 5 トリス (ベンゼンジチオラート) タングステン錯体の異性化反応

ジオキソ レニウム錯体を原料とした触媒的酸化反応の開発

オキソ Re 錯体の触媒能の向上と金属錯体の分離を容易にするために、アクア錯体をオキソ錯体に変換したジオキソレニウム(V)錯体を合成し、ITO(Indium-Tin Oxide)半導体基板に担持した(図6)。機能化したITO電極は、電気化学的に触媒的な1-ヘプタノールなどの酸化をおこない、均一系触媒と比べると非常に高いターンオーバー数を示した。

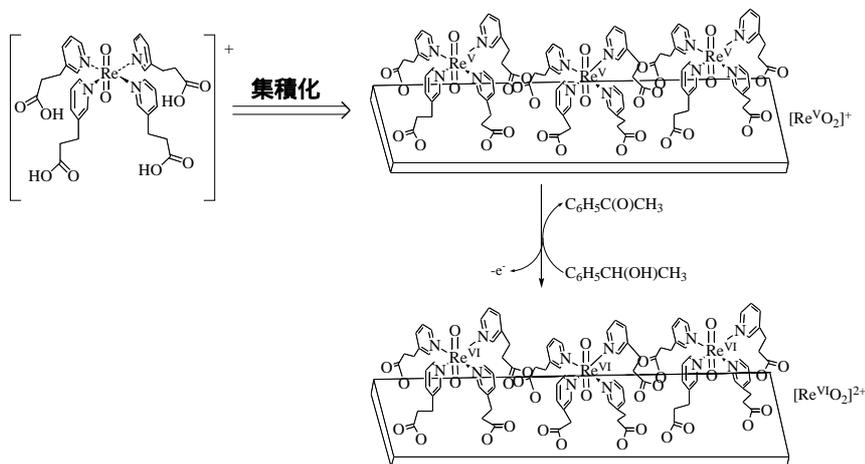


図6 ジオキソレニウム錯体と機能性ITO電極および酸化触媒スキーム

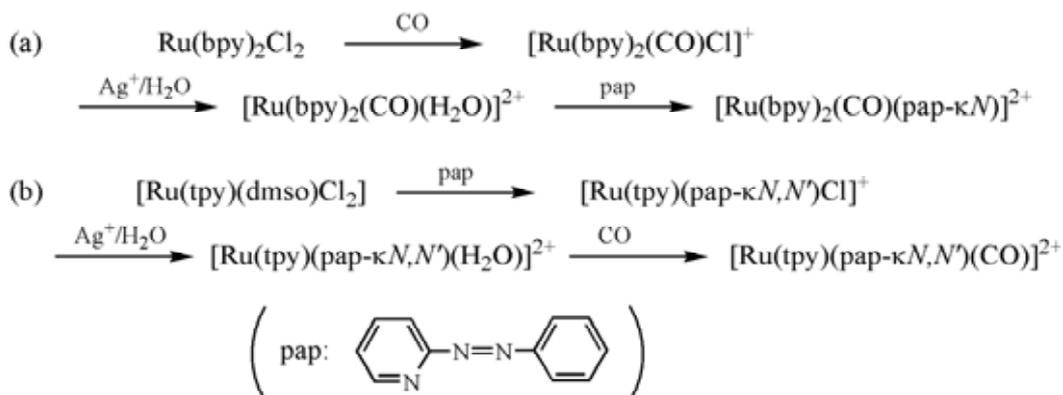
(2)研究成果の今後期待される効果

ジオキソレン同様に3つの電子状態を有するジチオレン配位子をアクアルテニウム(II)錯体に導入した結果、ジチオレン配位子ではRu(IV)の寄与が含まれるため、ジオキソレン錯体に比して、アクア配位子の酸性度は飛躍的に上昇し、pH 9付近までに二つのプロトン解離した。その結果、オキソ錯体が形成されたが、ジチオレン配位子の硫黄の電子密度が増大し、酸素の攻撃を受けてイオウが不可逆的に酸化され、配位子の酸化還元機能が失われた。この事実は、オキシラジカルがRu-ジオキソレン骨格上で安定化され、空気酸化も受けないのは、酸素分子がオキシラジカルおよびジオキソレン配位子の酸素を攻撃しないためだと解釈される。このようにアクア配位子の酸・塩基平衡に配位子の酸化還元反応を組み合わせる際には、配位子の酸化還元電位のみならず、元素の種類も極めて重要であることが判明した。一方、ジチオレン配位子を導入したモリブデン錯体では、水から原子状の酸素を引き抜き、亜硫酸イオン等の無機の還元剤への酸素原子の放出は観測されることから、無機の還元剤と水の酸化反応の組み合わせでは電流の取り出しは可能であった。

3.5 メタラサイクル形成による Ru-CO 結合の安定化 (福島大グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

金属錯体を用いて CO₂ の多電子還元を実現するためには、CO₂ 由来の金属 CO 結合の還元的開裂を抑制し、かつ Ru-CO 基の水素化を電気化学的に進行させることが必要である。我々は金属 CO 結合の還元的開裂を防ぐために、Ru-CO を含むメタラサイクルを形成する触媒の開発を目指してアゾ部位を有するピリジル配位子 (2-フェニルアゾピリジン : pap) を合成し、それを導入したルテニウムカルボニル錯体を合成した。なお、pap の配位様式とレドックス挙動との関連性を検討するため、pap 配位子が単座および 2 座で配位したルテニウム錯体をスキーム 1 のルートにより合成した。



スキーム 1 アゾ錯体の合成 (a) 単座配位錯体, (b) 2 座キレート配位錯体.

合成したルテニウム錯体の結晶構造を図 1 に示す。単座配位の場合 (図 1a), pap はピリジル窒素で配位しており、アゾ部位は隣接した CO 基の方向に位置していた。さらに、アゾ部位の窒素-窒素結合距離が 117.9 pm と短く、これまで知られているアゾピリジル化合物群の中でもかなり短い結合距離であった。それに対して、2 座キレート配位したアゾ基の窒素-窒素距離は、通常のアゾ化合物の範囲内であった (図 1b)。

通常アゾピリジル配位子は、アゾ部位の低い LUMO に起因した連続的な 2 電子還元を受けることが知られている (式 1)。事実、2 座配位錯体は、アゾ配位子の連続的な 2 電子還元挙動を示した。一方、単座配位錯体の方は同時に 2 電子還元を受けることが明らかとなった。

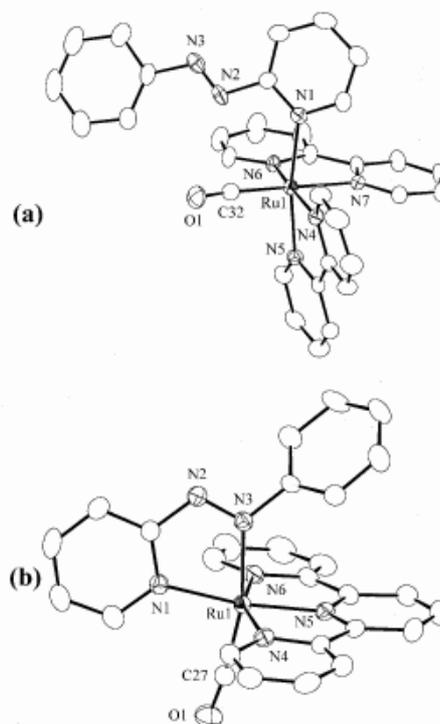
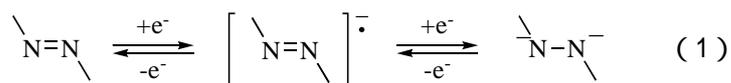


図 1 アゾ錯体の結晶構造。(a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{pap}-\kappa\text{N})]^{2+}$, (b) $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pap}-\kappa\text{N},\text{N}')(\text{CO})]^{2+}$.



単座配位錯体(図 1a)を,電気化学的に2電子還元行くと2000 cm⁻¹付近に見られるν(CO)帯の強度が減少し,かわりに1600 cm⁻¹付近に新たな吸収が現れた(図 2a)。また,錯体を再酸化することにより元の赤外吸収スペクトルを再生したことから,還元に伴って分子内メタラサイクルが形成されていることが示唆された(式 2)。

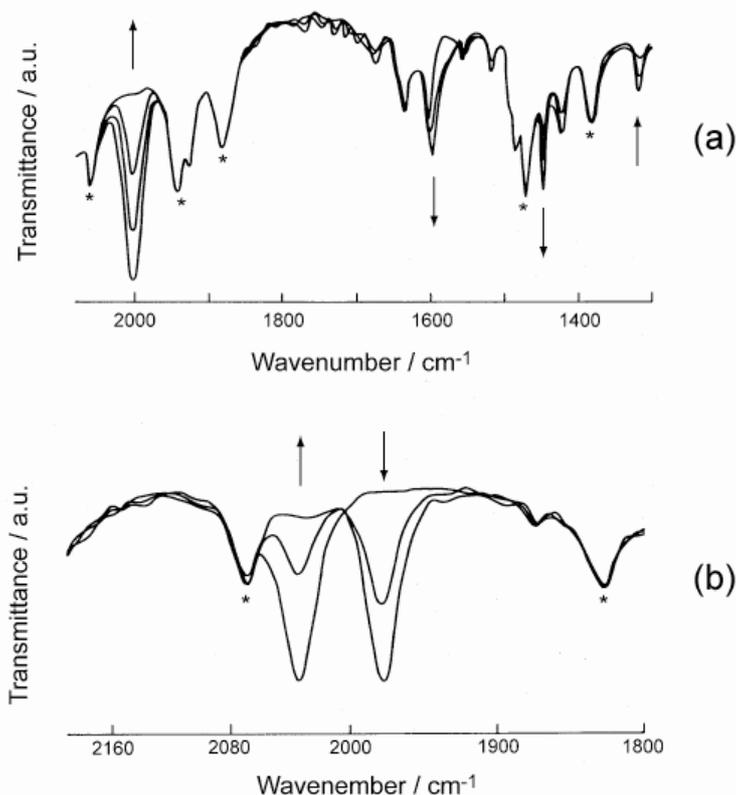
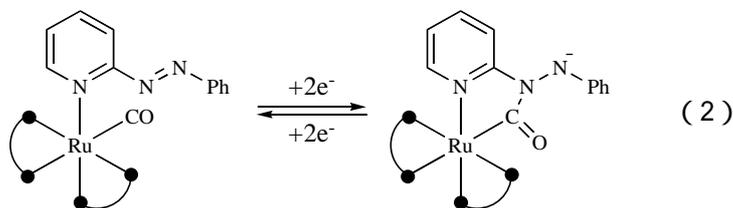


図 2 アゾ錯体の還元に伴う IR 変化 (CD₃CN 溶液中, *は溶媒ピークを表す)。 (a) [Ru(bpy)₂(CO)(pap-κN)]²⁺ (-0.9 V にて電解), (b) [Ru(tpy)(pap-κN,N')(CO)]²⁺ (-0.7 V にて電解)。



一方,2座配位錯体のν(CO)帯は,1電子還元により約50 cm⁻¹低波数側にシフトした(図 2b)。しかしながら,2電子目の還元を行くと,ν(CO)の吸収帯の強度が徐々に減少し,最終的には吸収が完全に消失した。再酸化によりν(CO)が出現しないことから,2座配位錯体では2電子還元によりRu-CO結合が開裂することが判明した。以上の結果は,還元状態のRu-CO結合を含むメタラサイクルの形成は,その結合の還元的開裂を効率よく抑制することが判明した。

(2)研究成果の今後期待される効果

金属に結合した配位子が低エネルギーの π^* -軌道を有し、かつ配位可能なサイトを有する錯体では、配位子に局在した酸化還元反応でフリーの配位サイトの塩基性を大きく増大させることが可能なる。そのような錯体では、金属錯体の配位数を変化させることなく（金属配位子結合の還元的開裂の抑制）、配位子間での分子内環化反応で、配位子の還元的活性が可能であることが明らかとなった。

4 研究参加者

分子研グループ(化学エネルギー変換と二酸化炭素還元反応の開発の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
田中晃二	分子科学研究所	教授	研究総括およびエネルギー変換反応系、二酸化炭素還元反応系の評価	平成 12 年 11 月 ~ 平成 18 年 3 月
川口博之	分子科学研究所	助教授	エネルギー変換反応の構築	平成 12 年 11 月 ~ 平成 18 年 3 月
永田 央	分子科学研究所	助教授	エネルギー変換反応の構築	平成 12 年 11 月 ~ 平成 13 年 3 月
加藤立久	分子科学研究所	助教授	エネルギー変換反応の構築	平成 15 年 4 月 ~ 平成 16 年 3 月
和田 亨	分子科学研究所	助手	エネルギー変換反応の構築	平成 12 年 11 月 ~ 平成 18 年 3 月
水川哲徳	分子科学研究所	技官	二酸化炭素還元反応の開発	平成 12 年 11 月 ~ 平成 16 年 7 月
小泉武昭	分子科学研究所	CREST 研究員	二酸化炭素還元反応の開発	平成 13 年 4 月 ~ 平成 17 年 4 月
枝連一志	分子科学研究所	CREST 研究員	エネルギー変換反応の構築	平成 13 年 4 月 ~ 平成 15 年 3 月
大津英揮	分子科学研究所	CREST 研究員	エネルギー変換反応の構築	平成 13 年 4 月 ~ 平成 16 年 9 月
藤原哲晶	分子科学研究所	CREST 研究員	エネルギー変換反応の構築	平成 13 年 4 月 ~ 平成 16 年 4 月
岡村 玲	分子科学研究所	CREST 研究員	エネルギー変換反応の構築	平成 14 年 4 月 ~ 平成 18 年 1 月
東門孝志	総合研究大学院大学 分子科学研究所 分子科学研究所	大学院生 CREST 技術員 CREST 研究員	二酸化炭素還元反応の開発 二酸化炭素還元反応の開発 二酸化炭素還元反応の開発	平成 12 年 11 月 ~ 平成 14 年 3 月 平成 14 年 4 月 ~ 平成 15 年 3 月 平成 15 年 4 月 ~ 平成 16 年 9 月
宮里裕二	分子科学研究所 分子科学研究所	CREST 研究員 IMS フェロー	エネルギー変換反応の構築 エネルギー変換反応の構築	平成 16 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月 平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
丹内秀典	分子科学研究所	CREST 研究員	二酸化炭素還元反応の開発	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
小林克彰	総合研究大学院大学 分子科学研究所	大学院生 CREST 技術員	エネルギー変換反応の構築 エネルギー変換反応の構築	平成 12 年 11 月 ~ 平成 14 年 3 月 平成 14 年 4 月 ~ 平成 15 年 3 月
筒井香奈子	分子科学研究所	CREST 技術員	二酸化炭素還元反応の開発	平成 13 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
日野貴美	総合研究大学院大学 分子科学研究所	大学院生 CREST 技術員	エネルギー変換反応の構築 エネルギー変換反応の構築	平成 14 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月 平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 1 月
井上絢子	総合研究大学院大学	大学院生	エネルギー変換反応の構築	平成 13 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月

福嶋 貴	総合研究大学院 大学	大学院生	二酸化炭素還元反応の開発	平成 13 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
山口ゆみ子	分子科学研究所	研究補助 員	事務	平成 12 年 11 月 ~ 平成 16 年 11 月
神谷道代	分子科学研究所	研究補助 員	事務	平成 16 年 12 月 ~ 平成 18 年 3 月

山形大グループ(化学エネルギー変換の研究)

氏名	所属	役職		参加時期
栗原 正人	山形大学理学部	助教授	エネルギー変換反応の構築	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月

立教大グループ(化学エネルギー変換の研究)

氏名	所属	役職		参加時期
山中 正浩	立教大学理学部	講師	理論計算による触媒の評価	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月

大阪市大グループ(化学エネルギー変換の研究)

氏名	所属	役職		参加時期
杉本 秀樹	大阪市立大学大 学院理学研究科	講師	エネルギー変換反応の構築	平成 12 年 11 月 ~ 平成 18 年 3 月

福島大グループ(二酸化炭素還元反応の開発の研究)

氏名	所属	役職		参加時期
大山 大	福島大学共生シ ステム学類	助教授	二酸化炭素還元反応の開発	平成 12 年 11 月 ~ 平成 17 年 3 月
猪俣 慎二	福島大学共生シ ステム学類	助教授	二酸化炭素還元反応の開発	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月

5 成果発表等

(1)論文発表 (国内 0 件、海外 40 件)

1. K. Ito, T. Nagata, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **40**, (24), 6331-6333 (2001).
Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2''-Terpyridine 1,1''-Dioxide
2. T. Tomon, T. Wada, K. Tanaka, K. Shiren, and D. Ooyama, *Chem. Comm.*, (12), 1100-1101(2001).
A Ru-carbene complex with a metallacycle involving a 1,8-naphthyridine framework
3. T. Nagata, and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, (11), 2469-2470 (2002).
Syntheses of a 6-(2-pyrrolyl)-2,2'-bipyridine derivative and its ruthenium complex
4. K. Shiren, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **41**, (22), 5912-5919 (2002).
Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxo-Chromium Complexes
5. K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, (8), 868-869 (2002).
Ruthenium oxyl radical complex containing *o*-quinone ligand detected by ESR measurements of spin trapping technique
6. K. Tanaka, and D. Ooyama, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, (1-2), 211-218 (2002).
Multi-electron reduction of CO₂ via Ru-CO₂, -C(O)OH, -CO, -CHO, and -CH₂OH species
7. H. Sugimoto, H. Wada, Y. Wakatsuki, T. Wada, and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, (6), 634-635 (2002).
Novel diruthenium disulfinate complex formed by oxygen capture on deprotonated form of ruthenium-aqua-dithiolene: four oxygens from O₂ and four oxygens from H₂O
8. T. Koizumi, K. Tsutsui, and K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.*, (23), 4528-4532 (2003).
Selective formation of inter- and intramolecular A-D-A π-π stacking: Solid-state structures of bis(pyridiniopropyl)benzenes
9. T. Koizumi, T. Tomon, and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, (10), 1969-1975 (2003).
Synthesis, structures and fluxional behavior of ruthenium(II) complexes bearing a bidentate 1,8-naphthyridine ligand
10. H. Sugimoto, K. Siren, H. Tsukube, and K. Tanaka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (14), 2633-2638 (2003).
Mono-dithiolene molybdenum(IV) complexes of cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate (mnt²⁻): New models for molybdenum enzymes
11. T. Fujihara, R. Okamura, T. Wada, and K. Tanaka, *Dalton Trans.*, (16), 3221-3226 (2003).
Coordination ability of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: syntheses and redox behavior of a Ru(II) complex with an *o*-quinoid moiety and of bridged Ru(II)-M(II) complexes (M = Pd, Pt)
12. T. Koizumi, T. Tomon, and K. Tanaka, *Organometallics* **22**, (5), 970-975 (2003).
Terpyridine-Analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands: Synthesis, Structures, and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing Tridentate Pyridinium and Pyridinylidene Ligands

13. D. Ooyama, T. Kobayashi, K. Shiren, and K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **665**, (1-2), 107-113 (2003).
Regulation of electron donating ability to metal center: isolation and characterization of ruthenium carbonyl complexes with N,N- and/or N,O-donor polypyridyl ligands
14. K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (22), 6729-39 (2003).
Characterization of a stable ruthenium complex with an oxyl radical
15. T. Hino, T. Wada, T. Fujihara, and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **33**, (12), 1596-1597 (2004).
Redox behavior of new Ru-dioxolene-ammine complexes and catalytic activity toward electrochemical oxidation of alcohol under mild conditions
16. H. Sugimoto, H. Tsukube, and K. Tanaka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (23), 4550-4553 (2004).
Immobilization of a high-valent rhenium complex on an indium-doped tin-oxide electrode: Enhanced catalytic activity of a trans-dioxorhenium(V) complex in electrochemical oxidation of alcohols
17. H. Ohtsu, and K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **43**, (46), 6301-6303 (2004).
Chemical control of valence tautomerism of nickel(II) semiquinone and nickel(III) catecholate states
18. H. Sugimoto, K. Sato, T. Takui, and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **33**, (9), 1082-1083 (2004).
Unprecedented sequential deprotonation of ruthenium-aqua framework affording ruthenium-oxo-dithiolene complex
19. T. Koizumi, and K. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **357**, (12), 3666-3672 (2004).
Synthesis and crystal structures of mono- and dinuclear silver(I) complexes bearing 1,8-naphthyridine ligand
20. T. Wada, T. Fujihara, M. Tomori, D. Ooyama, and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, (4), 741-749 (2004).
Strong interaction between carbonyl and dioxolene ligands caused by charge distribution of ruthenium-dioxolene frameworks of mono- and dicarbonylruthenium complexes
21. H. Ohtsu, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **43**, (9), 3024-3030 (2004).
Equilibrium of Low- and High-Spin States of Ni(II) Complexes Controlled by the Donor Ability of the Bidentate Ligands
22. T. Fujihara, T. Wada, and K. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **357**, (4), 1205-1212 (2004).
Syntheses and electrochemical properties of ruthenium(II) complexes with 4,4'-bipyrimidine and 4,4'-bipyrimidinium ligands
23. T. Fujihara, T. Wada, and K. Tanaka, *Dalton Trans.*, (4), 645-652 (2004).
Acid-base equilibria of various oxidation states of aqua-ruthenium complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione in aqueous media
24. H. Ohtsu, and K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **43**, (46), 6301-3 (2004).
Valence tautomerism: Chemical control of valence tautomerism of nickel(II) semiquinone and nickel(III) catecholate states
25. R. Okamura, T. Wada, K. Aikawa, T. Nagata, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **43**, (22), 7210-7 (2004).
A platinum-ruthenium dinuclear complex bridged by bis(terpyridyl)xanthene

26. H. Sugimoto, Y. Furukawa, M. Tarumizu, H. Miyake, K. Tanaka, and H. Tsukube, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (15), 3088-3092 (2005).
Synthesis and crystal structures of $[\text{W}(\text{3,6-dichloro-1,2-benzenedithiolate})_3]^{n-}$ ($n = 1, 2$) and $[\text{Mo}(\text{3,6-dichloro-1,2-benzenedithiolate})_3]^{2-}$: Dependence of the coordination geometry on the oxidation number and counter-cation in trigonal-prismatic and octahedral structures
27. T. Koizumi, T. Tomon, and K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **690**, (19), 4272-4279 (2005).
Synthesis, structures and electrochemical properties of ruthenium (II) complexes bearing bidentate 1,8-naphthyridine and terpyridine analogous (N,N,C)-tridentate ligands
28. H. Sugimoto, M. Harihara, M. Shiro, K. Sugimoto, K. Tanaka, H. Miyake, and H. Tsukube, *Inorg. Chem.*, **44**, (18), 6386-6392 (2005).
Dioxo-Molybdenum(VI) and Mono-oxo-Molybdenum(IV) Complexes Supported by New Aliphatic Dithiolene Ligands: New Models with Weakened Mo:O Bond Characters for the Arsenite Oxidase Active Site
29. H. Ohtsu, and K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **11**, (11), 3420-3426 (2005).
Electronic structural changes between nickel(II)-semiquinonato and nickel(III)-catecholato states driven by chemical and physical perturbation
30. T. Tomon, T. Koizumi, and K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **44**, (15), 2229-2232 (2005).
Electrochemical hydrogenation of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy-}\kappa\text{N})(\text{CO})]^{2+}$: Inhibition of reductive Ru-CO bond cleavage by a ruthenacycle
31. T. Koizumi, and K. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **358**, (6), 1999-2004 (2005).
Synthesis, chemical- and electrochemical properties of ruthenium(II) complexes bearing 2,6-bis(2-naphthyridyl)pyridine
32. T. Koizumi, T. Tomon, and K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **690**, (5), 1258-1264 (2005).
Synthesis and electrochemical properties of bis(bipyridine)ruthenium(II) complexes bearing pyridinyl- and pyridinylidene ligands induced by cyclometalation of N'-methylated bipyridinium analogs
33. T. Tomon, T. Koizumi, and K. Tanaka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2), 285-293 (2005).
Stabilization and destabilization of the Ru-CO bond during the 2,2'-bipyridin-6-onato (bpyO)-localized redox reaction of $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bpyO})(\text{CO})](\text{PF}_6)$
34. H. Sugimoto, M. Harihara, M. Shiro, K. Sugimoto, K. Tanaka, H. Miyake, and H. Tsukube, *Inorg. Chem.*, **44**, (18), 6386-92 (2005).
Dioxo-Molybdenum(VI) and Mono-oxo-Molybdenum(IV) Complexes Supported by New Aliphatic Dithiolene Ligands: New Models with Weakened Mo:O Bond Characters for the Arsenite Oxidase Active Site
35. T. Wada and K. Tanaka, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19**, 3832-3839 (2005).
Reversible bond formation and cleavage of the oxo bridge of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\text{dioxolene})_2(\text{btpyxa})]^{3+}$ [btpyxa = 2,7-Di-tert-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,2':6',2''-terpyrid-4'-yl)xanthene] driven by a three-electron redox reaction.
36. T. Fujihara, R. Okamura, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2005**, 1562-1563.
Structural characterization of ruthenium-dioxolene complexes with $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-SQ}$ and $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-cat}$ frameworks.

37. H. Sugimoto, M. Tarumizu, K. Tanaka, H. Miyake, H. Tsukube, *Dalton Transactions*, **21**, 3558-3565 (2005).
A new series of molybdenum-(IV), -(V), and -(VI) dithiolate compounds as active site models of molybdoenzymes: preparation, crystal structures, spectroscopic/electrochemical properties and reactivity in oxygen atom transfer
38. T. Koizumi, K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**(36), 5891-5894(2005).
Reversible hydride generation and release from the ligand of [Ru(pbn)(bpy)₂](PF₆)₂ driven by a pbn-localized Redox reaction
39. H. Sugimoto, T. Sakurai, H. Miyake, K. Tanaka, H. Tsukube, *Inorg. Chem.*, **44**(20), 6927-6929 (2005).
Mononuclear Five-Coordinate Molybdenum(IV) and -(V) Monosulfide Complexes Coordinated with Dithiolene Ligands: Reversible Redox of Mo(V)/Mo(IV) and Irreversible Dimerization of [Mo^VS]- Cores to a Dinuclear [Mo^V₂(μ-S)₂]²⁻ Core.
40. R. Okamura, T. Fujihara, T. Wada, and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2006) in press.
Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligated on Pt(II)

(2)口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待、口頭講演(国内 42、海外 16 件)

1. 田中 晃二, "Selective Formation of Ketones in Electrochemical Reduction of CO₂" Pacificchem 2000, Honolulu, USA, December 2000.
2. 和田 亨(分子研・総研大)・合川 勝二(分子研)・永田 央(分子研)・田中 晃二(分子研) "キサンテンで架橋したビス(ルテニウム-ターピリジン-キノン錯体の合成と性質" 第79日本化学会春季年会 大阪 2001年3月28日-31日
3. 小林 克彰(総研大) 柘植 清志(分子研) 田中晃二(分子研) "水の酸化的活性化を目指したRuキノンアクア錯体の合成" 第79日本化学会春季年会 兵庫 2001年3月28 31日
4. 田中 晃二, "Metal-Carbon Bond Characters of Reaction Intermediates in Multi-electron Reduction of CO₂ Catalyzed by Ruthenium Complexes", The 6th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Colorado, USA, September 9 - 15, 2001.
5. 田中 晃二, "Oxidative Activation of Water on Dinuclear Ru Complex", The 5th China-Japan Joint Symposium on Metal-Cluster and Organometallic Chemistry, Fuzhou, Fujian, China, October 15 - 20, 2001.
6. 田中 晃二, "金属錯体による水の酸化的活性化", 第51回錯体化学討論会 島根 2001年9月
7. 和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研) "キノン配位子を有する二核ルテニウム錯体を用いた水分子の酸化的活性化" 第51回錯体化学討論会 島根 2001年9月
8. 小林 克彰(総研大) 大津 英揮(分子研) 柘植 清志(分子研) 田中 晃二(分子研) "o-キノン含有ルテニウムアクア錯体のプロトン解離に伴う酸化還元挙動" 第50回錯体化学討論会 島根 2001年9月28 30日
9. 大山 大(福島大)・小林 貴則(福島大)・田中 晃二(分子研) "N,O ドナー配位子を有する一連の[Ru(L1)(L2)(CO)₂]ⁿ型錯体の合成と酸化還元挙動" 第51回錯体化学討論会 松江 2001年9月29日

10. 東門 孝志(総研大)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“1,8-ナフチリジン配位子を有したルテニウム錯体による二酸化炭素および一酸化炭素の活性化”第51回錯体化学討論会 島根 2001年9月28-30日
11. 和田 亨(分子研)“酸化還元活性なジオキソレン配位子を有するルテニウム錯体による水分子の酸化的活性化”分子研研究会 愛知 2002年2月
12. 和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“電子供与性三座配位子2,6-ジ(2'-ピリジル)フェニル基を有するルテニウム-ジオキソレン錯体の合成と酸化還元挙動”第81回日本化学会春季年会 東京 2002年3月26日-29日
13. 小林 克彰(総研大) 大津 英揮(分子研) 田中 晃二(分子研) “分子内電子移動能を持つ o -キノン配位子含有ルテニウム錯体の性質”第81春季年会 東京 2002年3月26-29日
14. 大山 大(福島大)・佐藤 正仁(福島大)・枝連 一志(分子研)・田中 晃二(分子研)“CO₂還元反応触媒の設計：未配位窒素原子を利用した反応場の構築”日本化学会第81春季年会 東京 2002年3月28日
15. 藤原 哲晶(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“ルテニウム・セミキノン・カルボニル錯体の性質：ジオキソレン・カルボニル間の強い相互作用”第81日本化学会春季年会 東京 2002年3月26-29日
16. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(総研大)・田中 晃二(分子研) “四級化したターピリジン型三座配位子を有するルテニウム錯体の合成と性質”第81日本化学会春季年会 早稲田 2002年3月26-29日
17. 小林 克明, 大津 英揮, 田中 晃二, “Redox Reaction of Ruthenium-Aqua-Dioxolene Complexes Driven by Acid-Base Equilibrium of the Aqua Ligand”, 36th International Conference on Coordination Chemistry, Heiderberg, Germany, July 2002.
18. 田中 晃二, 小林 克明, 大津 英揮, “The First Example of Metal complex with an Oxyl Radical Ligand”, 36th International Conference on Coordination Chemistry, Heiderberg, Germany, July 2002.
19. 和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“ルテニウム-キノン-アクア錯体の電子状態の制御における第三配位子の役割”第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月30日
20. 大津 英揮(分子研) 小林 克彰(分子研) 田中 晃二(分子研) “アクア配位子の脱プロトン化を利用した新規ルテニウムオキシルラジカル錯体の合成とその性質”第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月30-10月2日
21. 大山 大(福島大)・枝連 一志(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“アゾピリジルルテニウム(II)錯体の合成と酸化還元特性：可逆的な含金属環形成と開環反応を目指して”第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月30日
22. 大津 英揮(分子研)・小林 克彰(分子研)・田中 晃二(分子研)“アクア配位子の脱プロトン化を利用した新規ルテニウムオキシルラジカル錯体の合成と性質”第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月30-10月2日
23. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(分子研)・田中 晃二(分子研) “ターピリジン型(N,N,N)-および(N,N,C)-三座配位子を有するルテニウム錯体の合成と電気化学的挙動”第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月30日-10月2日
24. 大津 英揮(分子研)“ o -キノン含有ルテニウムアクア錯体のプロトン解離により生成するオキシルラジカル錯体の合成と性質”21世紀COE無機化学若手研究会 名古屋 2003年1月10-11日
25. 和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“ジオキソレン配位子を有するルテニウム-ホルマト錯体の特異的な酸塩基平衡反応”第81回日本化学会春季年会 東京 2003年3月18日
26. 小林 克彰(分子研) 田中 晃二(分子研) “環状アミン配位子を有する o -キノルルテニウム錯体”第83春季年会 東京 2003年3月18-21日

27. 藤原 哲晶(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“酸化還元活性な1,10-Phenanthroline-5,6-dioneを有するルテニウム・アクア錯体の酸化還元特性と酸塩基平衡”第83日本化学会春季年会 東京 2003年3月18-21日
28. 岡村 玲(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“1,10-フェナントロリン-5,6-ジオン白金錯体の合成と酸化還元挙動”第83日本化学会春季年会 東京(早稲田大学) 2003年3月
29. 日野 貴美(総研大)・和田 亨(分子研)・大津 英揮(分子研)・田中 晃二(分子研)“ルテニウム ジオキソレン・アンミン錯体の酸塩基平衡に伴う特異的な酸化還元挙動について”日本化学会第83春季年会 東京 2003年3月18-21日
30. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(総研大)・田中 晃二(分子研)“(N,N,C)-三座配位子を有する(1,8-ナフチリジン)ルテニウム(II)錯体の合成と反応性”第83日本化学会春季年会 早稲田 2003年3月18-21日
31. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(分子研)・田中 晃二(分子研)“1,8-ナフチリジン配位子を有するルテニウム(II)錯体の性質および二酸化炭素還元挙動”第34回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 上田 2003年9月9-10日
32. 和田 亨(分子研)・加藤 立久(分子研)・田中 晃二(分子研)“中心金属の還元を伴うルテニウム-ホルマト錯体の特異なプロトン解離反応”第52回錯体化学討論会 山形 2003年9月24日
33. 大山 大(福島大)・枝連 一志(分子研)・水川 哲徳(分子研)・田中 晃二(分子研)“二酸化炭素還元反応に有用な含ホスフィンルテニウム錯体”第53回錯体化学討論会 山形 2003年9月24日
34. 大津 英揮(分子研)・田中 晃二(分子研)“セミキノン配位子を有するニッケル錯体の合成と溶媒依存性”第53回錯体化学討論会 山形 2003年9月24-26日
35. 東門 孝志(分子研)・小泉 武昭(分子研)・田中 晃二(分子研)“1,8-ナフチリジン-ルテニウム-カルボニル錯体の水中でのメタラサイクルを経由した配位子の段階的還元反応”第53回錯体化学討論会 山形 2003年9月24-26日
36. 田中 晃二, “Physicochemical Property and Reactivity of the First Metal-Oxyl Radical Complexes”, Japan and Taiwan Joint Seminar in Chemistry and Physics Tentative Program, Taiwan, Taipei, Dec. 2003
37. 大山 大(福島大)・浅葉 さやか(福島大)・濱田 貴志(福島大)・枝連一志(分子研)・田中 晃二(分子研)“レドックス活性なピリジル系化合物が配位したルテニウム錯体の合成と電気化学的性質”日本化学会第84春季年会 西宮 2004年3月26日
38. 大津 英揮(分子研)・田中 晃二(分子研)“電子状態の異なるニッケル・ジオキソレン錯体の構造変化の制御”日本化学会第84春季年会 大阪 2004年3月26-29日
39. 藤原 哲晶(分子研)・大津 英揮(分子研)・小林 克彰(分子研)・和田 亨(分子研)・田中晃二(分子研)“ジオキソレン配位子の置換基に依存したルテニウム・アクア錯体の電子状態と酸化還元挙動”第84日本化学会春季年会 西宮 2004年3月26-29日
40. 岡村 玲(分子研)・和田 亨(分子研), 合川 勝二(分子研), 永田 央(分子研), 田中 晃二(分子研)“ジオキソレン配位子を有する白金ルテニウム二核錯体の合成と酸化還元挙動”第84日本化学会春季年会 (関西学院大学) 2004年3月
41. 日野 貴美(総研大) 和田 亨(分子研) 田中 晃二(分子研)“ルテニウム・ジオキソレン・アンミン錯体の酸化還元挙動と触媒作用”日本化学会第84春季年会 兵庫 2004年3月26 29日

42. 田中 晃二、大津 英揮, "Equilibrium of Low- and High-Spin Ni(II) Complexes Regulated through Electron Donor ability of Bidentate Ligands", 36th International Conference on Coordination Chemistry, Mérida, Mexico, July 2004.
43. 田中 晃二, "Redox Behavior of the First Oxy Radical Metal Complexes", 3rd Chianti Electrochemistry Meeting on Metal-containing Molecules, Siena, Italy, July, 2004
44. 和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "架橋配位子でFace-to-Faceに固定された二核ルテニウム-ジオキソレン錯体の酸化還元挙動" 第52回錯体化学討論会 熊本 2004年9月
45. 小泉 武昭 (分子研)・東門 孝志 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "ポリピリジルルテニウム(II)錯体の酸化還元に伴う配位子上への可逆的な水素移動反応" 第54回錯体化学討論会 熊本 2004年9月23-25日
46. 大山 大 (福島大)・斎藤 真都雅 (福島大)・枝連 一志 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "自発的にCOをリリースするルテニウム錯体" 第54回錯体化学討論会 熊本 2004年9月24日
47. 岡村 玲 (分子研)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "ビス(ターピリジル)キサンテン配位子を有する白金ルテニウム二核錯体とアミノチオール類の反応" 第54回錯体化学討論会 熊本 (熊本大学) 2004年9月
48. 田中 晃二, "Photo- and Electrochemical Hydride Generation Aimed to Multi-electron Reduction of Carbon Dioxide", The VII International Conference of Carbon Dioxide Utilization, Korea, Seoul, Oct. 2004.
49. 田中 晃二, "Dimerization of Ru(Dithiolene) Framework Assisted by dioxygen and Water Molecules", The Vth Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Okazaki, Japan, 2004.
50. 田中 晃二, "Oxyl and Hydroxyl Radical Ligands Stabilized by Charge-distribution of Ru-dioxolene Frameworks", The First Japan-Korea Joint Symposium on Inorganic Chemistry, Hakata, May 2004.
51. 田中 晃二, Unusual Electronic Structures Developed by Charge Distribution of Metal-dioxolene Frameworks, International Symposium of Nano-sized Transition Metal Complexes toward Unexplored Science, Sendai, Japan 2004.
52. 和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "ルテニウム-ジオキソレン-メトキソ錯体の酸塩基平衡で制御された可逆的酸化還元反応" 第85回日本化学会春季年会 東京 2005年3月26日-29日
53. 小泉 武昭 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "酸化還元による可逆的な水素移動能を有する新規ルテニウム錯体の合成およびカルボニル化合物の触媒的還元反応" 第85回日本化学会春季年会 神奈川 2005年3月26-29日
54. 筒井 香奈子 (分子研)・小泉 武昭 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "側鎖にピリジニウムを有するカテコールとリブローズ-1,5-二リン酸との相互作用" 第85回日本化学会春季年会 神奈川 2005年3月26-29日
55. 宮里 裕二 (分子研)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "三脚型ピリジリアミン配位子を持つRuジオキソレン錯体の合成と酸化還元挙動" 第85回日本化学会春季年会 神奈川 2005年3月26-29日
56. 日野 貴美 (総研大)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) "ルテニウム-ジオキソレン-アミノ錯体の酸塩基平衡を利用した触媒的なアルコール酸化反応" 日本化学会第85回春季年会 神奈川 2005年3月26-29日
57. 田中 晃二, Acid-base Equilibrium Reaction of Aqua- and Amino ligands of Ruthenium-dioxolene complexes Aimed at Oxidation of Alcohols, Korea-Japan Joint Symposium of Inorganic Chemistry, April, 2005, Seoul, Korea.
58. 田中 晃二, Electrochemical Generation of Hydride Donor to Aim at Multi-Electron Reduction of Carbon Dioxide, The VIIIth International Conference of Carbon Dioxide Utilization, Oslo, Norway, June 2005.

59. 岡村 玲 (分子研)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “ホスフィン配位子を有する単核および二核ルテニウム-ジオキソレン錯体の合成と酸化還元挙動” 第55回錯体化学討論会 新潟 (朱鷺メッセ) 2005年9月
60. 宮里 裕二 (分子研)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “三脚型ピリジルアミン配位子を持つRuジオキソレン錯体の合成と酸化還元挙動” 第55回錯体化学討論会 新潟 2005年9月21-23日
61. 日野 貴美 (総研大)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “ルテニウム-ジオキソレン-アミン錯体の酸塩基平衡を利用した触媒的アルコール酸化反応” 第38回酸化反応討論会 北海道 2005年11月17-18日
62. 田中 晃二, “Takashi Tomon, and Take-aki Koizumi, Photo- and Electrochemical Hydride Generation Aimed to Multi-electron Reduction of Carbon Dioxide”, Pacificchem 2005, Honolulu USA.

ポスター発表 (国内 19 件、海外 10 件)

1. 和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “キノン配位子を有する二核ルテニウム錯体を用いた水分子の酸化的活性化” 第51回錯体化学討論会 島根 2001年9月
2. 小泉 武昭 (分子研)・東門 孝志 (総研大)・田中 晃二 (分子研) “シクロメタル化した三座配位子を有するルテニウム錯体の合成と性質” 第51回錯体化学討論会 島根 2001年9月28-30日
3. 和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “Electrochemical Oxidation of Water to Dioxygen Catalyzed by the Oxidized Form of the Bis(ruthenium-hydroxo)complex in H₂O” 35th International Conference on Coordination Chemistry ドイツ 2002年7月21日から26日
4. 小泉 武昭 (分子研)・東門 孝志 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “Synthesis and Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing Terpyridine-Type (N,N,N), (N,C,N) and (N,N,C)-Tridentate Ligands” 35th International Conference on Coordination Chemistry 2002.8.21-26
5. 大山 大 (福島大)・田中 晃二 (分子研) “Syntheses and Characterization of the Series Complexes of [Ru(L1)(L2)(CO)₂]ⁿ Type with the Polypyridyl Ligands: Tuning of Donating Ability to Metal Center” 35th International Conference on Coordination Chemistry, 2002.7.25.
6. 東門 孝志 (分子研)・小泉 武昭 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “6-ヒドロキシピリジンを有するルテニウム錯体によるカルボニル配位子の還元的活性化” 第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月30日-10月2日
7. 藤原 哲晶 (分子研)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “酸化還元活性な配位子を有するルテニウム錯体の合成と酸化還元特性” 第52回錯体化学討論会 東京 2002年9月.
8. 筒井 香奈子 (分子研)・小泉 武昭 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “分子間及び分子内 A-D-A 型 - スタッキングの選択的形成” 第34回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 長野 2003年9月9-10日
9. 小泉 武昭 (分子研)・東門 孝志 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “金属-炭素結合を含むルテニウム-ポリピリジル型錯体の電気化学的性質と反応性” 第53回錯体化学討論会 山形 2003年9月24-26日
10. 藤原 哲晶 (分子研)・和田 亨 (分子研)・田中 晃二 (分子研) “ルテニウム-アqua錯体の酸塩基平衡と共役した酸化還元反応における配位子の役割” 第53回錯体化学討論会 山形 2003年9月.
11. 岡村 玲 (分子研)・和田 亨 (分子研), 合川 勝二 (分子研), 永田 央 (分子研)

- 研), 田中 晃二(分子研)“ビス(ターピリジル)キサンテン配位子で架橋された白金・ルテニウム二核錯体の合成”第53回錯体化学討論会 山形(山形大学) 2003年9月
12. 日野 貴美(総研大) 和田 亨(分子研) 加藤 立久(分子研) 田中 晃二(分子研)“ルテニウム ジオキソレン アンミン錯体の酸化還元挙動と電気化学的酸化反応への利用について”第53回錯体化学討論会 山形 2003年9月24-26日
 13. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(分子研)・田中 晃二(分子研)“Synthesis, Electrochemical Properties, and Catalytic Activities of (1,8-Naphthyridine) ruthenium(II) Complexes Bearing (N,N,C)-Tridentate Ligand” 7th International Conference on Carbon Dioxide Utilization 2003.10.12-16
 14. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(分子研)・田中 晃二(分子研)“1,8-ナフチリジンを有する銀(I)錯体の合成と結晶構造”第84日本化学会春季年会 関西学院 2004年3月26-29日
 15. 筒井 香奈子(分子研)・小泉 武昭(分子研)・田中 晃二(分子研)“置換基効果による非共有結合性相互作用の選択的発現”第84日本化学会春季年会 兵庫 2004年3月26-29日
 16. 小泉 武昭(分子研)・東門 孝志(分子研)・田中 晃二(分子研)“Electrochemical Reduction of The (Carbonyl)-ruthenium(II) Complex Bearing 1,8-Naphthyridine in Aqueous Media” 3rd Chianti Electrochemistry Meeting on Metal-containing Molecules 2004.7.3-9
 17. 大山 大(福島大)・浅葉 さやか(福島大)・枝連 一志(分子研) 田中 晃二(分子研)“Synthesis and redox behavior of ruthenium complexes with redox active azopyridyl ligands”36th International Conference on Coordination Chemistry, 2004.7.22.
 18. 岡村 玲(分子研)・和田 亨(分子研), 合川 勝二(分子研), 永田 央(分子研), 田中 晃二(分子研) Preparation of novel bridging ligand, bis(terpyridyl)xanthene, and its heterobinuclear complex composed of platinum and ruthenium-dioxolene-dimethyl sulfoxide units ” 36th International Conference on Coordination Chemistry (Merida, Mexico), Jul 14-19. 2004.
 19. 日野 貴美(総研大)・和田 亨(分子研)・藤原 哲晶(分子研)・田中 晃二(分子研)“ Synthesis of Ru(II)- and Ru(III)-dioxolene-ammine complexes, and their redox behavior under basic conditions ” XXXVIth International Conference on Coordination Chemistry, 2004. 7. 17-25.
 20. 宮里 裕二(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研)“三脚型ピリジルメチルアミン配位子を持つ Ru ジオキソレン錯体の合成と性質”第54回錯体化学討論会 熊本 2004年9月23-25日
 21. 日野 貴美(総研大) 和田 亨(分子研) 藤原 哲晶(分子研) 田中 晃二(分子研)“ルテニウム ジオキソレン アンミン錯体の酸塩基平衡を利用した触媒的なアルコール酸化反応”第54回錯体化学討論会、熊本、2004年9月23-25日
 22. 筒井 香奈子(分子研)・小泉 武昭(分子研)・田中 晃二(分子研)“1,4-ビス(ピリジニオプロピル)ベンゼン誘導体の合成と結晶構造：非共有結合性相互作用の選択的発現”第31回ヘテロ原子化学討論会 和歌山 2004年12月8-10日
 23. 和田 亨(分子研)・山中 正浩(立教大)・藤原 哲晶(分子研)・田中 晃二(分子研)“ルテニウム錯体におけるジオキソレン配位子の置換基効果に関する理論研究”第9回理論化学討論会 京都 2005年5月17-19日
 24. 筒井 香奈子(分子研)・小泉 武昭(分子研)・田中 晃二(分子研)“側鎖にピリジニウムを有するカテコール誘導体を用いたリプロース-1,5-ニリン酸の分子認識”第35回構造有機化学討論会 大阪 2005年9月9-10日
 25. 和田 亨(分子研)・山中 正浩(立教大)・藤原 哲晶(分子研)・田中 晃二(分子研)“ルテニウム ジオキソレン錯体の電荷分散状態に対する置換基効果”第55

- 回錯体化学討論会 新潟 2005年9月21-23日
26. 小泉 武昭(分子研)・福島 貴(総研大)・田中 晃二(分子研) “NAD⁺/NADH型酸化還元能を有するルテニウム錯体の光還元および二酸化炭素の触媒的還元反応” 第55回錯体化学討論会 新潟 2005年9月21-23日
27. 和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研) “Redox properties and catalytic abilities of bis(ruthenium-dioxolene) complexes bridged by bis(terpyridyl)anthracene and bis(terpyridyl) xanthanthene” The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies アメリカハワイ州 2005年12月15日-20日
28. 宮里 裕二(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研) “Synthesis and Redox Property of Ru-dioxolene Complex with Tripodal Pyridylmethylamine Ligand” Pacificchem2005, 2005. 12. 15 – 20.
29. 日野 貴美(分子研)・和田 亨(分子研)・田中 晃二(分子研) “Synthesis of Ru-Dioxolene-Amino Complexes, and Their Redox Behavior under Basic Conditions” Pacificchem2005, 2005.12.15-20.

(3)特許出願

国内出願 (5件)

- | | | |
|---|------------------------------------|--|
| 1 | 発明の名称
発明者
出願人
出願日
出願番号 | 水分子の酸化的活性化を利用した有機化合物の脱水素化反応用触媒前駆体金属錯体
田中 晃二、和田 亨、杉本 秀樹
独立行政法人 科学技術振興機構
平成13年11月9日
特願 2001-344047 |
| 2 | 発明の名称
発明者
出願人
出願日
出願番号 | ルテニウム三価アンミン錯体化合物
田中 晃二、和田 亨、日野 貴美
独立行政法人 科学技術振興機構
平成15年5月20日
特願 2003-141350 |
| 3 | 発明の名称
発明者
出願人
出願日
出願番号 | 新規なニッケル化合物及び前記化合物の使用
田中 晃二、大津 英揮
独立行政法人 科学技術振興機構
平成15年6月6日
特願 2003-161464 |
| 4 | 発明の名称
発明者
出願人
出願日
出願番号 | 光化学的再生が可能な触媒およびそれを用いた有機化合物の還元方法
田中 晃二、小泉武昭
大学共同利用機関法人 自然科学研究機構
平成17年6月20日
特願 2005-178800 |
| 5 | 発明の名称
発明者
出願人
出願日
出願番号 | リブローズ-1,5-二リン酸の固定化方法
田中 晃二、小泉武昭、筒井香奈子
独立行政法人 科学技術振興機構
平成17年8月29日
特願 2005-247760 |

海外出願 (0件)

- (4)受賞等
 受賞
 無し
 新聞報道
 無し
 その他
 無し

- (5)その他特記事項
 特に無し

6 研究期間中の主な活動

- (1)ワークショップ・シンポジウム等
 無し

- (2)招聘した研究者等

氏名（所属、役職）	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Milan Melnik (Slovak Technical University, Professor)	共同研究	分子科学研究所	平成 16 年 6 月 8 日 ～平成 16 年 6 月 9 日

7 結び

我々の化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した研究課題に対して、5年間にわたり十二分の援助して頂いた科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業の関係各位ならびに、本研究課題を採択して頂いた諸先生方に心からお礼申し上げます。アルコール燃料電池が実用段階にあるとはいへ、筆者は以前から、化学（酸化）反応で放出される膨大な自由エネルギーを熱ではなく、電気エネルギーとして取り出すことを可能にする金属錯体を考えておりました。この考えが基本となり、広範囲で酸化還元電位の調整が可能なジオキソレンを配位子もつ金属錯体上での水分子の酸塩基平衡反応によるオキシルラジカル錯体形成の発想に至りました。何人もの人の苦勞で単離できたオキシルラジカル錯体の酸化還元電位は、期待していた領域でありましたが、オキシルラジカル錯体の酸化能が低いことから、（二核錯体による酸素発生は別として）従来の定説通り、高い電位（より正側の電位）をもつ高原子価オキソ錯体でない酸化剤としての機能が発現されないかとの不安を抱いたのは事実でした。その後、アンモニア分子の酸塩基平衡を利用すると、アルコール酸化の反応活性種が形成されることを見出したが、予想外のことであった。その結果、有機化合物を酸化（炭素－水素結合の切断）するのに、生体は本当に高い電位を必要としているのか、どうか、私には大きな疑問のまま残されております。

二酸化炭素還元に関しては、金属-CO 結合の還元的開裂を抑制させるために、配位子の酸化還元を利用したメタラサイクルに含まれる Ru-CO 結合へのプロトン化を中心にして、研究を進めていましたが、カルボニル基の還元は全く起こらず、配位子上での2電子1プロトンの酸化還元反応が起こることが見出された。その結果、前例のない電気化学的に再生可能な有機ヒドリド供与能を有する新規配位子の合成に結びついた。今後、このタイプの化合物が補酵素 NADH のモデル反応に使用して頂ければ幸いに思っております。最後に、二酸化炭素の6電子還元反応には、まだ至っていないが、近い将来、高効率で必ず実現される反応だと信じております。化学エネルギーとして貯蔵、輸送を考慮するとメタノール

は水素より圧倒的にすぐれており、非定常的な自然エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵するためには、やはり、二酸化炭素の多電子還元が最良であると信じております。

最後に、多くの人々のご援助により、我々の研究が、上記二つの課題の実現に向けて、少なくとも一つのアプローチを提案したと自負しております。また、本研究課題に参加して頂いた研究者、博士研究員、技術員ならびに事務員の方々に深く感謝申し上げます。