

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24245011

研究課題名(和文)ルテニウム錯体とポルフィリンを基盤とする高効率・高選択的光酸化触媒系の構築

研究課題名(英文)Development of highly efficient and highly selective photocatalytic oxidation systems based on ruthenium complexes and porphyrins

研究代表者

小島 隆彦(Kojima, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸性水溶液中でのRu(IV)-オキソ錯体の性質と反応性を明らかにすると共に、有機基質の酸化反応について、基質とのアダクト形成を経由する特異な反応機構を明らかにした。また、光誘起電子移動に基づいた、ルテニウム-ピリジルアミン錯体を触媒とする有機基質の高効率・高選択的な光触媒的酸化反応を開発した。さらに、Ru(II)錯体上の拡張共役複素環配位子を活性点とする光水素発生系の開発を行った。一方、Pd(II)-ポルフィリン-フラビン連結系を合成し、0.11秒という長寿命の三重項電荷分離状態の形成に成功した。また、金属錯体から水溶性サドル型ポルフィリンのジプロトン化体への光誘起電子移動を観測した。

研究成果の概要(英文)：We prepared and characterized Ru(IV)-oxo complexes to reveal their characteristics and reactivity in oxidation reactions of organic substrates. The reactions were revealed to proceed in a unique entropy-controlled mechanism involving adduct formation between Ru(IV)-oxo complexes and substrates. Based on the reactivity, we established highly efficient and highly selective photocatalytic oxidation systems of organic substrates in acidic water. On the other hand, a unique photocatalytic hydrogen evolution system has been developed using a Ru(II) complex having a  $\pi$ -expanded heteroaromatic ligand that acts as a reactive site. On the other hand, a Sc(III)-bound Pd(II)-porphyrin-flavin dyad was synthesized to achieve formation of a charge-separated state surviving for 0.11 s. In addition, photoinduced electron transfer was achieved from metal complexes to a diprotonated form of a new water-soluble saddle-distorted porphyrin.

研究分野：錯体化学

キーワード：触媒・化学プロセス 再生可能エネルギー ルテニウム錯体 ポルフィリン 光誘起電子移動

### 1. 研究開始当初の背景

本研究を申請した 2011 年の 3 月 11 日、東日本大震災が発生し、地震による被害だけでなく、津波や福島第一原発の爆発による 2 次災害も含めて、日本は途方もない困難に直面していた。この未曾有のエネルギー危機に直面している今日の日本において、化石燃料及び核燃料に依存したエネルギー体系から低環境負荷・安全な代替エネルギーへのパラダイムシフトは、喫緊の国家的重要課題の 1 つである。代替エネルギーとして注目すべきは、クリーンで安全な、無尽蔵に降り注ぐ光エネルギーである。現在、水の光完全分解、色素増感太陽電池を含め、光電変換を主眼とする技術革新、エネルギー変換効率向上を目指す研究が、日本だけでなく世界中で展開されている。

自然界での光エネルギー利用は、光合成に見られる光エネルギーを化学エネルギーに変換するプロセスに顕在する。この光合成過程では、クロロフィル 2 量体であるスペシャルペアの光励起によりキノン B との間で長寿命電荷分離状態を形成する。その電荷分離状態のスペシャルペアラジカルカチオンの酸化力で、マンガン-オキソクラスターをプロトン共役電子移動(PCET)により酸化活性種としての高原子価マンガン-オキソ錯体を生成し、水を酸化して酸素分子を生成すると共に電子を得ている。

この酸化過程を規範として、ポルフィリンを用いた光電荷分離系が数多く報告されてきたが、その酸化反応等への応用は報告されていない。また、それらの光電子移動反応において、ポルフィリンおよびその金属錯体は電子供与体として機能している。

### 2. 研究の目的

光合成系を規範として、ルテニウム錯体を触媒とする有機化合物の高効率・高選択的光酸化触媒系の構築を目指す。ここでは、光誘起プロトン共役電子移動による高原子価ルテニウム-オキソ錯体の生成が鍵となる。本研究では、これまでに研究代表者が行ってきた、ルテニウム(II)-ピリジルアミン錯体のプロトン共役電子移動(PCET)反応によるルテニウム(IV)-オキソ錯体の生成とその反応性に関する研究を基に、光を駆動力とし、水を酸素源、酸素分子を最終電子受容体とする酸化触媒系を構築する。さらに、配位子の設計、反応系の最適化を通じて、光触媒酸化反応における位置選択性、不斉選択性、官能基選択性を発現する。本研究で開発される触媒系を実際の合成化学に有効な手法として確立し、エネルギー問題解決に向けての光エネルギーの有効利用を可能とする。

### 3. 研究の方法

(1) 配位子合成と錯体合成

(2) 錯体のキャラクタリゼーション: NMR、ESI-MS、ESR、共鳴ラマン及び吸収スペクト

ルの測定、電気化学測定による酸化還元挙動の解明、X 線結晶構造解析による構造決定。DFT 計算による最適化構造の算出とスピン状態の評価。

(3) 各種 Ru(II)-アクア錯体を触媒とする、水溶液中での有機基質の触媒的酸化反応と光増感剤を用いた光触媒的酸化反応の開発。

(4) 新規ポルフィリン化合物の合成と、それらの各種分光学的測定、X 線結晶構造解析によるキャラクタリゼーションを行った。

(5) ポルフィリン化合物の光電子移動特性を、吸収、発光及び過渡吸収スペクトル測定、電気化学測定により明らかにした。

### 4. 研究成果

(1) Ru(II)-アクア錯体の PCET 酸化による Ru(IV)-オキソ錯体の生成とキャラクタリゼーション

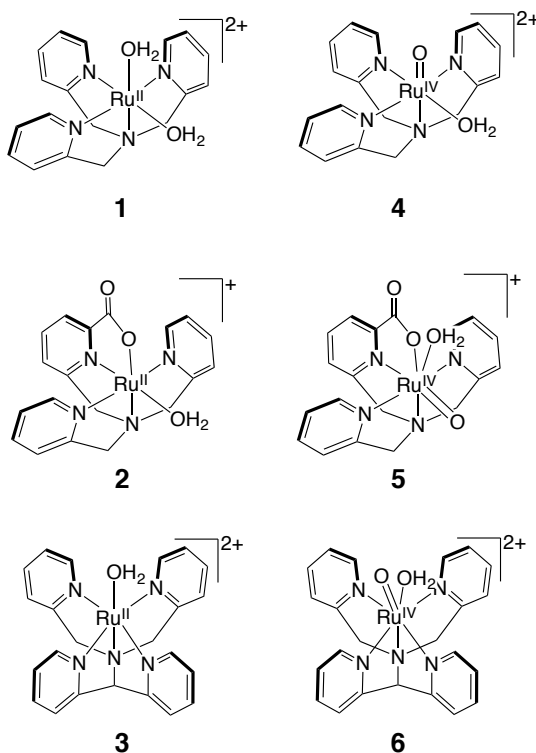


図 1. Ru(II)-アクア錯体(1-3)と Ru(IV)-オキソ錯体(4-6)の構造模式図。

これまでに、tris(2-pyridylmethyl)amine (TPA) 及び 6-carboxylato-pyridyl)methyl-bis(2-pyridylmethyl)amine (6-COO<sup>-</sup>-TPA) を配位子とする Ru(II)-アクア錯体、[Ru<sup>II</sup>(TPA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (1) 及び [Ru<sup>II</sup>(6-COO<sup>-</sup>-TPA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (2) (図 1) を、水溶液中で (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce<sup>IV</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN) を酸化剤として PCET 酸化すると、それぞれ、S = 1 の 6 配位八面体構造にある [Ru<sup>IV</sup>(O)(TPA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (4) と S = 0 の 7 配位の五方両錐構造にある [Ru<sup>IV</sup>(O)(6-COO<sup>-</sup>-TPA)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (5) を生成することを報告している (図 1)。本研究では、新たに、5 座配位子である N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamine (N4Py) を配位子とする Ru(II)-アクア錯体、

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**3**)を合成した。また、錯体 **3** を CAN で酸化することにより、 $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**6**)を得た (図 1)。

NMR、ESI-MS 及び共鳴ラマンスペクトル測定により、錯体 **6** のキャラクタリゼーションを行った。錯体 **6** は、酸性  $\text{D}_2\text{O}$  中での  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、反磁性領域にシャープで分裂したシグナルを示し、 $S=0$  のスピン状態にあることがわかった。また、ESI-MS スペクトルにおいて、 $m/z=242.56$  に  $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$  に帰属されるピーククラスターを観測し、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$  中で生成した **6- $^{18}\text{O}$**  において  $m/z=243.56$  への同位体シフトを観測した。共鳴ラマンスペクトルにおいて、 $\text{Ru}=\text{O}$  結合に由来するラマン散乱が  $801\text{ cm}^{-1}$  に観測された。

DFT 計算の結果、水素結合する水分子の数を増やすほど、 $S=0$  の状態が  $S=1$  の状態に対して安定化されることが示され、7 配位低スピン状態の  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  錯体の生成は、水溶液中における特異な減少であることがわかった。

## (2) Ru(IV)-オキソ錯体による酸性水溶液中での有機化合物の酸化反応機構

酸性水溶液中における Ru(IV)-オキソ錯体 **4-6** を用いた有機基質、主にアルコール類の酸化反応機構について、速度論的解析を行った。その結果、反応の擬一次速度定数 ( $k_{\text{obs}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) が基質濃度に対して飽和挙動を示したため、式 1 を用いて解析を行った。

$$k_{\text{obs}} = kK[\text{Sub}]/(1 + K[\text{Sub}]) \quad (\text{式 1})$$

基質酸化反応の前段階として、酸化剤である Ru(IV)-オキソ錯体と基質との間でアダクト形成が起こっていることが示唆された。このアダクト形成について、酸化耐性の高いヘキサフルオロイソプロパノール(hfip)を用いた滴定実験の結果、水溶液中にも関わらず、錯体 **4** 及び **6** と hfip との間に水素結合が形成されていることが示された。

アダクト形成の要因を探るため、メタノール及び 1-プロパノールの酸化反応における前平衡過程に関する熱力学的考察を、式 1 の  $K$  ( $\text{M}^{-1}$ )の温度依存性に基づいて行った。その結果、より親水性の高いメタノールの場合は、メタノールの脱水 ( $\Delta S$ )が要因となるのに対し、より疎水性の 1-プロパノールの場合は、オキソ錯体との水素結合形成 ( $\Delta H$ )が要因となっていることがわかった。すなわち、基質の性質によってアダクト形成の駆動力が変化することが明らかとなった。

次に、 $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  中)、 $\text{CH}_3\text{OD}$  ( $\text{D}_2\text{O}$  中)、及び  $\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\text{D}_2\text{O}$  中)を基質として用いて、メタノール酸化反応における、式 1 の  $k$  ( $\text{s}^{-1}$ )に関する速度論的同位体効果を観測した。その結果、C-H 結合の切断過程が律速段階に含まれ、O-H 結合の切断過程は律速段階に含まれないことが明らかとなった。

基質酸化反応の 1 次速度定数  $k$  の温度依存性(Eyring plot)から、活性化パラメータを決定し、反応の遷移状態に関する考察を行った。

その結果、活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ )が  $-237\text{ kJ/mol}$  (**6** によるメタノール酸化)  $\sim -143\text{ kJ/mol}$  (**4** による 2-プロパノール酸化)となり、 $\text{CH}_3\text{CN}$  中の Ru(IV)-オキソ錯体による同様の反応の場合に比べて数倍大きな値となっていた。このことは、水溶液中での錯体 **4-6** による基質酸化反応は、前平衡での水素結合形成と相まって、極めて強く拘束された遷移状態を経由することがわかった。

以上の結果から、Ru(IV)-オキソ錯体 **4-6** によるアルコール酸化反応が、図 2 に示す反応プロファイルに従って進行すると結論した。

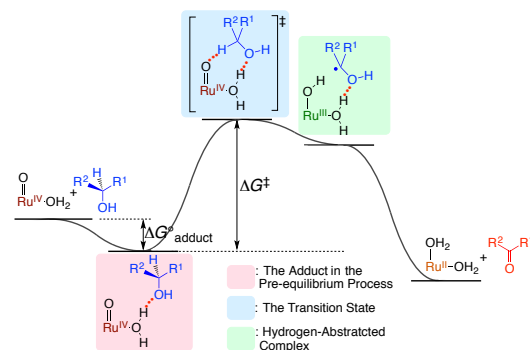


図 2. 水溶液中での **4-6** によるアルコール酸化反応の反応機構。

さらに、**4** による酸化反応において、切断される C-H 結合の結合解離エネルギー ( $\text{BDE}_{\text{C-H}}$ )と基質中の等価な C-H 結合数で規格化された一次速度定数の常用対数 ( $\log(k/n)$ )の関係を、Bell-Evans-Polanyi の式 2 で解析した。

$$\log(k/n) = -\alpha\Delta H^\circ/RT + C \quad (\text{式 2})$$

$$\Delta H^\circ = \text{BDE}_{\text{C-H of substrate}} - \text{BDE}_{\text{O-H of oxidant}}$$

その結果、式 2 の  $\alpha$  値は 0.08 となり、基質の C-H 結合の強度によらない特異な反応過程であることが明らかとなった。これは、有機溶媒中で金属-オキソ錯体が示す典型的な値 ( $\alpha \sim 0.5$ )とは大きく異なっている。この結果から、水溶液中で形成される活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ )支配の遷移状態においては、基質の C-H 結合にほとんど依存せずに酸化反応が進行することが示唆され、今後の高難度な基質酸化反応の実現に向けた有力な方策の目処が立った。

## (3) 高効率・高選択的な光酸化触媒反応系の構築

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine)を光増感剤、 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を電子受容体として、錯体 **1-3** を酸化触媒とする、Britton-Robinson 緩衝液 (pH 1.8)中における有機化合物の光触媒的酸化反応を行った (図 3)。その条件下における可視光照射によって、錯体 **1-3** は、それぞれ、酸化活性種である錯体 **4-6** に変換される。4-methylbenzyl alcohol の光触媒的 2 電子酸化反応の量子収率は、0.35 (**1**)、0.33 (**2**)、及び 0.31 (**3**)であった (最大値: 0.50)。また、AM1.5 の光照射条件下で、触媒濃度を 0.5

$\mu\text{M}$  とした時、4-methylbenzyl alcohol の光酸化触媒反応の触媒回転周波数 (TOF) は、**1** では  $13,800 \text{ h}^{-1}$  ( $3.8 \text{ s}^{-1}$ )、**2** では  $11,500 \text{ h}^{-1}$  ( $3.3 \text{ s}^{-1}$ )、**3** では  $10,500 \text{ h}^{-1}$  ( $2.9 \text{ s}^{-1}$ ) と決定され、極めて高効率な光酸化触媒系の構築に成功した。

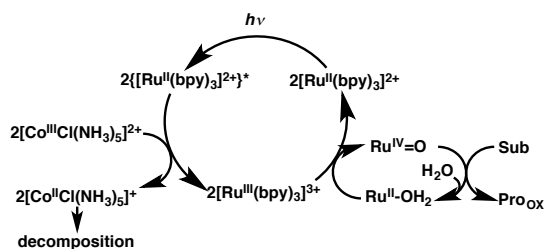


図 3. 錯体 **1** – **3** を触媒 ( $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ ) とする光酸化触媒系。

#### (4) Ru(III)-ヒドロキソ錯体による基質酸化反応：反応機構のスイッチング

5 座キレート配位子 2,6-bis{1,1-bis(2-pyridyl)ethyl}pyridine (PY5Me<sub>2</sub>) を有する Ru(II)-アqua錯体、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**7**) を合成し、分光学的及び電気化学的測定などにより、そのキャラクタリゼーションを行った。錯体 **7** は、水溶液中で 1 電子酸化され、Ru(III)-OH 錯体 (**8**) に変換されることがわかった (図 4)。

錯体 **8** は、水溶液中でヒドロキノン類 ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) やアスコルビン酸 (AS) を酸化することがわかった。ヒドロキノン類の酸化反応を速度論的に解析すると、前述の Ru(IV)-オキソ錯体によるアルコール酸化反応と同様に、擬一次速

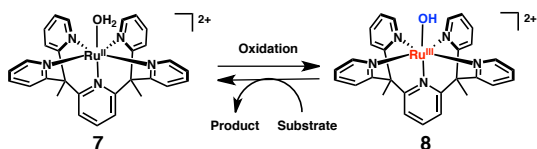


図 4. 錯体 **7** の酸化による錯体 **8** の生成。

度定数が基質濃度に対して飽和挙動を示し、アダクト形成を経由することが示唆された。さらに、式 1 を用いて得られる一次速度定数  $k$  における速度論的同位体効果は、基質の酸化還元電位によって、観測されなくなることがわかった。基質の酸化還元電位と錯体 **8** の酸化還元電位から電子移動のドライビングフォース ( $-\Delta G_{\text{et}}$ , eV) を算出し、分子内電子移動反応の Marcus 式を用いて解析を行った。その結果、 $-\Delta G_{\text{et}} > 0.5 \text{ eV}$  の領域では、電子移動の再配列エネルギーが  $\lambda = 1.31 \text{ eV}$ 、電子相関マトリックス要素  $V = 0.0011 \text{ cm}^{-1}$  と決定された。一方、 $-\Delta G_{\text{et}} < 0.5 \text{ eV}$  の領域では、ほとんど  $-\Delta G_{\text{et}}$  依存性が見られず、 $-\Delta G_{\text{et}} \sim 0.5 \text{ eV}$  を境に反応機構が変化することが明らかになった (図 5)。すなわち、電子移動のドライビングフォースが小さい基質は水素原子移動 (HAT) 機構で酸化され、ドライビングフォースが大きい基質は電子移動/プロトン移動 (ET/PT) 機構で進行することがわかった。

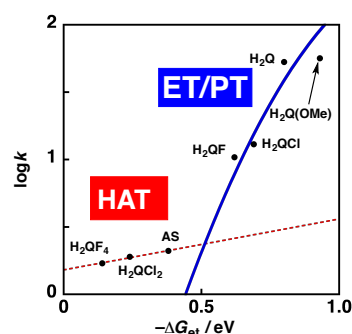


図 5. 反応速度定数の常用対数の電子移動のドライビングフォース依存性。

#### (5) 長寿命電荷分離状態を形成する Pd(II) ポルフィリン-フラビン 2 量体の合成とその光ダイナミクス

Pd(II) ポルフィリン錯体のメソ位にフェニル基を介してフラビンを導入した新規な donor-acceptor dyad (**9**) を合成した。Dyad **9** のキャラクタリゼーションは、各種分光学的測定、電気化学測定、元素分析、及び、X 線結晶構造解析によって行った。その結晶構造を図 6 に示す。

PhCN 中での電気化学測定の結果、Dyad **9** の第一酸化電位 ( $E_{\text{ox}}$ ) は  $+1.03 \text{ V}$  (vs SCE)、第一還元電位 ( $E_{\text{red}}$ ) が  $-0.77 \text{ V}$  であることが示された。また、吸収スペクトル及び発光スペクトル測定により、**9** の励起一重項及び励起三重項のエネルギー準位は、それぞれ、 $2.13 \text{ eV}$  及び  $1.62 \text{ eV}$  と決定された。

**9** のフラビン部位モデルである 10-*N*-decyl-isoalloxazine (DecFl) の PhCN 溶液に Sc(OTf)<sub>3</sub> (OTf<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) を添加すると、DecFl に逐次的に 2 段階で Sc<sup>3+</sup> イオンが結合

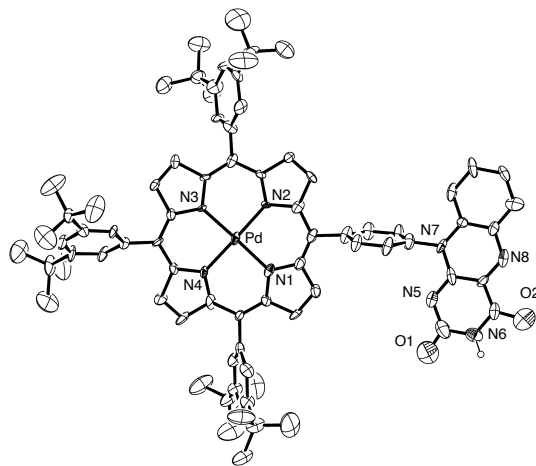


図 6. Pd(II) ポルフィリン-フラビンダイアド分子の結晶構造。

することがわかった。このことを踏まえて、**9** の PhCN 溶液に Sc(OTf)<sub>3</sub> を添加したところ、2 つの Sc<sup>3+</sup> イオンが結合した化学種 (**9-2Sc<sup>3+</sup>**) では、 $E_{\text{ox}}$  が  $+1.02 \text{ V}$  でほとんど変化しないのに対し、 $E_{\text{red}}$  は  $+0.21 \text{ V}$  まで高電位シフトしていた。**9-2Sc<sup>3+</sup>** の酸化還元電位の差から、**9-2Sc<sup>3+</sup>** の電荷分離状態のエネルギーは  $0.81 \text{ eV}$  と見積もられた。

PhCN 中での **9** の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、Pd(II)イオンの重原子効果による極めて早い項間交差( $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ )の後、Pd<sup>II</sup>-ポルフィリン部位の励起三重項が生成し、その減衰速度は  $1.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  であった。これに対し、Sc(OTf)<sub>3</sub> 存在下、PhCN 中で **9** の過渡吸収スペクトルを測定したところ、極めて長寿命の電荷分離状態(CS)が生成し、その寿命は  $0.11 \text{ s}$  ( $k_{\text{CS}} = 9.1 \text{ s}^{-1}$ ) であった。この **9** の CS 状態の ESR スペクトルを測定したところ、三重項特有のシグナルが観測され、そのシグナルからゼロ磁場分裂定数  $D$  を  $510 \text{ G}$  と決定し、不對電子間距離は  $3.8 \text{ \AA}$  と見積もられた。これは、図 6 の結晶構造から推定される距離と良い一致を示した。すなわち、**9-2Sc<sup>3+</sup>** は、 $0.11 \text{ s}$  の寿命を呈する三重項電荷分離状態を形成することが明らかになった。

#### (6) ドデカフェニルポルフィリン部位を有する Ru<sup>II</sup>terpy 錯体の合成

光受容部位及び電子受容部位として、ジプロトン化ドデカフェニルポルフィリン(H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup>)を有する 2 種類の Ru(II)-terpy 錯体(terpy = 2,2':6',2''-terpyridine)を合成した。まず、アミド結合を介して H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> と Ru<sup>II</sup>terpy を連結した錯体を合成した。

H<sub>2</sub>DPP 部位に Cu<sup>II</sup>イオンが結合した前駆体錯体 **10-Cu** を塩化メチレンに溶解させた後、濃塩酸を加え、室温で 30 分間攪拌を行った。反応後、アセトン/ヘキサンから再結晶を行うことで、**10-3Cl** を収率 54% で得た。生成物の MALDI-TOF-MS において、 $m/z = 1793.37$  に [**10-3Cl-3Cl**]<sup>+</sup> (calcd. for [C<sub>118</sub>H<sub>82</sub>N<sub>10</sub>OCIRu]<sup>+</sup>: 1793.55) のシグナルが観測されたことより、**10-3Cl** の生成を確認した。また、CD<sub>3</sub>CN 中で <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定したところ、 $\delta 10.62 \text{ ppm}$  にアミド結合の N-H のプロトンのシグナルが観測された。さらに H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位と Ru(II) 錯体部位のシグナルがそれぞれ観測されたことから、**10-3Cl** の生成を確認した。

**10-3Cl** の PhCN 中における吸収及び発光スペクトルを測定し、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位の励起一重項及び励起三重項のエネルギー準位を、それぞれ、 $1.66$  及び  $1.41 \text{ eV}$  と決定した。また、PhCN 中での **10-3Cl** に関する電気化学測定の結果、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+/+</sup> の電位が  $-0.44 \text{ V}$  (vs SCE)、Ru<sup>III</sup> の電位が  $+0.89 \text{ V}$  と決定された。この結果から、**10-3Cl** で形成される電子移動状態のエネルギー準位を  $1.33 \text{ eV}$  と決定した。

フェムト秒及びナノ秒過渡吸収スペクトル測定の結果から、**10-3Cl** の PhCN 中での光ダイナミクスを明らかにした。Ru<sup>II</sup> 中心から H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> への光誘起電子移動により生成する電子移動状態(H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup>-Ru<sup>III</sup>)の寿命は、 $7.1 \text{ ns}$  と決定された。

一方、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> と Ru<sup>II</sup>terpy を C-C 結合で直接連結した dyad 分子 **11-3Cl** を合成した。PhCN 中で、**11-3Cl** の吸収及び発光スペクトル測定を行い、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位の励起一重項及び励起三重項のエネルギー準位を、それぞれ、

$1.65$  及び  $1.41 \text{ eV}$  と決定した。また、PhCN 中での **11-3Cl** に関する電気化学測定を行い、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+/+</sup> の電位を  $-0.42 \text{ V}$  (vs SCE)、Ru<sup>III</sup> の電位を  $+0.79 \text{ V}$  と決定した。この結果より、**11-3Cl** で生成する電子移動状態のエネルギー準位を、 $1.21 \text{ eV}$  と決定した。

PhCN 中における **11-3Cl** のフェムト秒( $\lambda_{\text{ex}} = 390/500 \text{ nm}$ )及びナノ秒( $\lambda_{\text{ex}} = 520/500 \text{ nm}$ )過渡吸収スペクトル測定に基づく速度論的解析により、**11-3Cl** の光ダイナミクスを明らかにした。**11-3Cl** は、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位が光励起されて一重項励起状態となった後、Ru(II)錯体部位から一重項励起状態にある H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位への分子内電子移動が進行し、約  $10 \text{ ns}$  の比較的長寿命の電子移動状態を形成することが明らかとなった。また、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位の三重項励起状態は、電子移動と競争的に進行する、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> 部位の一重項励起状態からの項間交差と、Ru(II)錯体部位の MLCT 三重項励起状態からの分子内エネルギー移動によって生成し、 $22 \mu\text{s}$  の寿命で基底状態へと失活することが分かった。

#### (7) H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> と Ru<sup>II</sup>TPA 錯体との水素結合型超分子の形成と超分子内光誘起電子移動

研究成果(1)で言及した、Ru<sup>II</sup>TPA 錯体にピリジン窒素で配位した 4-ピリジンカルボン酸(4-PyCOOH)を水素結合部位として導入し、H<sub>2</sub>DPP との酸塩基反応により、水素結合型超分子 (H<sub>4</sub>DPP)<sub>2</sub>{[Ru<sup>II</sup>Cl(TPA)(4-PyCOO)]<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub> (**12**) を合成した。アセトン中において [Ru<sup>II</sup>Cl(TPA)(4-PyCOO)]ClO<sub>4</sub> (Ru-py-COOH<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)) を酸として用いた場合の H<sub>2</sub>DPP のプロトン化挙動を検討した。acetone-*d*<sub>6</sub> 中において、H<sub>2</sub>DPP に対して Ru-py-COOH<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) を添加し、<sup>1</sup>H NMR 滴定を行った結果、Ru-py-COOH<sup>+</sup> の共役塩基である Ru-py-COO 由来の <sup>1</sup>H NMR シグナルは、ポルフィリン環の環電流効果による遮蔽効果のため、全体的に高磁場シフトし、Ru-py-COO が H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> とポルフィリン環の上下方向で水素結合型超分子を形成していることが示唆された。また、Job's plot による解析を行ったところ、[H<sub>2</sub>DPP]: [Ru-py-COOH<sup>+</sup>] = 1:2 で極大に達し、H<sub>2</sub>DPP と Ru-py-COOH<sup>+</sup> が 1:2 の比で会合していることが支持された。そして、吸収スペクトル変化における  $738 \text{ nm}$  の吸光度変化より、平衡式に基づいて会合定数を求めると、 $K = 1.6 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$  と決定した。

アセトン中で、吸収及び発光スペクトル測定、電気化学測定を行い、H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> の一重項励起状態のエネルギー準位を  $1.66 \text{ eV}$ 、1:2 超分子 **12** の電子移動状態のエネルギー準位を  $1.09 \text{ eV}$  と決定した。

さらに、アセトン中での **12** のフェムト秒過渡吸収スペクトル測定( $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ )を行い、その光ダイナミクスを明らかにした。水素結合型超分子 **12** における電子移動状態の寿命は、 $172 \text{ ps}$  であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 29 件)

1. “Redox Non-Innocent Behavior of Tris(2-Pyridylmethyl)amine Bound to a Lewis Acidic Rh(III) Ion Induced by C-H Deprotonation”, H. Kotani, T. Sugiyama, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, **T. Kojima**, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(35), 11222-11225 (2015), DOI: 10.1021/jacs.5b06237, (査読有)
2. “Formation and Characterization of a Reactive Chromium(V)-Oxo Complex: A Mechanistic Insight into Hydrogen-Atom Transfer Reactions”, H. Kotani, S. Kaida, T. Ishizuka, M. Sakaguchi, T. Ogura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, **T. Kojima**, *Chem. Sci.*, **6**(2), 945-955 (2015), DOI: 10.1039/C4SC02285H, (査読有)
3. “Reactivity of a Ru(III)-hydroxo complex in substrate oxidations in water”, S. Ohzu, T. Ishizuka, H. Kotani, **T. Kojima**, *Chem. Commun.*, **50**(95), 15018-15021 (2014), DOI: 10.1039/C4CC07488B, (査読有)
4. “Binding of Scandium Ions to Metalloporphyrin-Flavin Complexes for Long-Lived Charge Separation”, **T. Kojima**, R. Kobayashi, T. Ishizuka, S. Yamakawa, H. Kotani, T. Nakanishi, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, and S. Fukuzumi, *Chem.-Eur. J.* **20**(47), 15518-15532 (2014). DOI: 10.1002/chem.201403960, (査読有)
5. “Hydrogen atom abstraction reactions independent of C-H bond dissociation energies of organic substrates in water: Significance of oxidant-substrate adduct formation”, T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, **T. Kojima**, *Chem. Sci.* **5**(4), 1429-1436 (2014), DOI: 10.1039/C3SC53002G, (査読有)
6. “Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds in Water by Using Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes as Catalysts with High Efficiency and Selectivity”, S. Ohzu, T. Ishizuka, Y. Hirai, S. Fukuzumi, **T. Kojima**, *Chem.-Eur. J.* **19**(5), 1563-1567 (2013), DOI: 10.1002/chem.201203430, (査読有)
7. “Mechanistic insights into catalytic oxidations of organic compounds by ruthenium(IV)-oxo complexes with pyridylamine ligands”, S. Ohzu, T. Ishizuka, Y. Hirai, H. Jiang, M. Sakaguchi, T. Ogura, S. Fukuzumi, and **T. Kojima**, *Chem. Sci.* **3**(12), 3421-3431 (2012), DOI: 10.1039/C2SC21195E, (査読有)

[学会発表] (計 143 件)

1. (Invited) “Mechanistic Insight into Oxidation Reactions of Organic Substrates by Metal-Oxo and -Hydroxo Complexes: Switching the Reaction Mechanism”, T. Kojima, IUPAC-2015, (45th World Chemistry Congress), BEXCO, Busan, Korea; 2015.8.11 (2015.8.9-8.14)

2. (Invited) “Mechanistic Insight into Oxidations of Organic Substrates by Ruthenium(IV)-Oxo Complexes in Aqueous Media”, Takahiko Kojima, 41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Suntec, Singapore, 2014.7.22(2014.7.21-25)
3. (Invited) “Reactivity of Ruthenium(IV)-Oxo Complexes: Mechanistic Insights into Oxidation Reactions of Organic Substrates and Application to Photocatalytic Oxidations”, Takahiko Kojima, ICBC 16, The Alpexpo center of Grenoble (France, Grenoble); 2013.7.24
4. (Invited) “Metal-Assisted Formation of an Extremely Long-Lived Charge-Separated State in a Porphyrin-Flavin Dyad”, T. Kojima, 223<sup>rd</sup>. ECS Meeting, The Sheraton Centre Toronto Hotel (Canada, Toronto); 2013.5.14
5. (Invited) “Reactivity of Ruthenium(IV)-Oxo Complexes”, Takahiko Kojima, The 6th Asian Inorganic Chemistry Conference, Hong Kong, China; 2012.11.6 (2012.11.5-11.8)
6. (Invited) “Molecular and Supramolecular Architectures Based on Saddle-Distorted Porphyrins and their Functionalities”, Takahiko Kojima, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, Mercure Hotel Brisbane, Brisbane, Australia; 2012.10.23 (2012.10.22-10.25)

[図書] (計 2 件)

1. “Nanostructures and Electron-Transfer Functions of Nonplanar Porphyrins” S. Fukuzumi, **T. Kojima**, *Organic Nanomaterials*, T. Torres and G. Bottari, Eds.; John Wiley & Sons: New Jersey, USA, 2013: pp131-147. (査読有)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Site/Home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島隆彦 (KOJIMA, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

(3) 連携研究者

石塚智也 (ISHIZUKA, Tomoya)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20435522

小谷弘明 (KOTANI, Hiroaki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10610743

福住俊一 (FUKUZUMI, Shunichi)

名城大学・理工学部・特任教授

研究者番号：40144430