

研究課題名2017年度：遷移金属の酸化還元を利用した人工光合成
2018年度：人工光合成を目指した低分子量モデル錯体の構造とその反応性
研究代表者：藤澤 清史 (茨城大学 理学部)

生体内での酸素活性化機構や二酸化炭素固定化機構の解明には、合目的に単純化した低分子モデル錯体を用いた研究がある。本研究では、かさ高いトリス(ピラゾリル)ボレート配位子(図1)を用いて、① 光合成の明反応のOECを模倣した多核マンガククラスターによる酸素発生機構の解明、② 光合成の暗反応を模倣した二酸化炭素の固定により有用な有機物質への変換触媒の開発を行い、二つを組み合わせ人工合成系を低分子モデル錯体により達成することを最終目的としている。

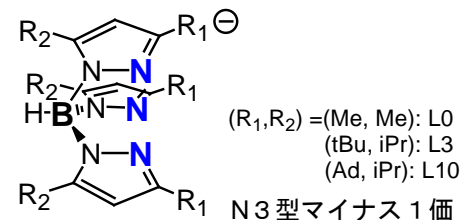


図1 本研究で用いた含窒素配位子

① まず、かさ高い置換基(tBu基)を金属側に入れて、単核の錯体を選択的に好むよう分子設計した配位子L3を用いて合成した、マンガン(II)ヒドロキサイド錯体[Mn(L3)(OH)]に、氷浴中3当量の過酸化水素を導入、その錯体の構造解析を行った。単核の5配位マンガン(III)パーオキシド錯体としては初めての構造決定例である。しかし、酸素分子が激しくディスオーダーしており、詳細な構造の比較は困難であった。次にさらにかさ高いアダマンチル基を金属側に入れた配位子L10を用いて、マンガン(III)パーオキシド錯体の構造決定を行った(図2)。かさ高くしてディスオーダーを抑えようとしてが、正確な結合距離は決定できなかった。この錯体のO-O伸縮振動は913 cm⁻¹に見られた。この錯体は、微量の水分が存在すると自己分解を起こし、酸素-酸素結合がホモリティックに開裂し、アダマンチル基の第2級炭素が水酸化し配位したマンガン(III)錯体が得られた(図3)。今後は、この2つのマンガン(III)パーオキシド錯体の反応性を明らかにするとともに、ルイス酸との反応による酸素ガス発生の有無、外部基質の酸化反応性について詳細に検討を行う。さらに、図4で構造決定した鉄(III)錯体と二酸化炭素固定化反応を検討する。

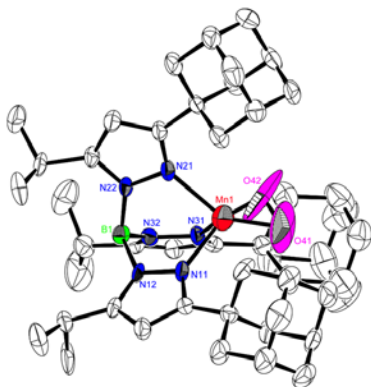


図2 [Mn(L10)(O₂)]錯体の構造

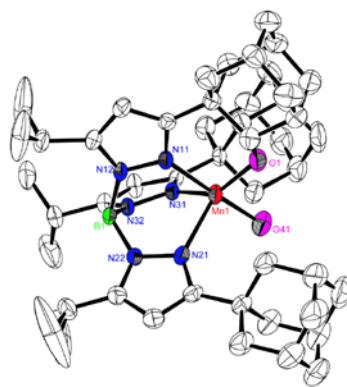


図3 水酸化錯体の構造

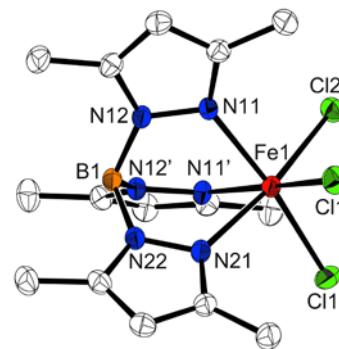


図4 (Et₄N)[L0Fe^{III}Cl₃] のアニオン部の構造