

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	棚橋 祐樹
学位	博士 (工学)
学位記番号	新大院博 (工) 第 508 号
学位授与の日付	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
博士論文名	近接したヒドロキソ配位子を有する二核ルテニウム錯体の分子内カップリング O-O 結合形成に関する研究
論文審査委員	主査 教授・八木 政行 副査 教授・山内 健 副査 教授・金子 隆司

博士論文の要旨

エネルギー・環境問題を背景に、クリーンで安全なエネルギー供給システムの開発が望まれている。将来有望なエネルギー供給システムの一つとして、太陽光から化学燃料を生成する「人工光合成」に大きな関心が寄せられている。人工光合成の構築には、水の酸化反応を効果的に進行させる触媒が必要であるが、このような触媒の報告例が極めて少ないのが本分野の研究の足かせとなっており、有効な水の酸化触媒の開発が重要である。近年では、高い水の酸化触媒活性を示すルテニウムアコ錯体に高い関心が寄せられている。本博士論文では、以下に示すような、二核ルテニウムアコ錯体の合成および触媒反応に関する研究成果をまとめた。

(1) 酸化チタン電極に担持した二核ルテニウム錯体による O-O 結合形成

ルテニウム錯体は高い水の酸化触媒活性を示すことから盛んに研究されている。当研究室では、アンチリジン骨格キレート配位子 L を有する二核ルテニウム錯体 (*proximal,proximal*-[Ru₂(tpy)₂L(OH)(OH₂)]³⁺ (**Ru^{II}₂(OH)(OH₂)**, tpy = 2,2',6',2''-terpyridine and L = 5-phenyl-2,8-bis(2-pyridyl)-1,9,10-anthyridine) を合成した。(*Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 7627-7635) この錯体は隣接する OH₂ と OH 配位子に由来するオキソ間の分子内カップリング O-O 結合形成を介して酸素発生することを報告している。分子内カップリング O-O 結合形成機構をもつ電極触媒による水の酸化の成功例はわずかしかない。本研究では電極表面における水の酸化のメカニズムの重要な洞察を与えることを目的とした。tpy 配位子に 4-carboxyphenyl リンカー部位を導入した新規二核ルテニウム錯体 [Ru₂(cptpy)₂L(OH)(OH₂)]³⁺ (Hcptpy = 4-carboxyphenyl-tpy) を合成し、リンカーを介してナノポーラス酸化チタン (TiO₂) 電極に化学的に吸着させた。pH 7.0, 1.6 V vs. SCE で 5.1 mA cm⁻² と高い触媒活性を有していることを見出した。(Figure 1) 一般的なルテニウム錯体が Ru^V=O が活性種であるのに対して、本錯体は活性な Ru^{IV}₂(O)(OH) が電極表面でオキソの分子内カップリングにより O-O 結合形成をする反応機構を提案した。

(2) ヒドロキソ配位子のプロトン解離に誘起された分子内カップリング O-O 結合形成

分子内カップリング O-O 結合形成機構では 2 つの金属オキシラジカル $M^{(n-1)+}\cdot$ ($M^{n+}=O$) のカップリングによりパーオキシ中間体 $M^{(n-1)+}\text{-OO-}M^{(n-1)+}$ を生成する。この機構では高い酸化状態の $M^{n+}=O$ (e.g. $\text{Ru}^{4+ \text{ or } 5+}=O$) は必ずしも必要ないにもかかわらず低い酸化状態での $M^{n+}=O$ (e.g. $\text{Ru}^{2+ \text{ or } 3+}$) でのカップリング O-O 結合形成は実証されていない。本研究では $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ の近接した OH_2 と OH 配位子をもつユニークな Ru_2 核に焦点を当て、分子内カップリング O-O 結合形成に対する機構的な洞察を得るため、酸化剤 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)$ の水溶液中での化学的酸化を調査した。中性条件では 2 電子酸化種 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ が生成し、pH 滴定における $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ の $^1\text{H NMR}$ および共鳴ラマンスペクトル変化より、酸解離定数 $\text{p}K_a=9.7$ でハイドロパーオキシ架橋構造を有する $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ が生成することを明らかにした。(Scheme 1) 2 つの $\text{Ru}^{3+}\text{-OH}$ による分子内カップリングを介した O-O 結合形成はコア内の 1 つのプロトンの解離によって誘導され、これは Ru^{3+} 中心の低酸化状態での O-O 結合形成が観察された世界初の例である。

審査結果の要旨

新規な多核ルテニウム錯体が合成された。錯体の合成およびキャラクタリゼーションが種々の分析データに基づいて的確にまとめられている。これらの錯体の配位子交換反応、O-O 結合反応、および水の酸化触媒反応が種々の分光手法を用いて追跡され、計算科学的手法を用いて適切に考察されている。特に、計算科学的手法を用いて O-O 結合反応機構を論理的にまとめている点は、これまで殆ど報告例のない、低酸化状態での分子内カップリングによる O-O を見出しただけでなく、その反応機構の理解に関する研究は多くの興味深い知見を含んでいる。高く評価できる。不均一系における多核ルテニウム錯体による酸素発生の理解と反応性の研究では、合成化学的手法、各種分光分析法、および計算化学的手法を用いて論理的に説明されている。以上のように、本論文は新規かつ重要な工学的研究成果を多く含むことが認められ、豊富な実験データに基づいて研究成果が的確にまとめられている。よって、本論文は博士(工学)の論文として十分値するものと認定した。