



配位子は名バイプレイヤー

立教大学 和田 亨

錯体化学では、配位子で錯体の構造や酸化還元電位、反応性を制御することが常道であり、醍醐味でもあります。人工光合成研究において重要な水の酸化反応や二酸化炭素還元反応を触媒する金属錯体では、反応の主役は中心金属ですが、配位子は名バイプレイヤーとして主役を支えています。反応基質である水や二酸化炭素は金属に結合し、金属が電子を奪ったり、与えたりします。電子供与性の配位子は金属中心の電子密度を高め酸化還元電位を負側へシフトさせ、電子求引性の配位子は金属中心の電子密度を減少させて、酸化還元電位を正側にシフトさせます。しかし人工光合成に関連する研究では、よく見ると配位子が主役級の活躍をしている舞台（触媒反応）があります。

代表的な例としては、ポリピリジル配位子を有するルテニウム錯体やレニウム錯体を触媒とする二酸化炭素還元反応です¹。有名な $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ (図 1) は電気化学的に二酸化炭素を還元し、一酸化炭素とギ酸を生成します。Ru は強配位子場になりやすい金属なので、単核で Ru^{I} になることは希です。 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ は還元されると bpy の π^* 軌道に電子を貯蔵し、CO を解離します。空き配位座に CO_2 が結合し、

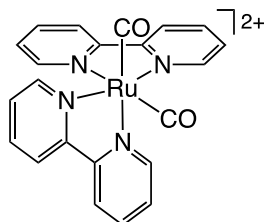
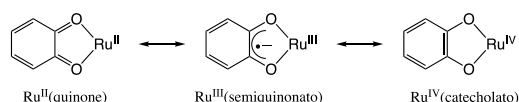


図 1. $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$

bpy から電子を受け取り、形式的に $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO}_2^2-)$ を生成します。 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO}_2^2-)$ のプロトン化を経て CO あるいはギ酸が生成すると考えられています。他の反応機構も提案

されていますが、いずれの場合も配位子である bpy の還元が反応の鍵となっています。bpy の π^* 軌道は、Ru の d_{π} 軌道とともに分子軌道を形成しています。そのため $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ が二電子を二つの bpy の π^* 軌道に受け取ると、Ru の最外殻は 20 電子の寄与が強くなるため、CO を解離します。次の CO_2 が結合するために配位座を空けるという点では都合が良いのですが、4 電子還元によるホルムアルデヒド生成、6 電子還元によるメタノール生成が出来ない原因にもなっています。

配位子の軌道と金属の軌道のエネルギー準位が近接してくると、金属と配位子のどちらに電子が存在しているか判別できなくなります。このような錯体はノンイノセント (Non-innocent) 錯体と呼ばれ、無邪気 (Innocent) ではないと言われるだけあって配位子はいたずら者です²。キノン配位子上の置換基はドラスティックに金属の電子状態を変化させ、電子供与性基が結合していると Ru^{II} (キノン) に近く、電子求引性基が結合していると Ru^{III} (セミキノン)、さらには Ru^{IV} (カテコール) に近い電子状態となります



スキーム 1. ジオキノレン Ru 錯体の電荷分散状態

(スキーム 1)。o-キノン配位子 (3,5- $t\text{Bu}_2\text{Q}$) が結合した $\text{Ru}(\text{OH}_2)$ 錯体 $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{Q})(\text{trpy})]^{2+}$ は、アクア配位子のプロトン解離にしたがって Ru の酸化状態を変化します³。この酸化還元特性を利用した二核ルテニウム錯体 $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(3,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{Q})_2(\text{btptyan})]^{2+}$ は分子内で O-O 結合を形成する I2M 機構で、水の酸化を効率よく触媒します (図 2)⁴。

古くから高い触媒活性を示すことで知られているポルフィリン錯体もノンイノセント錯体と呼ぶことができるでしょう。金属の種類にもよりますが、CV を測定しても酸化還元波の帰属が出来ないことがしばしばあります。Robert らがポルフィリン鉄錯体を

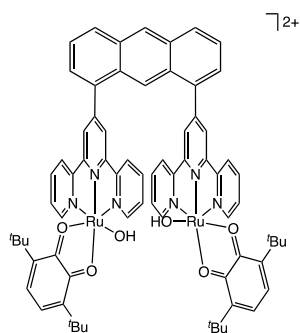


図 2. $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(3,5\text{-tBu}_2\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$

触媒として光化学的に二酸化炭素を還元し、メタンを生成したことは有名です^{5,6}。「なぜメタンが生成するのか」はまだ解明されていませんが、還元力の強いイリジウム錯体を光増感剤として用いていることから、鉄ポルフィリンの還元電位よりも負側の電位をかけて、金属と配位子の両方が酸化還元中心として多電子を貯蔵していることが、鍵になっているように思います。近頃、我々のグループではポルフィリンの環拡張類縁体である N-混乱ヘキサフィリン (DNCH) を配位子とする二核コバルト錯体 $\text{Co}_2(\text{DNCH})$ が、光化学的な水の酸化反応に対して高い触媒活性を示すことを報告しました(図 3)⁷。 $\text{Co}_2(\text{DNCH})$ の CV は、開回路電位から正側に四段階の酸化還元波を示しますが、その帰属は困難です。DNCH が非常に広い π 共役系を有しており、Co の d 軌道と混合して分子軌道を形成しています。この分子軌道が反応性に大きく影響していると考えており、現在、反応機構の解明を行っています。

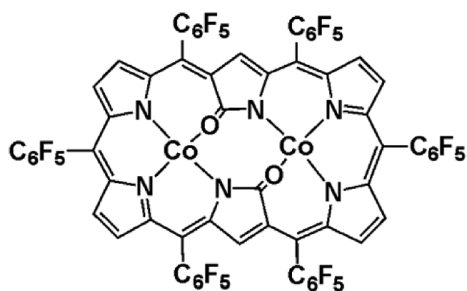


図 3. $\text{Co}_2(\text{DNCH})$

配位子が酸化還元中心だけでなく、反応点として機能する触媒も報告されています。PNP ピンサー型配位子を有する錯体がアルコール類からの水素発生を触媒することが報告されています⁸⁻¹⁰。これらの反応では、PNP ピンサー型配位子の芳香族化/脱芳香族化反応を活用してアルコールを酸化し、水素を発生します。配位子は金属と協奏的に作用して、反応中心として機能します。こ

うなってくると脇役どころか主役級の活躍です。最近のテレビドラマでは、これまで渋い脇役を演じてこられた役者さんが、主役を演じられることが多くなっているようです。まるで、現在の錯体化学や有機金属化学の潮流のようです。

新しい分子触媒を開発することは、即ち新しい配位子を合成するか、新しい金属と配位子の組み合わせを作り出すことです。周期表の中で触媒に利用出来る金属イオンの種類は限られていますが、有機合成の能力さえあれば配位子の種類は無限です。配位子は単なる脇役ではなく、ときには主役(金属)を喰う輝きを見せます。これからも主役(金属)と脇役(配位子)の掛け合いの妙(相互作用、協奏作用)を楽しみながら、人工光合成研究に進展に微力ながら尽力して参ります。

【参考文献】

- 1 Y. Kuramochi, O. Ishitani, H. Ishida, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 333-356.
- 2 T. Wada, M. Yamanaka, T. Fujihara, Y. Miyazato, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8887-8894.
- 3 K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6729-6739.
- 4 T. Wada, K. Tanaka, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Molecular Water Oxidation Catalysis* **2014**, 77-111.
- 5 H. Rao, J. Bonin, M. Robert, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 13834-13839.
- 6 H. Rao, L. C. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, *Nature*, **2017**, 548, 74-77.
- 7 T. Nakazono, T. Wada, *Inorg. Chem.* **2020**, 60, 1284-1288.
- 8 Y. Q. Zou, N. von Wolff, M. Rauch, M. Feller, Q. Q. Zhou, A. Anaby, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, L. Avram, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4715-4722.
- 9 M. Rauch, S. Kar, A. Kumar, L. Avram, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14513-14521.
- 10 J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12236-73.