

目次

第一章	緒言	1
第一節	背景	1
第一項	人類のエネルギー事情	1
第二項	化学エネルギーとしての水素	1
第三項	自然界における光水素発生反応	2
第四項	水の分解反応における熱力学的要請	4
第五項	半導体光触媒による水の完全分解	5
第六項	光触媒系による水からの水素発生反応	6
第七項	犠牲電子供与体 (SED)	7
第八項	光増感剤 (PS)	8
第九項	水の還元触媒 (WRC)	9
第一〇項	水の還元触媒 (WRC) としてのノンイノセント型錯体	12
第二節	先行研究	15
第三節	目的	18
第四節	試薬および溶媒	20
第五節	測定装置	20
第六節	参考文献	21
第二章	ピリジル基を有するシッフ塩基ニッケル(II)錯体の合成と性質	26
第一節	実験項	26
第一項	配位子の合成	26
1.	2-(Pyridin-2-yl)benzothiazoline (PyBtH₂)	26
2.	5-Chloro-2-(pyridin-2-yl)benzothiazoline (PyClBtH₂)	27
3.	2-(Pyridin-2-yl)-5-(trifluoromethyl)benzothiazoline (PyCF₃BtH₂)	28
4.	2-Methylthio- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethylene)aniline (MTPA)	29
5.	1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethane (BAPTE)	30
6.	1,2-Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane (BPAPTE)	31
第二項	錯体の合成	32
1.	Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pybt)₂])	32
2.	Bis[4-chloro-2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pyClbt)₂])	33
3.	Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)-4-(trifluoromethyl)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pyCF₃bt)₂])	34
4.	Bis[2-methylthio- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethylene)aniline]nickel(II) Diperchlorate ([Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂)	35
5.	{1,2-Bis[2-(pyridine-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane}nickel(II) Diperchlorate ([Ni(bpapte)](ClO₄)₂)	36
第二節	結果と考察	37
第一項	配位子の合成	37

1.	2-(Pyridin-2-yl)benzothiazoline (PyBtH₂).....	37
2.	5-Chloro-2-(pyridin-2-yl)benzothiazoline (PyClBtH₂)	37
3.	2-(Pyridin-2-yl)-5-(trifluoromethyl)benzothiazoline (PyCF₃BtH₂)	37
4.	2-Methylthio- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethylene)aniline (MTPA)	37
5.	1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethane (BAPTE).....	38
6.	1,2-Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane (BPAPTE)	38
第二項	錯体の合成	39
1.	Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pybt)₂])	39
2.	Bis[4-chloro-2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pyClbt)₂])	41
3.	Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)-4-(trifluoromethyl)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pyCF₃bt)₂])	43
4.	Bis[2-methylthio- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethylene)aniline]nickel(II) Dipерchlorate ([Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂).....	45
5.	{1,2-Bis[2-(pyridine-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane}nickel(II) Dipерchlorate ([Ni(bpapte)](ClO₄)₂)	47
第三項	錯体の構造	49
第四項	錯体の分光学的性質.....	51
第五項	錯体の電気化学的性質	52
第六項	ノンイノセント型錯体への変換	56
第三節	結論.....	57
第四節	参考文献.....	58
第三章	可視光による水からの水素発生反応	60
第一節	緒言	60
第二節	実験項.....	61
第一項	光水素発生反応.....	61
第二項	光増感剤の発光消光実験	62
第三節	結果と考察.....	63
第一項	光水素発生系の最適化	63
第二項	光水素発生反応.....	67
第三項	犠牲電子供与体(SED)の効果.....	70
第四項	光水素発生系の耐久性	75
第五項	光増感剤(PS)の効果	78
第四節	結論.....	82
第五節	参考文献.....	83
第四章	[Ni(pybt)₂]類の化学的還元および還元生成物の構造と性質	85
第一節	緒言	85
第二節	実験項.....	86
第一項	[Ni(pybt)₂]類の化学的還元	86

1. [Ni(pybt) ₂]	86
2. [Ni(pyClbt) ₂]	88
3. [Ni(pyCF ₃ bt) ₂].....	90
第二項 [Ni(dpydbt)] ⁻ の化学的再酸化.....	91
1. 吸収スペクトル測定用試料の調製.....	91
2. ¹ H NMR スペクトル測定用試料の調製.....	91
第三節 結果と考察.....	92
第一項 [Ni(pybt) ₂]類の化学的還元および還元生成物の構造と性質	92
1. [Ni(pybt) ₂]	92
2. [Ni(pyClbt) ₂]	94
3. [Ni(pyCF ₃ bt) ₂].....	96
第二項 [Ni(dpydbt)] ⁻ 類の電子状態	97
第三項 [Ni(dpydbt)] ⁻ 類の電気化学的性質.....	102
第四項 [Ni(dpydbt)] ⁻ の化学的再酸化.....	107
第四節 結論.....	110
第五節 参考文献.....	111
第五章 [Ni(pybt)₂]類の水素生成触媒反応機構	112
第一節 緒言.....	112
第二節 実験項.....	112
第一項 サイクリックボルタンメトリー(CV)におけるプロトン還元	112
第二項 光水素発生反応.....	112
第三節 結果と考察.....	113
第一項 [Ni(pybt) ₂]類および[Ni(dpydbt)] ⁻ 類のに対するプロトン付加	113
第二項 サイクリックボルタンメトリー(CV)におけるプロトン還元	116
第三項 [Ni(dpydbt)] ⁻ 類を WRC とした光水素発生反応	127
第四項 プロトン存在下での[Ni(dpydbt)] ⁻ 類の還元と水素生成触媒反応機構	130
第四節 結論.....	135
第五節 参考文献.....	136
第六章 総括	137
研究業績	142
謝辞	144

第一章 緒言

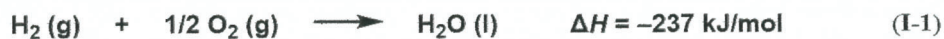
第一節 背景

第一項 人類のエネルギー事情

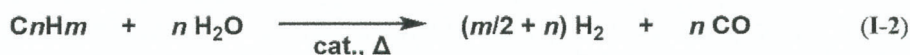
現在、人類が使用するエネルギーは、 1.3×10^{13} W に達するとされており¹、そのエネルギーの約 85% が化石燃料によって賄われている²。化石燃料は、現代における有用なエネルギー源であるが、太古の地球に降り注いだ太陽光エネルギーの一部が、光合成によって水と二酸化炭素と共に固定化されたものであるため、その使用には必然的に二酸化炭素の排出を伴う。現在までの半世紀で、化石燃料の使用による二酸化炭素の排出量は増加しており、さらに今後、半世紀では、大気中の二酸化炭素濃度が 90–170 ppm 増加するとの予想もある³⁻⁵。また、化石燃料は有限な地下資源であり、その中でも石油や天然ガスは多くの化学製品の原料でもあるため、大量消費による枯渇は回避しなければならない。それらの観点から、近年では、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの利用に注目が集まっている。特に、太陽光のエネルギーの内、 10^{15} W は人類が利用可能であり、数字の上では全人類のエネルギー需要を十分に賄うことができるとの試算もされている¹。しかしながら、その莫大なエネルギーも 1 m^2 当たりでは 1000 W と小さい上に、地理的分布も一様ではなく、さらには、時間帯や天候の影響を大きく受けることから、安定供給が難しいといった側面がある。例えば、電気エネルギーとして利用する場合、既存の電力インフラの要である火力発電を太陽光発電に直接置き換えることは、需要と供給の間に大きな不均衡が生じることによる全系崩壊を引き起こしてしまう可能性を増大させるため⁶、現実的とは言えない。したがって、太陽光エネルギーが抱える課題を解決して利用するためには、貯蔵が可能な化学エネルギーに一度変換することが望ましいと言える。

第二項 化学エネルギーとしての水素

水素 (H_2) は、その燃焼反応によって、 237 kJ/mol のエネルギーを取り出すことが可能であり、さらに、その生成物は水 (H_2O) のみであること(式 I-1) からカーボンフリーなエネルギー源であると言える。



現在、水素は工業的に大量生産されているが、その大部分は、石油精製およびアンモニア合成への利用が目的であり⁷、現行の工業的な製造法は、1960 年代に ICI 社やトプソー社によって開発された天然ガスおよびナフサの水蒸気改質法が主流である。水蒸気改質法は、金属触媒存在下、高温で天然ガスやナフサを水と反応させて水素と一酸化炭素 (CO) にする水蒸気改質(式 I-2)、および、生成した一酸化炭素を再び水と反応させて二酸化炭素 (CO_2) に変換すると共にさらに水素を得る水性ガスシフト反応(式 I-3)からなっている。



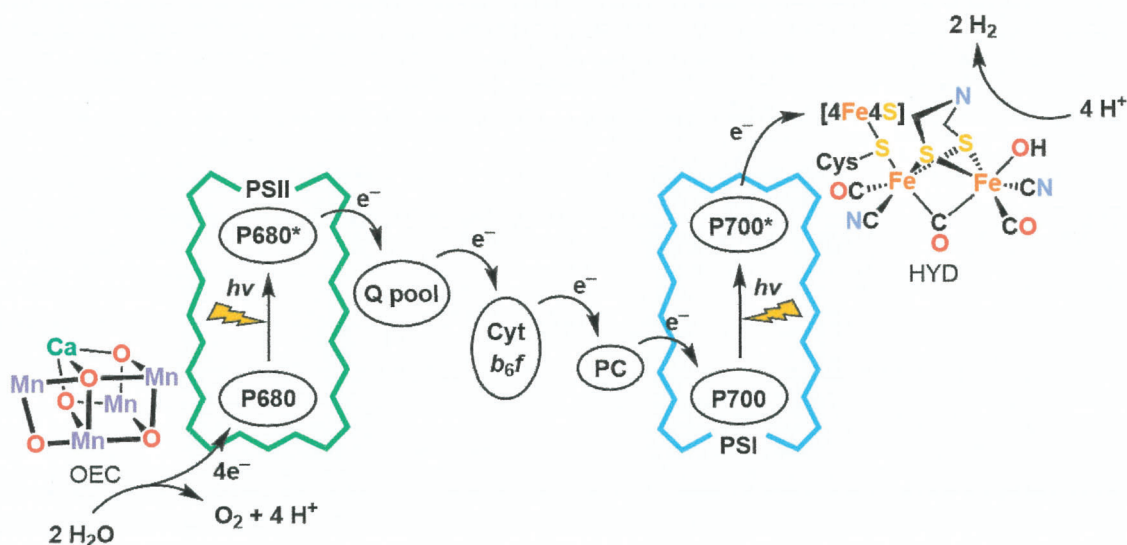
この水蒸気改質法による水素の製造では、その原料が化石資源の天然ガスであり、仮に、炭素原子に対する水素原子の比率が最も大きいメタンを用いたとしても、得られる水素に対して 1/4 当量の二酸化炭素も副生成物として生成する。また、水蒸気改質(式 I-2)は大きな吸熱反応であるため、製造には多くのエネルギーも必要となる。それ故に、水素を化石燃料の代替エネルギー源として利用するためには、反応に要するエネルギーも含めて化石資源に依存しない新たな水素の製造法が不可欠となる。その方法のひとつとして、地球に照射される太陽光の膨大なエネルギーを用いて、地球に豊富に存在する水から水素を製造する、ある種の人工光合成が挙げられ、その確立に期待が寄せられている。

第三項 自然界における光水素発生反応

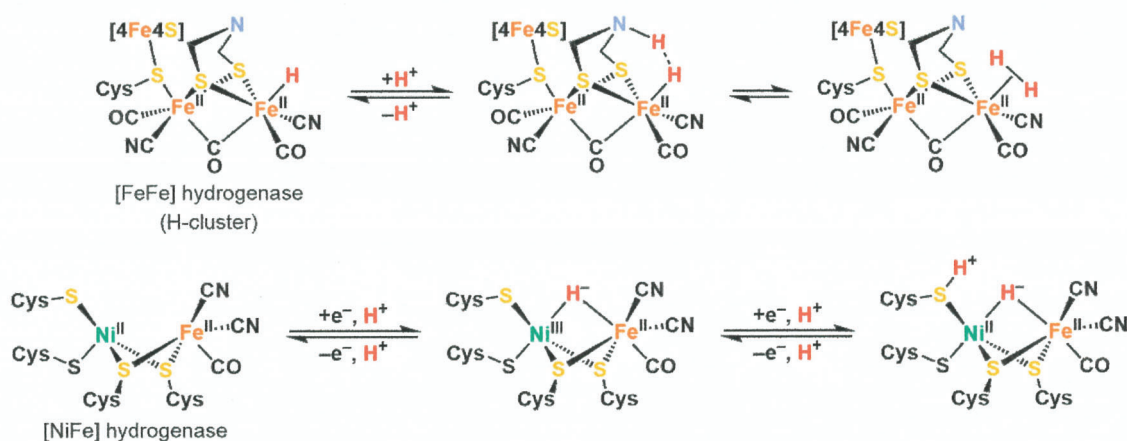
自然界においては、一定の条件下で可視光によって水素を発生させる微生物(*Chlamydomonas reinhardtii* など)が存在する。その水素生成までの過程には、二段階の光過程が含まれており、まず、光化学系 II (PSII) で光エネルギーを駆動力とし、 $CaMn_4O_5$ クラスタを活性中心とする酸素発生複合体(Oxygen-evolving complex, OEC)によって水からの電子の引き抜きが起こる。続いて、引き抜かれた電子は、キノンプール(Q pool)、シトクロム b_6f (Cyt b_6f)、プラストシアニン(PC)等を経て光化学系 I (PSI) へと高速で伝達される。その後、光化学系 I では、再び光エネルギーを利用して電子をフェレドキシンへと移動させることにより、還元型フェレドキシンが生成する。本来であれば、この還元型フェレドキシンの電子、プロトンおよび $NADP^+$ (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) から、フェレドキシン- $NADP^+$ 還元酵素の働きによって $NADPH$ (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate) が合成され、二酸化炭素固定に利用されるが、嫌気性条件下などの理由で二酸化炭素固定を行うことができない場合、 $NADPH$ の合成が止まり、結果として余剰となった電子を捨てるために⁸、還元型フェレドキシンの電子はヒドロゲナーゼ(HYD)によってプロトンの還元に使われ、水素が生成する(Scheme I-1)。

生体内において可逆的な水素生成反応を司る酵素であるヒドロゲナーゼは、1995 年に初めてその活性中心の構造が明らかとなった⁹。Scheme I-2 に示すように、 $[NiFe]$ ヒドロゲナーゼの活性中心は、ニッケルと鉄が 2 つのシステイン残基の硫黄原子で架橋された二核構造の錯体であるのに対し、 $[FeFe]$ ヒドロゲナーゼでは、2 つの鉄が 2 つのチオラト硫黄原子によって架橋された二核錯体であり、一方の鉄には、システイン残基の硫黄を介してフェレドキシンの $[4Fe4S]$ クラスタが結合している。

Scheme I-1. Electron Transfer in Photosystem and Molecular Hydrogen Evolution



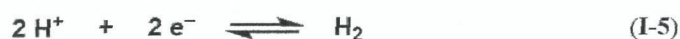
Scheme I-2. Proton Relay in Active Center of Hydrogenase



とりわけ、[FeFe]ヒドロゲナーゼは、水素生成反応において、鉄の近傍に位置したチオラト架橋上の窒素原子がプロトン伝達部位として機能することで(Scheme I-2)^{10a}、その活性中心は非貴金属の錯体でありながら、高速で反応を触媒できるとされており、1秒当たりの触媒回転数は21000回転にも達することが知られている¹¹。一方、[NiFe]ヒドロゲナーゼには、そのような働きをする窒素原子はないものの、活性中心であるニッケルに結合したシステイン残基の硫黄がプロトン受容部位として機能することが明らかとなっており^{10b}、[FeFe]ヒドロゲナーゼよりは幾分低いが、1秒当たり700回転の触媒活性を示す^{11b}。また、これらの活性中心に存在するプロトン受容部位は、プロトン共役電子移動(PCET)¹²にも寄与しており、それによって、ヒドロゲナーゼは、水素生成反応の過程において、中心金属が低酸化状態となるために比較的高い過電圧を必要とする中間体の形成を避けることができると考えられており、過電圧をほとんど必要とせず、高速で反応を触媒できると言われている¹¹。

第四項 水の分解反応における熱力学的要請

水(H₂O)を水素(H₂)と酸素(O₂)に分解する、所謂、水の完全分解(式 I-4)は、水素生成反応である水の還元反応(式 I-5)および酸素生成反応である水の酸化反応(式 I-6)の2つの素反応から成っている。



一方、酸化還元平衡反応(式 I-7)における酸化還元電位 E は、式 I-7 の係数 x , y と n および標準酸化還元電位 E° , 気体定数 R , 絶対温度 T , ファラデー定数 F , Red と Ox の活量 a_{Red} と a_{Ox} を用いた Nernst の式(式 I-8)により記述される。



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^y}{a_{\text{Ox}}^x} \quad (\text{I-8})$$

この Nernst の式(式 I-8)より、水の還元電位は、 $T=298 \text{ K}$, 水素分圧を 1 atm ($a_{\text{Red}}=1$) とすると、水の還元反応における標準酸化還元電位は 0 V vs. NHE であり、 $-\log_{10}[\text{H}^+]=\text{pH}$ なので、式 I-9 として与えられ、同様にして、水の酸化電位も式 I-10 として与えられる。

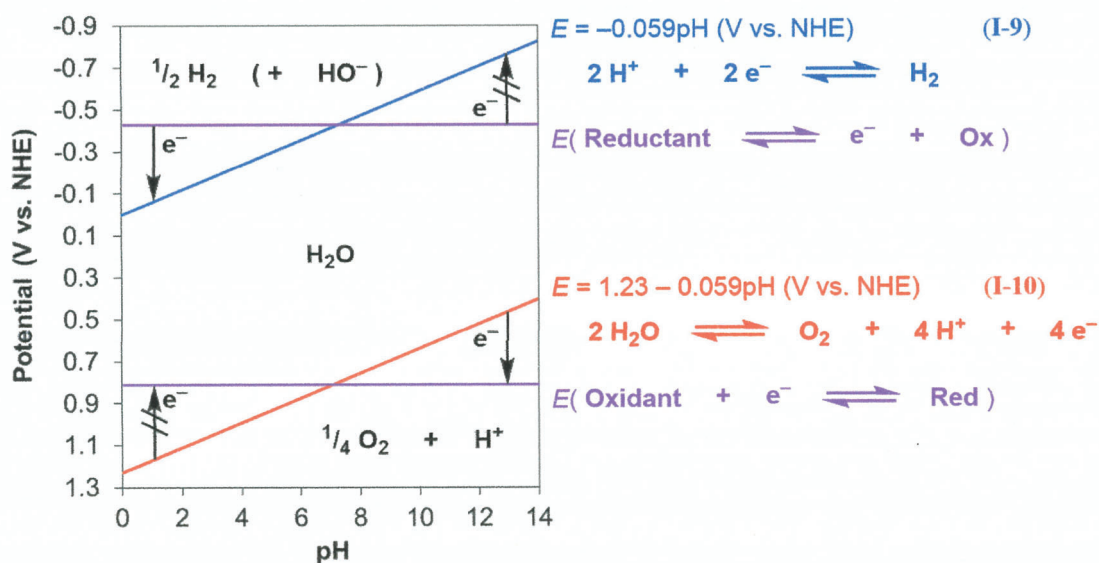


Figure I-1. Potential/pH (Pourbaix) diagram for redox of water.

また、Figure I-1 は、それらの電位-pH の相関図 (Pourbaix 図) である。したがって、Figure I-1 において式 I-9 と式 I-10 の直線に挟まれた平行四辺形の内側の領域に対応する条件では、水の酸化反応も還元反応も起こらず、水の還元電位よりも還元側に酸化電位を有する化学種のみが水素生成反応を、水の酸化電位よりも酸化側に還元電位を有する化学種のみが酸素生成反応を進行させる熱力学的要請を満たすことになる¹³。これによって、ポテンショスタットを用いた電極反応とは異なり、光照射によってそれらの反応を進行させる場合、光を吸収する化学種に関する酸化還元電位がその要請を満たす必要がある。しかしながら、これらは必要条件であり、実際に反応を進行させるためには、さらに余剰の電圧(過電圧)が必要になる。

第五項 半導体光触媒による水の完全分解

1969 年、本多・藤島らは、pH 4.7 の電解質水溶液中において、水の酸化電位よりも還元側である $-0.5 \sim 0.7$ V (vs. SCE) のバイアス電圧を印加した二酸化チタン (TiO_2) の結晶に紫外線を照射すると、その表面から酸素が発生し¹⁴、さらに、このとき、対極の白金電極との間には電流が流れ、白金電極表面からは水素が発生することも見出された (Figure I-2A)¹⁵。

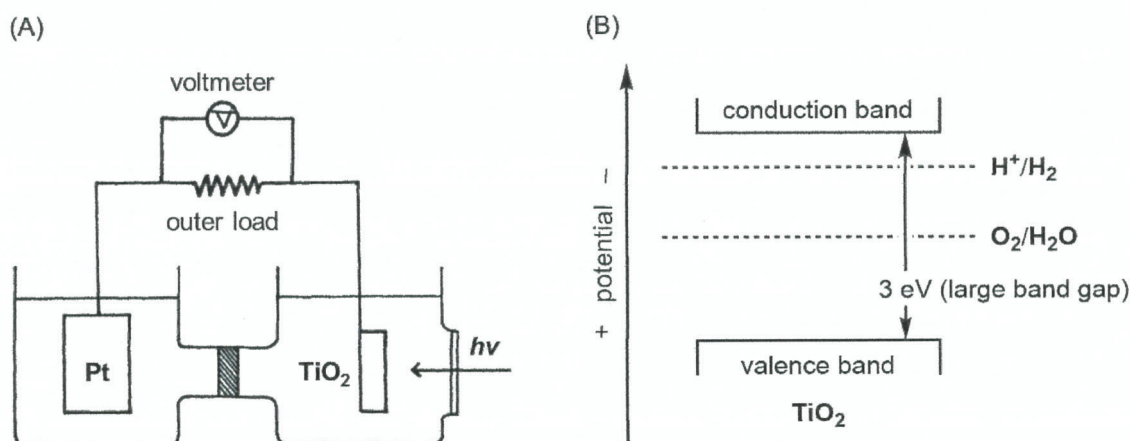


Figure I-2. (A) An electrochemical cell with TiO_2 electrode under irradiation. (B) Band gap of TiO_2 .

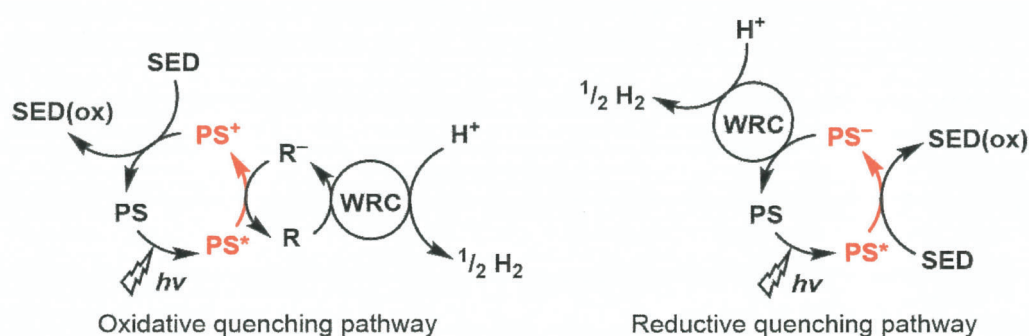
この二酸化チタンへの紫外線照射による水の電気分解の発見を契機に、半導体光触媒についての研究が行われるようになり、1980 年には、白金やニッケルなどのナノ粒子を助触媒として担持した二酸化チタンやチタン酸ストロンチウムが紫外線照射下で水蒸気を水素と酸素に分解する、半導体光触媒による水の完全分解が初めて報告された¹⁶。このように半導体光触媒による水の完全分解を行う場合、その伝導帯下端が水の還元電位より還元側の電位に、価電子帯上端が水の酸化電位よりも酸化側の電位に位置していることが必要条件となる。二酸化チタンの場合、上述の条件を満たしてはいるものの、価電子帯上端の電位は水の酸化電位よりもはるかに酸化側に位置しているため、水の酸化反応には有利であるが、それと引き換えにバンドギャップが大きくなり、二酸化チタンが吸収できるのは 400 nm 以下の紫外光に限定される (Figure I-2B)。太陽光においては、500 nm 以下の光は、散乱光を考慮したとしても全太陽放射照度の 10% 未満しか

ないため、400 nm 以下ではその値はさらに低くなる¹⁷。一方で、可視光まで範囲を広げた場合、約 35%が利用可能となることから、太陽光を効率的に利用するためには、可視光を吸収できることが望ましい。現在では、可視光を用いた単一の半導体光触媒による水の完全分解は、既に達成されており、2005 年に初めて、二酸化ルテニウムを助触媒として担持した窒化ガリウムと酸化亜鉛の固溶体が 400 nm 以上の可視光のみで水の完全分解を進行させることが見出されている¹⁸。これは、酸化亜鉛も窒化ガリウムもバンドギャップの大きさから紫外光しか吸収できないが、固溶体となることで窒化ガリウムのバンドギャップ内に亜鉛由来のアクセプターバンドが形成され、そこから窒化ガリウムの伝導帯への励起が可視光で行えたためであると考えられている¹⁹。

第六項 光触媒系による水からの水素発生反応

自然界における光水素発生反応の場合、プロトンの還元を行う光化学系 I と水の酸化を行う光化学系 II が電子伝達系によって隔てられているが、水を酸化させる化学種と還元させる化学種が容易に出会うことができるような溶液中では、それらの間で酸化還元反応が起こってしまい、水は酸化も還元もされない。加えて、水の酸化反応は 4 電子過程であるために、その反応障壁が高く、そのことが可視光を用いた水の完全分解の達成を困難にしている要因でもある。それ故に、金属錯体の分野においては、水の酸化反応と還元反応は個別に研究されてきた。とりわけ、可視光を用いた水からの触媒的な水素発生反応においては、水の還元反応が 2 電子過程であり、1 電子過程を担う光増感酸化還元触媒である光増感剤(PS)のみでは、水素生成反応が容易には進行しないため、水の還元触媒(WRC)と組み合わせて光化学系 I の原理を模した多成分型光水素発生系が用いられてきた(Scheme I-3)。これにより、水からの水素発生反応を目的とした場合、光触媒系では、可視光で機能する PS を用いることで、初期の頃から可視光の利用が可能であった。

Scheme I-3. Photocatalytic Hydrogen Evolution System



Scheme I-3 に示したように、光水素発生触媒系は、大きく分けて、光増感剤(PS)の酸化的消光を用いる系および還元的消光を用いる系の 2 つに分類される。光増感剤が光を吸収することで生じる励起種(PS*)は、水の還元触媒(WRC)に直接的に電子移動を起こすほど長寿命ではない。そのため、光化学過程が光増感剤の酸化的消光により進行する系では、電子伝達剤(R)が消光剤として働き、安定な 1 電子還元種(R-)と光増感剤の 1 電子酸化種(PS+)を与えて電荷分離が完結

する。その後、犠牲電子供与体(SED)は、 PS^+ を還元することでPSを再生し、WRCは、Rを電子源として水のプロトン(H^+)を還元する。それに対し、光増感剤の還元的消光により進行する系では、 PS^* がSEDの存在下において還元的消光を受けることで光増感剤の1電子還元種(PS^-)を与え、WRCは、この PS^- を電子源として H^+ を還元する¹³。

現在では、このような光水素発生系の高効率化を目指し、各部位の性能向上に関する研究が精力的に行われており、これまでもPSやWRCとして様々な金属錯体の研究が行われてきた^{20,21}。そのように、WRCやPSとして分子性触媒を用いた際、それらの機能評価には、多くの場合、水素生成反応が触媒1分子当たり何回引き起こされたかを表す値として、触媒回転数(TON, 生成した水素分子の物質質量を水の還元触媒の物質質量で割った値)、および、単位時間当たりの触媒回転数を示す値として、触媒回転頻度(TOF, TONを時間で割った値)が用いられており、TONは触媒の耐久性の高さを、TOFは触媒活性の高さを意味している。他には、光増感剤が吸収した光子数を基準として何個の水素分子が生成したのかを表す量子収率による評価もある。一方、電極反応の場合では、水素生成反応の熱力学的平衡電位と実際に水素生成反応が起こる電位との差に相当する過電圧も水素生成触媒を評価する指標として用いられる。

第七項 犠牲電子供与体(SED)

自然界における光水素発生反応の電子源は、水である。そのように、水の酸化反応により電子を得るのが理想的ではあるが、水の還元反応のみに着目したScheme I-3のような系では、水を電子源とすることができないため、別の電子源が必要となる。これまでの光水素発生触媒系においては、Figure I-3に示すような化合物が犠牲電子供与体(SED)として用いられてきた。

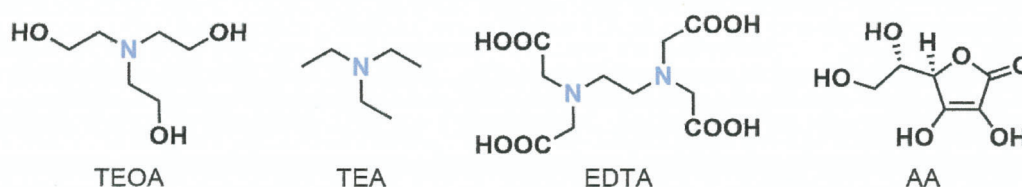
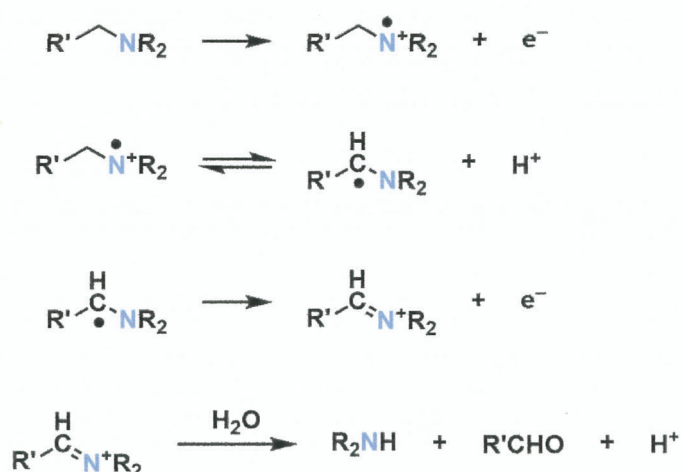


Figure I-3. Compounds serving as a sacrificial electron donor (SED).

トリエタノールアミン(TEOA)やトリエチルアミン(TEA)は、主に含水有機溶媒系で用いられることが多く²²、同じアミン類であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、主に水溶液系で用いられる²³。また、アミン類以外では、アスコルビン酸(AA)も水溶液系における犠牲電子供与体として用いられる²⁴。SEDは光増感剤の励起種あるいは1電子酸化種を還元できなければならないが、それ以外にも、逆電子移動を抑制するため、光増感剤に電子を与えた後、速やかかつ不可逆的に分解することが好ましい。例えば、アミン類は、1電子酸化されると、Scheme I-4に示す過程を経て分解し、より低級のアミンとアルデヒドを生じることが知られており、1分子当たり2電子を供給することができる²⁵。一方で、水の還元反応の進行が容易となる酸性条件下では、この過程における平衡反応が左に片寄ることで、分解反応が抑制されてしまい、SEDとしての性能が低下するとも言われているため¹³塩基性条件で用いることが好ましい。

Scheme I-4. Decomposition Process of Amine Donor



第八項 光増感剤 (PS)

1977年, Shilovらによって, 光水素発生触媒系が初めて報告され, そこでは有機色素であるアクリジンイエローおよびトリパフラビンが光増感剤 (PS) として用いられていた (Figure I-4)²⁶.

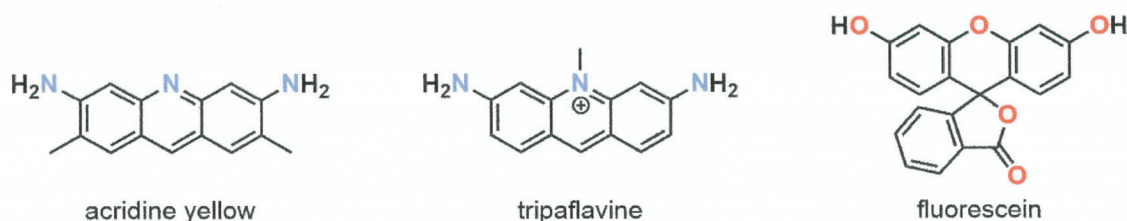


Figure. I-4. Organic dyes used as a photosensitizer (PS).

一方で, 金属錯体は, 有機色素に比べて酸化還元に対する安定性が高いため, 多くの光水素発生触媒系に PS として用いられており, とりわけ, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure I-5) は, 初期から現在まで最もよく用いられた金属錯体光増感剤である。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は, 太陽光スペクトルの極大波長を含む 200–600 nm の光を吸収することが可能であり, これは全太陽放射照度の約 19% に相当する。また, 光吸収により生じるその一重項励起状態 $^1[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は, 系間交差を経て, 630 ns と比較的長寿命の三重項励起状態の $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を生じる²⁷。 $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は -0.84 V (vs. NHE) に, $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の還元的消光により生じた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ は, さらに還元側の -1.26 V (vs. NHE) に酸化電位を有しているため, 酸化的消光および還元的消光のどちらの過程においても水の還元反応を進行させるための熱力学的要請を満たしている。PS は光水素発生触媒系を駆動させる重要な構成要素であり, そのために, これまで多くの金属錯体が合成され, それらの機能評価が行われてきた。特に, 近年では, Bernhard らが, シクロメタレート型錯体である $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 類が PS として高い性能を有することを報告している²⁸。他にも, 可視部に非常に強い吸収を持つことで有名な金属ポルフィリン錯体も PS として用いられており, 亜鉛ポルフィリン錯体 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]^{4+}$

は優れた光増感作用を示す²⁹。一方、有機色素光増感剤は、酸化に対する耐久性が乏しいとされてきたが、近年では、水の還元触媒の性能向上などにより、キサントン系色素であるフルオレセインを光増感剤として用いても高い触媒回転数を示す例も報告されている³⁰。更に最近では、酒井らによって、3つの[Ru(dmbpy)₂]²⁺ユニットを1,4,5,8,9,12-ヘキサアザトリフェニレンで架橋したルテニウム三核錯体をPSとした光水素発生触媒系により、近赤外光を用いた水からの水素発生反応も達成されている³¹。

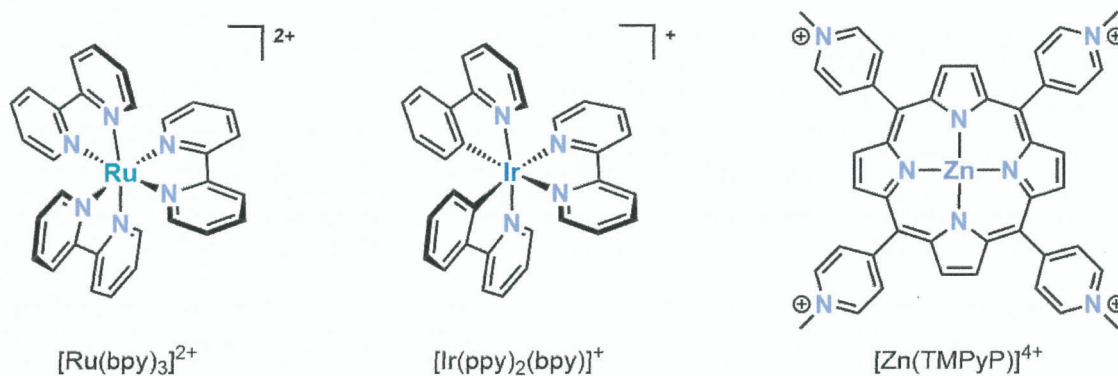


Figure I-5. Metal serving employing as a photosensitizer (PS).

第九項 水の還元触媒(WRC)

水の還元触媒(WRC)として金属錯体を用いた光水素発生系は、1979年にSutinらによって初めて報告された。そこでは、大環状配位子を有するコバルト錯体([Co(Me₆[14]dieneN₄)(H₂O)₂]²⁺, Figure I-6), 光増感剤(PS)として[Ru(bpy)₃]²⁺および犠牲電子供与体(SED)としてアスコルビン酸またはユウロピウム(II)イオンを含む水溶液に可視光を照射すると触媒的に水素が発生すると述べられている³²。

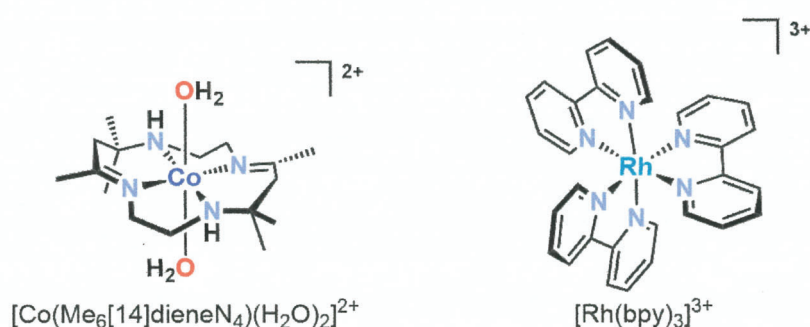


Figure I-6. Metal complexes promoted catalytic water reduction reaction in early times.

上述のコバルト錯体と同時期には、光水素発生触媒系において水素生成反応を促進することから、[Rh(bpy)₃]³⁺(Figure I-7)も用いられてはいたが、その系の多くは白金コロイドの共存下であった。実際のWRCは白金コロイドであり、この場合の[Rh(bpy)₃]³⁺の主な働きは電子伝達である^{25b}。このように、初期の光水素発生系の多くは、WRCとして白金や貴金属酸化物が用いられて

おり、中でも、白金コロイドは、その過電圧の低さから頻繁に用いられた³³。しかしながら、太陽光を用いた水からの水素製造を実用化するためには、コスト減などの面から資源として豊富に存在する非貴金属を用いた白金以上に高活性な触媒の開発が望まれる。

そのような中で注目された金属のひとつとしてニッケルが挙げられる。ニッケルは[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心の金属でもあり、特に、白金(II)およびパラジウム(II)錯体と同様に平面四配位の構造を取るニッケル(II)錯体は、その軸位を触媒反応における活性点として利用可能であると期待され、これまで多くの研究がなされてきた^{20,21}。

そのような背景の中、近年、DuBoisらは、配位子に三級アミンを有する様々なビス(ジホスフィン)ニッケル(II)錯体が、ヒドロゲナーゼと同様に、可逆的な水素の活性化を触媒することを明らかにしており³⁴、とりわけ、 $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ (Figure I-7)は、電解反応においてではあるものの、[DMF(H)](CF₃SO₃)の含水アセトニトリル溶液中において、非常に高い触媒回転頻度(TOF)で水素生成反応を進行させ、そのTOFは、[FeFe]ヒドロゲナーゼを大きく上回り、106000 s⁻¹にも達することを報告している³⁵。

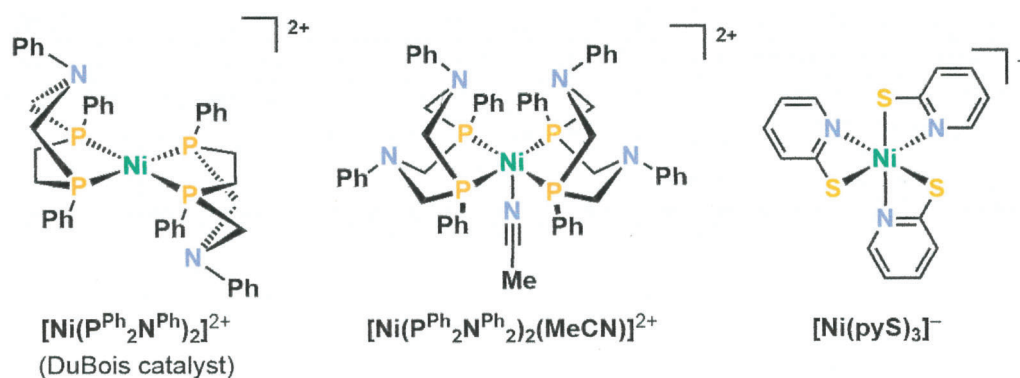
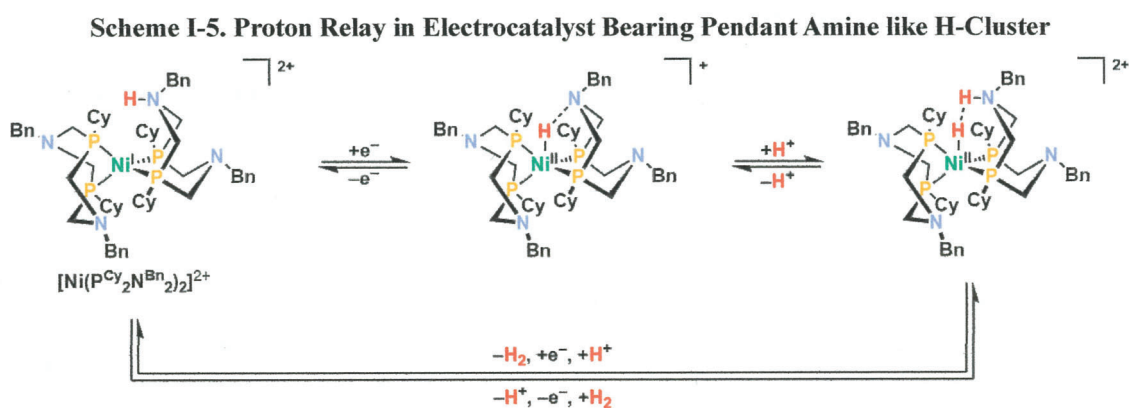


Figure I-7. Nickel(II) complexes with amines which behave like proton relay site in H-cluster.

DuBois らによって報告された一連のビス(ジホスフィン)ニッケル(II)錯体は、その軸位で水素生成反応を触媒すると考えられており、さらに、軸位の空間に位置したペンダントアミンは、Ni^{II}-H種を生成する際のみならず、Ni^{II}-H種へのプロトン供与部位としても機能しているといわれている (Scheme I-5)³⁶。



このように、DuBois らは、ヒドロゲナーゼの活性中心に見られるようなプロトン伝達部位を導入することによって、その反応場を人工的に再現することに成功し、そのことが非常に高い TOF での水素生成反応の触媒を可能にすることを実証した。一方で、 $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ と類似の骨格を有するビス(ジホスフィン)ニッケル(II)錯体の光水素発生系における WRC としての調査も行われており、Holland らは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) とアスコルビン酸 (SED) の含水アセトニトリル溶液中において、可視光照射下で、 $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ (Figure I-7) が WRC として機能することを報告している³⁷。その中で、 $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ は水素生成反応を 150 時間に亘って触媒し続け、その TON は 2700 を超えることから、 $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ が光水素発生系における WRC として高い耐久性を有することが示されている。

また、平面四配位以外のニッケル(II)錯体では、Eisenberg らによって、六配位八面体型のトリス(ピリジンチオレート)錯体 $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ (Figure I-7) が、光水素発生系における WRC として機能することが報告されており、有機色素光増感剤であるフルオレセインおよび犠牲電子供与体としてのトリエチルアミンの含水エタノール溶液中において、可視光照射下で、その TON は 30 時間で 3400 以上、初期の TOF は 230 h^{-1} 以上の値を示す³⁰。平面四配位の錯体とは異なり、ヒドリド錯体の形成に必要な空の配位座を持たないにも拘わらず、この六配位八面体型錯体が高い触媒活性を示すのは、プロトン存在下では、ピリジル基の窒素原子がプロトン付加によって脱キレートすることで、ニッケル中心に空の配位座が生じ、さらに、反応過程で生成した $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$ 種にピリジル基の窒素原子がプロトンを供与するという、 $[\text{FeFe}]$ ヒドロゲナーゼの活性中心を再現することに成功した DuBois らのニッケル(II)錯体のように、 $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ のピリジル基の窒素原子もプロトン伝達部位として機能しているためと考えられている。このように、非貴金属を用いて効率的に水の還元反応を触媒する場合、金属の性質のみに依存しない仕組みが不可欠となり、金属周りに適切な環境を構築する上で、金属錯体は適した物質群であるといえる。

加えて、ヒドロゲナーゼが、その活性中心は非貴金属の錯体でありながら、高い触媒活性を示す要因として、プロトン共役電子移動(PCET)も挙げられ、非貴金属錯体を WRC として、効率的に水素生成反応を進行させるには、その触媒反応過程において、生成に比較的高い過電圧が必要となる中心金属が低原子価の中間体を経由しないことが望ましいと考えられる。このような PCET 機構で還元反応が進行する WRC として、酒井らは、大環状 *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有するコバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{NHC})\text{Cl}_2]^+$ (Figure I-8) を報告している³⁸。

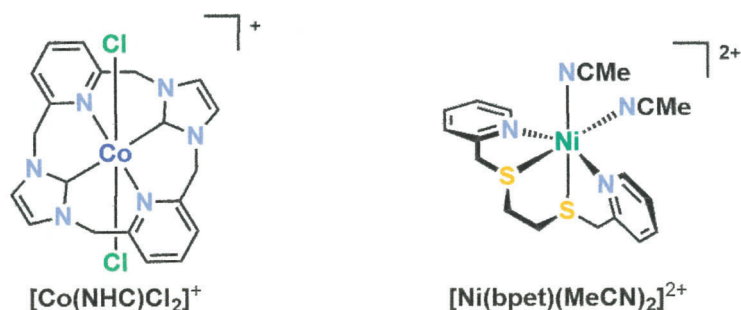


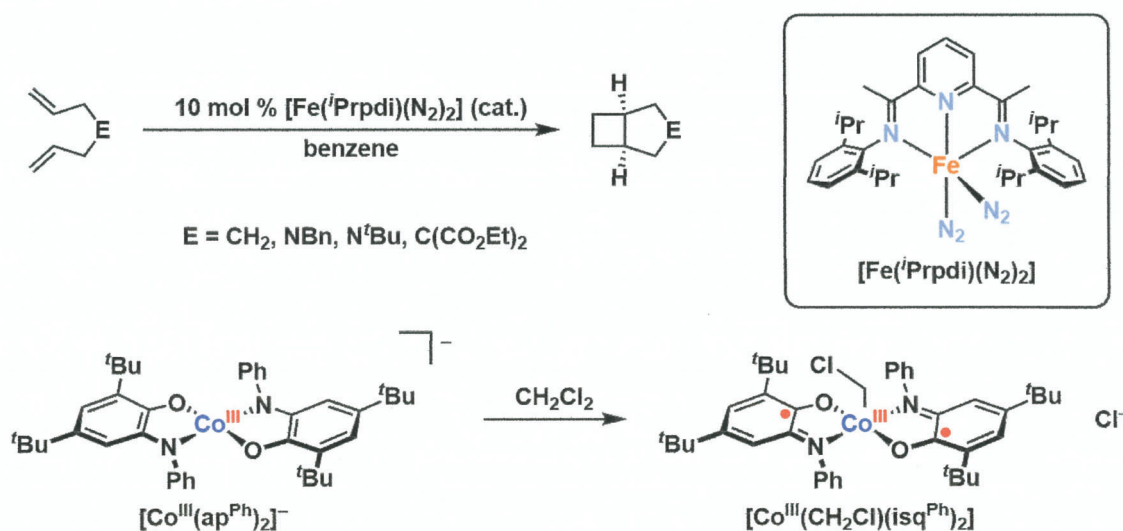
Figure I-8. Complexes serving as water reduction catalyst (WRC) via metal-centered proton-coupled electron-transfer (PCET) pathway.

一般に、水素生成触媒反応の過程において、中間体である $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 種の生成は、 Co^{I} 種とプロトン (H^+) の反応であると報告されているが³⁹、それとは対照的に、 $[\text{Co}(\text{NHC})\text{Cl}_2]^+$ では、 Co^{II} 種が還元される際に H^+ の付加を伴う金属中心での PCET 機構によって $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 種中間体が生成すると考えられている。これによって、 $[\text{Co}(\text{NHC})\text{Cl}_2]^+$ は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) と EDTA (SED)、さらにメチルビオローゲン (R) を含む酢酸緩衝液中において、可視光照射下で、 $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の酸化的消光によって生成したメチルビオローゲンカチオンラジカルを直接の電子源とする低い駆動力でも WRC として機能し、水素生成反応を進行させることが可能であるとされている。また同様に、小島らは、*N,N*-ジメチルアセトアミド/アスコルビン酸緩衝液混合溶媒中に、*N*⁴*S*⁴*S*⁴*N* 四座配位子を有する六配位八面体型ニッケル (II) 錯体 $[\text{Ni}(\text{bpet})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (WRC)、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS) およびアスコルビン酸 (SED) を含む溶液に可視光を照射すると触媒的に水素が発生することを報告しており、その触媒反応過程における Ni^{II} 種の 1 電子還元は PCET 機構で進行することも示している⁴⁰。

第一〇項 水の還元触媒 (WRC) としてのノンイノセント型錯体

酸化還元活性な配位子を有する錯体、所謂、ノンイノセント型錯体のユニークな電子的性質は、金属錯体を水の還元触媒 (WRC) とした水素発生反応に限らず、様々な触媒反応に利用されている。例えば、Scheme I-6 に示すように Chirik らは、ピリジンジイミン鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{Prpdi})(\text{N}_2)_2]$ が、 α,ω -ジエンを基質とする $[2\pi + 2\pi]$ 環化付加反応において触媒として機能することを報告しており⁴¹、Crabtree らは、この $[\text{Fe}(\text{Prpdi})(\text{N}_2)_2]$ と類似の骨格構造の配位子を有するニッケル (II) 錯体が、電解反応において、水素生成反応を触媒することを報告している⁴²。

Scheme I-6. Applications of Non-innocent-Type Complexes for Catalytic Reactions



また、Soper らは、ビス(アミノフェノラト)コバルト錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ap}^{\text{Ph}})_2]^-$ を用いたクロスカップリングを報告している⁴³。この反応でのハロゲン化アルキルのコバルト中心への酸化的付加におい

て、酸化付加後もコバルト中心はIII価の状態を維持しており、代わりにその配位子が、安定なイミノセミキノラジカルとなっている。このように、ノンイノセント型錯体の酸化還元活性な配位子は、中心金属の酸化数が増える際、配位子の電子状態を変化させることで、中心金属の酸化数の変化をあたかも緩衝するように機能する場合がある。

このようなノンイノセント型錯体による可視光を用いた水素発生反応の初期の研究は、Kischらによって報告されている⁴⁴。そこでは、代表的なノンイノセント型錯体であるジチオレン錯体の含水テトラヒドロフラン溶液に長時間可視光を照射することで、用いた錯体の量以上の水素が発生すると述べられている。近年では、Eisenbergらが、コバルト^{45a,b}、モリブデン^{45c}、ニッケル^{45d}および鉄^{45e}のノンイノセント型錯体(**Figure I-9**)が光水素発生系における有効なWRCとなることを相次いで報告しており、それらの触媒活性には、配位子のノンイノセントな電子状態が寄与していることを指摘している。特に、 $[\text{Ni}(\text{abt})_2]$ は、フルオレセイン(PS)およびトリエタノールアミン(SED)の水溶液中において、可視光照射下で、WRCとして水素を発生させ、100時間でその触媒回転数(TON)は6000を超え、さらに、その触媒反応過程において、還元されることで閉殻ジアニオン状態となった2つの配位子のそれぞれの配位窒素原子は、プロトン付加を受けると考えられている。

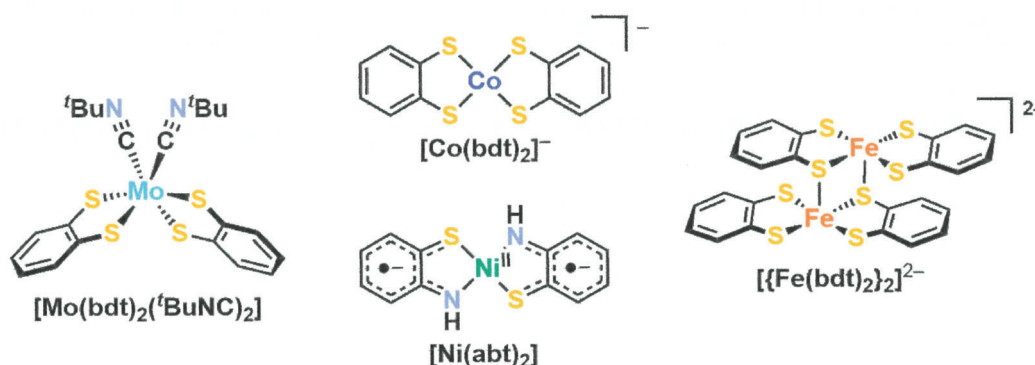


Figure I-9. Non-innocent-type complexes serving as water reduction catalyst (WRC) in photocatalytic H₂ evolution system.

これらノンイノセントな配位子は、[FeFe]ヒドロゲナーゼの活性中心に結合し、光化学系Iから運ばれた電子の貯蔵部位として機能すると考えられているフェレドキシンの[4Fe4S]クラスターのような働きをすると見なすこともできる。最近、酒井らは、ノンイノセントな配位子として知られるベンゼンジチオラト配位子のベンゼン環を含窒素芳香環であるピラジン環に置換したビス(ピラジンジチオラト)ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ (**Figure I-10**)を電解反応におけるWRCとして用いて水素発生反応の低過電圧化に成功している^{46a,b}。さらに、芳香環としてトリアザナフタレン環を有する $[\text{Ni}(\text{pypzdt})_2]^{2-}$ (**Figure I-10**)は、より低い173 mVの過電圧で水素発生反応を触媒できると報告されており^{46c}、これらの低過電圧での水素発生は、酸化還元活性な配位子上へのプロトン受容部位の導入によって、それらのニッケル錯体の酸化還元反応が、配位子上でのPCET機構で進行するためであると実証されている。

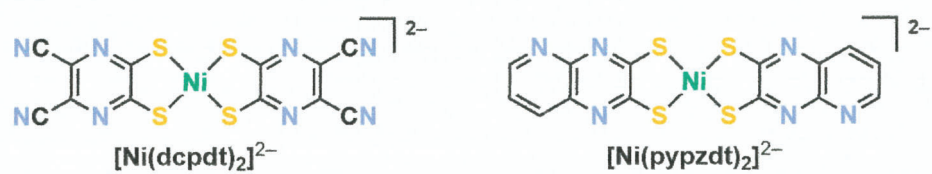
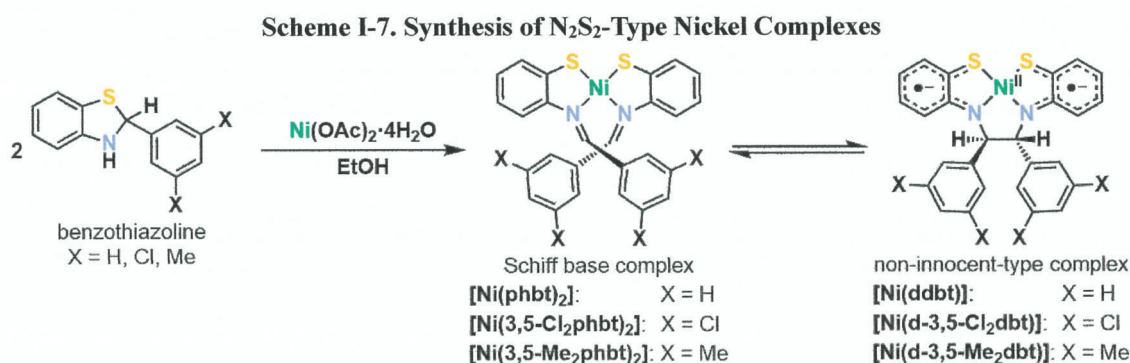


Figure I-10. Non-innocent-type nickel complexes serving as water reduction catalyst (WRC) via ligand-based proton-coupled electron-transfer (PCET) pathway in electrolysis.

第二節 先行研究

当研究室では、これまでに、ベンゾチアゾリン類と種々の金属イオンとの反応により様々な含硫シッフ塩基錯体が合成されてきた^{47,48}。また、それらの内、*cis*型の平面四配位の単核錯体からは、イミノ炭素間での結合の組み換えを介して、シッフ塩基錯体に対応する構造のノンイノセント型錯体が得られることを報告している⁴⁸。例えば、エタノール中にて、ベンゾチアゾリン類と酢酸ニッケル(II)四水和物を反応させることで、*cis*型の平面四配位の含硫シッフ塩基ニッケル錯体(II)が得られ、さらにそのシッフ塩基錯体をトルエン中にて還流すると、2つの不斉炭素を含むノンイノセント型ニッケル錯体へと異性化する(Scheme I-7)^{48a,d,e}。



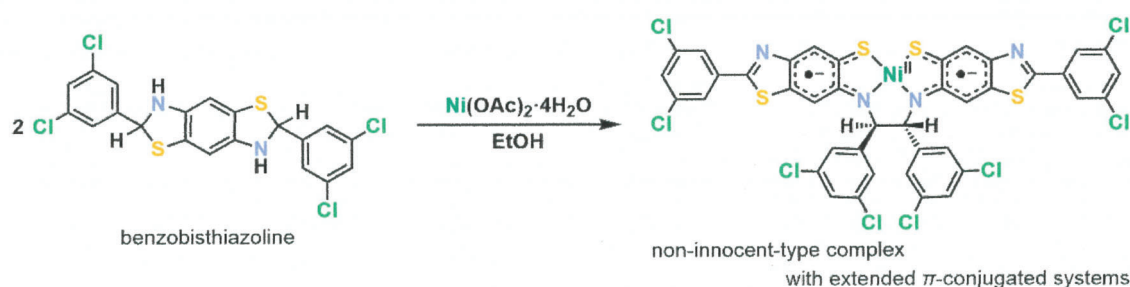
また、そのようにして得られたノンイノセント型ニッケル錯体は、溶液中において、室温で、その不斉炭素間の結合の開裂をともなって、対応するシッフ塩基ニッケル錯体へと異性化を示すため、これらの錯体は、溶液中において平衡状態にあるといえる^{48d,e}。これらの錯体は、そのフェニル基上の置換基によって平衡の偏りに差があり、吸収スペクトルによって異性化を追跡したところ、平衡時において、[Ni(ddbt)]および側鎖フェニル基の3,5位に塩素原子を有する[Ni(d-3,5-Cl₂dbt)]では8割以上がノンイノセント型錯体として存在できるのに対して、[Ni(d-3,5-Me₂dbt)]では1割ほどしか存在せず、そのほとんどがシッフ塩基錯体として存在していることが明らかとなっている^{48e}。

加えて、これらのN₂S₂配位のノンイノセント型ニッケル錯体は、自然電位よりも還元側に各々1電子に相当する2組の可逆的な酸化還元波を示し、Wieghardtらの報告に基づけば⁴⁹、その配位子は、1重項ジラジカルジアニオンとして存在しており、その可逆的な酸化還元挙動は、主に配位子に由来する半被占分子軌道(SOMO)での電子の出入りであると考えられる。そこで、我々は、[Ni(ddbt)]および[Ni(d-3,5-Cl₂dbt)]を化学的に1電子還元し、それらの還元生成物の単結晶X線構造解析における1電子還元生成物である[Ni(ddbt)]⁻および[Ni(d-3,5-Cl₂dbt)]⁻の配位平面の原子間結合距離、UV-vis-NIR測定における原子価間電荷移動遷移(intervalence charge-transfer, IVCT)に由来する吸収、および、ESRスペクトルにおける典型的なラジカルの等方性のシグナルやNi(III)中心の寄与を示す異方性のシグナルから、N₂S₂配位のノンイノセント型ニッケル錯体の還元は主に配位子上で起こっていることが確認された^{48e}。

このように、N₂S₂配位のノンイノセント型ニッケル錯体は、2電子過程である水の還元反応に

において、その配位子が還元を受けることで、ニッケル中心が低酸化数となる中間体を生成しないことが予想されるため、有効な水の還元触媒(WRC)となることが期待された。以前、当研究室では、Scheme I-8 に示したベンゾビスチアゾリンと酢酸ニッケル(II)四水和物より合成される拡張 π 共役系を有するノンイノセント型ニッケル錯体が、導電性を示すことを見出しており、その性質は電子移動反応である水の還元反応にも応用できると考えられた。実際、このノンイノセント型錯体とともに、光増感剤(PS)として[Ru(bpy)₃]Cl₂、犠牲電子供与体(SED)として EDTA、電子伝達剤(R)としてメチルビオローゲンを含む水に可視光を照射すると水素の発生が確認された。これは当研究室における初の光水素発生反応であったが、見積もられたその触媒回転数(TON)は3と、非常に低く、この錯体は WRC としてほとんど作用しなかった⁵⁰。

Scheme I-8. Synthesis of Non-innocent-Type Ni Complex with Extended π -Conjugated Systems

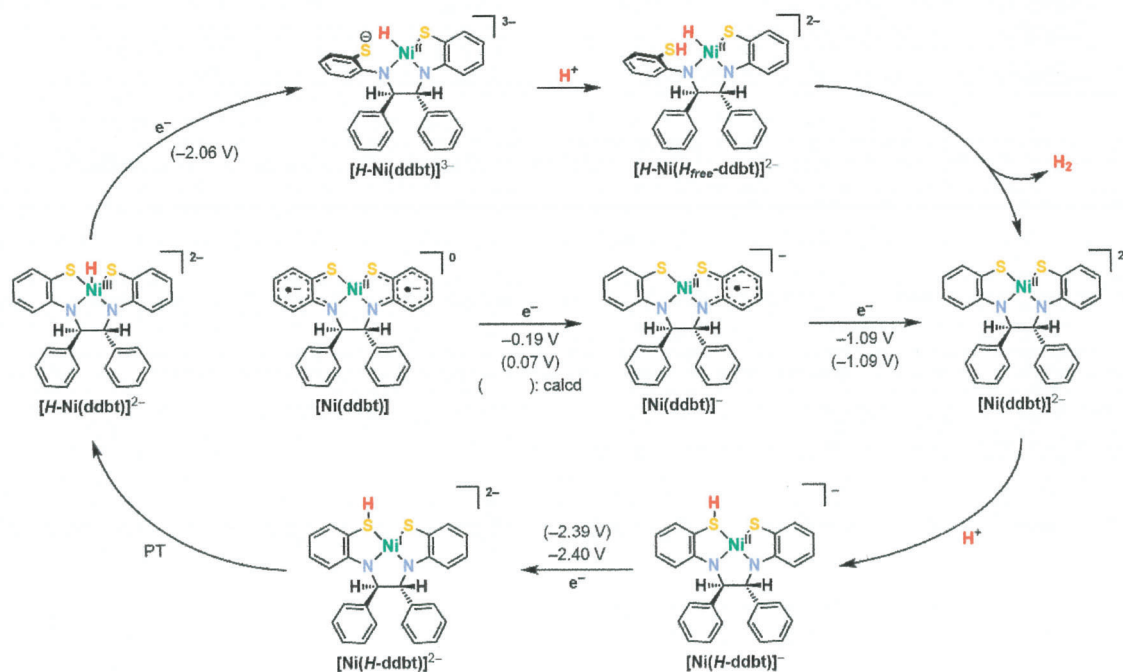


その結果を受けて、含水テトラヒドロフラン(THF)中に[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆(PS)およびトリエタノールアミン(SED)を含む光水素発生系において[Ni(ddbt)]を用いたところ、触媒的に水素が発生することを見出し、その TON は 260 に達した。その一方で、ノンイノセント型錯体が安定な[Ni(d-3,5-Cl₂dbt)]の TON が、[Ni(d-3,5-Me₂dbt)]に比べ大幅に低く、溶液中での平衡におけるノンイノセント型錯体としての安定性が触媒活性に反映されていなかった。

そこで、ノンイノセント型錯体[Ni(ddbt)]類の水素生成触媒反応機構を推定すべく、それらの電気化学的測定を行ったところ、いずれの錯体においても、触媒反応に由来する還元波が非常に低い電位に観測された。さらに、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による計算で、反応の各段階の還元電位、および、それにより生じる中間体の pK_a を見積もり、電気化学的測定の結果と併せて、[Ni(ddbt)]の触媒反応機構を Scheme I-9 のように推定した。電気化学的測定により得られた[Ni(ddbt)]が水素生成反応を触媒するために必要な電位は、-2.4 V (vs.SCE)であり、この電位は、計算に基づく反応機構において、[Ni(ddbt)]の2電子還元1プロトン付加体([Ni(H-ddbt)]⁻)の還元に対応する。しかしながら、この電位は、光増感剤の1電子還元種である[Ir(ppy)₂(bpy)]からの電子移動が可能な電位よりも明らかに還元側に位置しているため、光水素発生触媒系においてこの還元反応は起こらず、[Ni(ddbt)]は水の還元反応を触媒することはできない。それにも拘わらず、水素が発生する場合、光水素発生系において、錯体から生じた別の化学種が触媒として作用していると考えられる⁵¹。そこで、この光水素発生反応をさらに調査するために、[Ni(ddbt)]と共に不均一系 WRC の触媒毒となる水銀を添加して反応を行ったところ、水素発生量が格段に低下したため、この光水素発生系において[Ni(ddbt)]は分子性の WRC として機能していないこ

とが示唆された。加えて、反応後の溶液の動的光散乱(DLS)による調査および透過型電子顕微鏡(TEM)による観察から、粒子の生成が確認された。その一方で、ニッケル(II)の塩を用いた場合では[Ni(ddbt)]に比べて明らかに水素発生量が少ないため、[Ni(ddbt)]は、光水素発生系において、単なるニッケルコロイドではなく、水の還元反応において触媒活性を示す硫化ニッケル様の集積体^{51a}へと変換されることで不均一系 WRC として作用していると考えられる。

Scheme I-9. Proposed Mechanism of Electrocatalytic Molecular Hydrogen Formation



第三節 目的

上述のように、光水素発生触媒系において、 $[\text{Ni}(\text{ddbdt})]$ の2電子還元後にプロトンが付加して生成すると推定される $[\text{Ni}(\text{H-ddbt})]^-$ (Scheme I-9)の還元電位は非常に低いため、その過程は光増感剤の1電子還元種からの電子移動では進行させることができない。そのために、 $[\text{Ni}(\text{ddbdt})]$ は硫化ニッケル様の集積体へと変換されることで水の還元触媒として作用していると考えられ、そのノンイノセントな配位子の酸化還元活性な性質を有効に利用することができなかつた。そのように、水の還元反応を触媒する際、多段階の還元を受けるまでプロトン付加が起こらないといった経路を避けるためには、還元後の比較的早い段階において錯体へのプロトン付加を促進させる必要がある。そこで、側鎖の置換基をプロトン受容部位として利用することを考えた。側鎖にフェニル基を有する N_2S_2 配位のノンイノセント型錯体におけるそのフェニル基は、配位平面に対してほぼ垂直に立ち上がっており、そのオルト位は金属中心の上部の空間に張り出しているため⁵²、プロトン付加が起こると考えられる原子あるいは官能基をその位置へ導入すれば、金属中心へのプロトン伝達部位として機能することも期待できる (Figure I-11)。また、この側鎖には、配位子合成に用いるアルデヒドを変更することで様々な置換基を導入することが可能である。

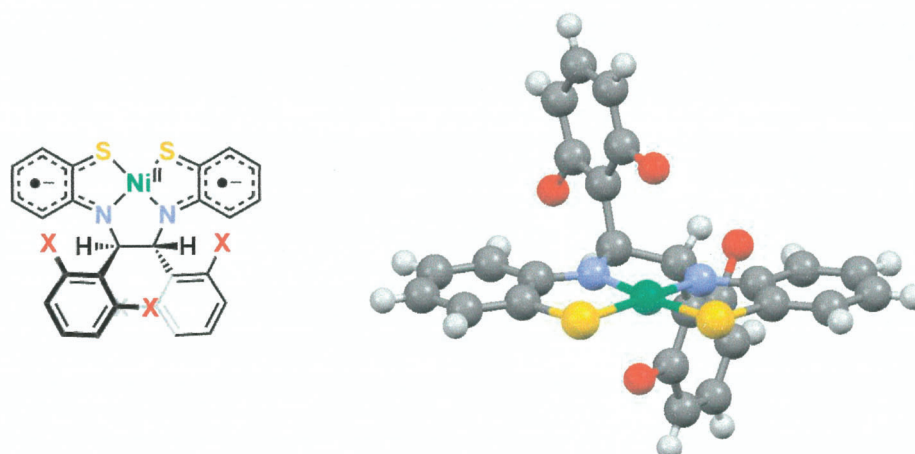
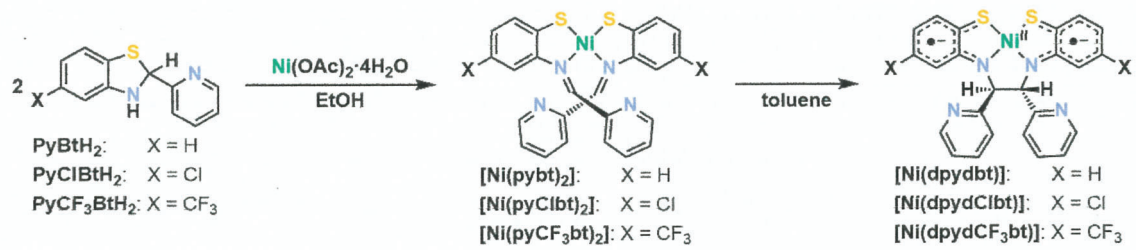


Figure I-11. Structure of non-innocent-type complex bearing 2,6-substituted pendant phenyl groups.

本研究では、水の還元反応を触媒する際にプロトン受容部位として機能するピリジル基を側鎖に有する N_2S_2 配位のノンイノセント型ニッケル錯体の合成を試み (Scheme I-10)、得られた錯体の構造決定、性質の調査、光水素発生系における水の還元触媒としての評価およびその水素発生における触媒反応機構を推定することを目的とした。加えて、配位平面の芳香環への電子求引基の導入がWRCとしての働きに及ぼす影響についても調査した。

Scheme I-10. Synthesis of Noninnocent-Type Nickel Complexes Bearing Proton Relay Sites



第四節 試薬および溶媒

特に断りのない限り、試薬および溶媒は市販されているものを精製せずにそのまま用いた。

第五節 測定装置

¹H NMR 測定

測定：JEOL JMN-ECA 400 NMR 分光計

解析：FT-NMR Data Processing Ver.4⁵³

化学シフトは内部標準のテトラメチルシラン(TMS, 0 ppm)を基準とした。重アセトニトリル溶液で測定した場合のみ、その残留プロトンの化学シフト(1.93 ppm)を基準とした。

UV-vis-NIR 測定：JASCO V-570 分光光度計(10 mm 石英セル)

IR 測定：JASCO FT/IR-4100 分光計(臭化カリウム錠剤法)

発光測定：JASCO FP-8300(10 mm 石英セル)

ESR 測定：JEOL JES-RE2X ESR 分光計

CHN 元素分析：PerkinElmer 2400 series II CHNS/O アナライザー

サイクリックボルタンメトリー(CV)：CH Instruments model 620A 電気化学アナライザー(3 電極セル：グラッシーカーボン作用電極(直径：3 mm)，白金線対電極，飽和カロメル参照電極(SCE))

単結晶 X 線構造解析

測定：Rigaku VariMax with Saturn 回折計

線源：MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)

温度：200 K

マウント：ループ，パラバール 10312

解析：CrystalStructure⁵⁴

直接法：SIR2004^{55a}，SIR2008^{55b}，SHELXT Version 2018/2^{56a}

精密化：SHELXL-97，SHELXL Version 2018/3^{56b}

第六節 参考文献

1. Sørensen, B. Renewable energy: A technical overview. *Energy Policy* **1991**, *19*, 386–391.
2. Dudley, B. *BP Statistical Review of World Energy 2019*, 68 ed.; BP p.l.c.; London, 2019.
3. U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2013 with Projections to 2040. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2013; pp55–90.
4. U. S. Department of Energy, Energy Information Administration, International Energy Outlook 2013 with Projections to 2040. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2013; pp 1–22.
5. Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Jain, A. K.; Haites, E. F.; Harvey, L. D. D.; Potter, S. D.; Schlesinger, M. E.; Schneider, S. H.; Watts, R. G.; Wigley, T. M. L.; Wuebbles, D. J. *Nature* **1998**, *395*, 881–884.
6. 「厚真震度7 道内全戸停電」, 『北海道新聞』, 2018年9月7日付朝刊, pp 1, 16.
7. 五十嵐哲, 水素の製造と利用に関する最近の話題, 水素エネルギーシステム, **25**, 62–70 (2000).
8. 日本化学会編著, 『CSJ Current Review 15 次世代のバイオ水素エネルギー——再生可能エネルギーの創出と変換をめざして』, 化学同人 (2014).
9. (a) Volbeda, A.; Charon, M.-H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*. *Nature* **1995**, *373*, 580–587. (b) Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C. X-ray Crystal Structure of the Fe-Only Hydrogenase (CpI) from *Clostridium pasteurianum* to 1.8 Angstrom Resolution. *Science* **1998**, *282*, 1853–1858.
10. (a) Greco, C.; Bruschi, M.; Gioia, L. D.; Ryde, U. A QM/MM Investigation of the Activation and Catalytic Mechanism of Fe-Only Hydrogenases. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5911–5921. (b) Ogata, H.; Nishikawa, K.; Lubitz, W. Hydrogens detected by subatomic resolution protein crystallography in a [NiFe] hydrogenase. *Nature* **2015**, *520*, 571–574.
11. (a) Madden, C.; Vaughn, M. D.; Díez-Pérez, I.; Brown, K. A.; King, P. W.; Gust, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A. Catalytic Turnover of [FeFe]-Hydrogenase Based on Single-Molecule Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1577–1582. (b) Frey, M. Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes. *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153–160. (c) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. Hydrogenases. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8, 4081–4148.
12. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J. Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016–4093.
13. 石谷治, 野崎浩一, 石田斉編著, 『人工光合成 光エネルギーによる物質変換の化学』, 三共出版 (2015).
14. 藤島昭, 本多健一, 菊池真一, TiO₂ 半導体電極における光増感電解酸化, 工業化学雑誌, **72**, 108–113 (1969).
15. (a) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1148–1150. (b) Fujishima, A.; Honda, K.

- Electrochemical photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
16. (a) Sato, S.; White, J.M. Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 83–86. (b) Domen, K.; Naito, S.; Soma, M.; Onishi, T.; Tamaru, K. Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO-SrTiO₃ catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 543–544.
 17. Smestad, G. P.; Krebs, F. C.; Lampert, C. M.; Granqvist, C. G.; Chopra, K. L.; Mathew, X.; Takakura, H. Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 371–373.
 18. Maeda, K.; Takata, T.; Hara, M.; Saito, N.; Inoue, Y.; Kobayashi, H.; Domen, K. GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286–8287.
 19. Hirai, T.; Maeda, K.; Yoshida, M.; Kubota, J.; Ikeda, S.; Matsumura, M.; Domen, K. Origin of Visible Light Absorption in GaN-Rich (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18853–18855.
 20. Eckenhoff, W. T. Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 295–316.
 21. Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2752–2875.
 22. DeLaive, P. J.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G. Applications of light-induced electron-transfer reactions. Coupling of hydrogen generation with photoreduction of ruthenium(II) complexes by triethylamine. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4007–4008.
 23. Amouyal, E. Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **1995**, *38*, 249–276.
 24. Creutz, C.; Sutin, N.; Brunschwig, B. S. Excited-state photochemistry in the tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-sulfite system. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1297–1298.
 25. (a) DeLaive, P. J.; Foreman, T. K.; Giannotti, C.; Whitten, D. G. Photoinduced Electron Transfer Reactions of Transition-Metal Complexes with Amines. Mechanistic Studies of Alternate Pathways to Back Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5627–5631. (b) Kirch, M.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345–1384.
 26. Koryakin, B. V.; Dzhabiev, T. S.; Shilov, A. V. Photosensitized reduction of water in dye solutions. Model of bacterial photosynthesis. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1977**, *233*, 620–622.
 27. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A. von Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
 28. (a) Lowry, M. S.; Hudson, W. R.; Pascal, R. A. J.; Bernhard, S. Accelerated Luminophore Discovery through Combinatorial Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129–14135. (b) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. Discovery and High-Throughput

- Screening of Heteroleptic Iridium Complexes for Photoinduced Hydrogen Production. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502–7510. (c) Kagalwala, H. N.; Chirdon, D. N.; Bernhard, S. In *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; Zysman-Colman, E. Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2017; pp 583–615.
29. Fukuzumi, S. Bioinspired Energy Conversion Systems for Hydrogen Production and Storage. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 1351–1362.
30. (a) Han, Z.; McNamara, W. R.; Eum, M.-S.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1667–1670. (b) Han, Z.; Shen, L.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Nickel Pyridinethiolate Complexes as Catalysts for the Light-Driven Production of Hydrogen from Aqueous Solutions in Noble-Metal-Free Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14659–14669.
31. Tsuji, Y.; Yamamoto, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Near-Infrared Light-Driven Hydrogen Evolution from Water Using a Polypyridyl Triruthenium Photosensitizer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 208–212.
32. Brown, G. M.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Endicott, J. F.; Sutin, N. Homogeneous catalysis of the photoreduction of water by visible light: Mediation by a tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-cobalt(II) macrocycle system. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298–1300.
33. (a) Kalyanasundaram, K.; Kiwi, J.; Grätzel, M. Hydrogen Evolution from Water by Visible Light, a Homogeneous Three Component Test System for Redox Catalysis. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2720–2730. (b) Amouyal, E.; Koffi, P. Photochemical production of hydrogen from water. *J. Photochem.* **1985**, *29*, 227–242.
34. DuBois, M. R.; DuBois, D. L. The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H₂ production and oxidation. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 62–72.
35. Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s⁻¹ for H₂ Production. *Science* **2011**, *333*, 863–866.
36. O'Hagan, M.; Ho, M.-H.; Yang, J. Y.; Appel, A. M.; DuBois, M. R.; Raugei, S.; Shaw, W. J.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. Proton Delivery and Removal in [Ni(P^R₂N^{R'}₂)₂]²⁺ Hydrogen Production and Oxidation Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19409–19424.
37. McLaughlin, M. P.; McCormick, T. M.; Eisenberg, R.; Holland, P. L. A stable molecular nickel catalyst for the homogeneous photogeneration of hydrogen in aqueous solution. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7989–7991.
38. Kawano, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. A cobalt–NHC complex as an improved catalyst for photochemical hydrogen evolution from water. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9872–9875.
39. (a) Artero, V.; Chavarot - Kerlidou, M.; Fontecave, M. Splitting Water with Cobalt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266. (b) Muckerman, J. T.; Fujita, E. Theoretical studies of the mechanism of catalytic hydrogen production by a cobaloxime. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12456–12458.

40. Hong, D.; Tsukakoshi, Y.; Kotani, H.; Ishizuka, T.; Ohkubo, K.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S.; Kojima, T. Mechanistic Insights into Homogeneous Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution Catalyzed by High-Spin Ni(II) Complexes with S₂N₂-Type Tetradentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7180–7190.
41. Bouwkamp, M. W.; Bowman, A. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Iron-Catalyzed [2 π + 2 π] Cycloaddition of α,ω -Dienes: The Importance of Redox-Active Supporting Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341.
42. Luca, O. R.; Konezny, S. J.; Blakemore, J. D.; Colosi, D. M.; Saha, S.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H. A tridentate Ni pincer for aqueous electrocatalytic hydrogen production. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1149–1152.
43. Smith, A. L.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. Redox-Active Ligand-Mediated Oxidative Addition and Reductive Elimination at Square Planar Cobalt(III): Multielectron Reactions for Cross-Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360.
44. Henning, R.; Schlamann, W.; Kisch, H. Photolysis of Water Catalyzed by Transition Metal Dithiolenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 645–646.
45. (a) McNamara, W. R.; Han, Z.; Alperin, P. J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. A Cobalt-Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15368–15371. (b) McNamara, W. R.; Han, Z.; Yin, C.-J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Cobalt-dithiolene complexes for the photocatalytic and electrocatalytic reduction of protons in aqueous solutions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 15594–15599. (c) Eckenhoff, W. T.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons using Molybdenum Catalysts. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9860–9869. (d) Das, A.; Han, Z.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1397–1406. (e) Lv, H.; Ruberu, T. P. A.; Fleischauer, V. E.; Brennessel, W. W.; Neidig, M. L.; Eisenberg, R. Catalytic Light-Driven Generation of Hydrogen from Water by Iron Dithiolene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11654–11663.
46. (a) Koshiba, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. A Nickel Dithiolate Water Reduction Catalyst Providing Ligand-Based Proton-Coupled Electron-Transfer Pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4247–4251. (b) Koshiba, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Consecutive ligand-based PCET processes affording a doubly reduced nickel pyrazinedithiolate which transforms into a metal hydride required to evolve H₂. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 635–640. (c) Aimoto, Y.; Koshiba, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. A family of molecular nickel hydrogen evolution catalysts providing tunable overpotentials using ligand-centered proton-coupled electron transfer paths. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12820–12823.
47. (a) Kawamoto, T.; Ohkoshi, N.; Nagasawa, I.; Kuma, H.; Kushi, Y. A Novel Octanuclear Copper(I) Complex with Compressed Square Antiprismatic Cu₈ Core. *Chem. Lett.* **1997**, 553–554. (b) Kawamoto, T.; Kuma, H.; Kushi, Y. Formation of a nickel(II) complex with a new N₂S₂ macrocyclic ligand by C-Cl bond cleavage and C-S bond formation. *Chem. Commun.* **1996**, 2120–2121.

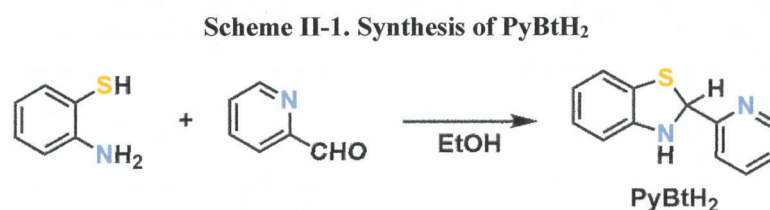
48. (a) Kawamoto, T.; Kuma, H.; Kushi, Y. Valence Isomerization. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Complexes with Non-Innocent N_2S_2 Ligand. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1599–1606. (b) Kawamoto, T.; Nagasawa, I.; Kuma, H.; Kushi, Y. Synthesis and characterization of the platinum complexes with N,S or C,N,S ligands derived from 2-phenylbenzothiazoline. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 163–167. (c) Kawamoto, T.; Takeda, K.; Nishiwaki, M.; Aridomi, T.; Konno, T. Square-Planar $N_2S_2Ni^{II}$ Complexes with an Extended π -Conjugated System. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4239–4247. (d) Kawamoto, T.; Suzuki, N.; Ono, T.; Gong, D.; Konno, T. Chirality transfer based on reversible C–C bond formation/breaking in nickel(II) complexes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 668–670. (e) Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N_2S_2 -Type Nickel Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12129–12138.
49. Sproules, S.; Kapre, R. R.; Roy, N.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. The molecular and electronic structures of monomeric cobalt complexes containing redox noninnocent o-aminobenzenethiolate ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2702–2714.
50. 三觜学, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2013).
51. (a) Kong, C.; Min, S.; Lu, G. Dye-Sensitized NiS_x Catalyst Decorated on Graphene for Highly Efficient Reduction of Water to Hydrogen under Visible Light Irradiation. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2763–2769. (b) Zhang, W.; Xu, R. Hybrid photocatalytic H_2 evolution systems containing xanthene dyes and inorganic nickel based catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 17899–17909.
52. (a) 下平峰, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2016). (b) 本間健太, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2018).
53. 中村博, 『パソコンによる FT-NMR のデータ処理(第2版)』, 三共出版 (2009).
54. Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000–2018). Tokyo 196-8666, Japan.
55. (a) Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Casciarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381–388. (b) Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Casciarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Siliqi, D.; Spagna, R. IL MILIONE: a suite of computer programs for crystal structure solution of proteins. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 609–613.
56. (a) Sheldrick, G. M.; SHELXT: Integrating space group determination and structure solution. *Acta Cryst. A* **2014**, *70*, C1437. (b) Sheldrick, G. M.; A short history of SHELX. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.

第二章 ピリジル基を有する Schiff 塩基ニッケル(II)錯体の合成と性質

第一節 実験項

特に断りのない限り、配位子および錯体を合成する際の反応は窒素雰囲気下で行った。

第一項 配位子の合成

1. 2-(Pyridin-2-yl)benzothiazoline (PyBtH₂)

合成手順

PyBtH₂ は既報の方法を参考に合成した¹⁻³。

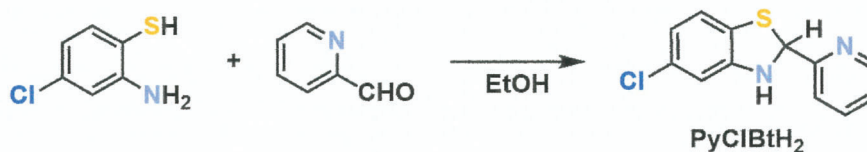
2-アミノベンゼンチオール 1.29 g (10.3 mmol)と 2-ピリジンカルバルデヒド 0.986 mL (10.3 mmol)をエタノール 30 mL に溶解させ、2 時間還流した。反応溶液を少量の固体が析出するまで濃縮後、ヘキサン 30 mL を加えて懸濁するまで攪拌しながら冷却した。淡黄色沈殿をデカンテーションによって回収し、冷ヘキサン 3 × 30 mL で洗浄、濾別後、減圧乾燥することで白色粉体として PyBtH₂ を得た。収量 1.95 g (9.12 mmol, 88.5%)。

性質

CHN elem. anal. Calcd for C₁₂H₁₀N₂S: C, 67.26; H, 4.70; N, 13.07. Found: C, 67.32; H, 4.66; N, 13.11.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 5.60 (brs, 1H, NH), 6.35 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, bt-H2), 6.69 (ddd, *J* = 7.6, 7.5 and 1.1 Hz, 1H, bt-H6), 6.74 (dd, *J* = 7.7 and 1.1 Hz, 1H, bt-H4), 6.94 (ddd, *J* = 7.7, 7.6 and 1.3 Hz, 1H, bt-H5), 7.00 (d with fine coupling, *J* = 7.5 Hz, 1H, bt-H7), 7.25 (ddd, *J* = 7.6, 4.8 and 1.1 Hz, 1H, py-H5), 7.53 (d with fine coupling, *J* = 7.9 Hz, 1H, py-H3), 7.75 (ddd, *J* = 7.9, 7.6 and 1.8 Hz, 1H, py-H4), 8.50 (ddd, *J* = 4.8, 1.8 and 0.9 Hz, 1H, py-H6) ppm.

IR (KBr): 3194 (s, N-H), 3069 (m), 2876 (m), 1590 (s), 1469 (s), 1436 (m), 750 (s) cm⁻¹.

2. 5-Chloro-2-(pyridin-2-yl)benzothiazoline (PyClBtH₂)Scheme II-2. Synthesis of PyClBtH₂

合成手順

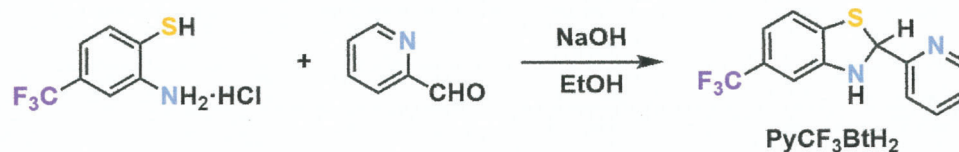
2-アミノ-4-クロロベンゼンチオール 4.06 g (25.5 mmol)と 2-ピリジンカルバルデヒド 2.44 mL (25.5 mmol)をエタノール 100 mLに加え、5時間還流した。反応溶液を約 10 mLまで濃縮後、熱ヘキサン 150 mLを加え、懸濁するまで攪拌しながら冷却した。沈殿をデカンテーションによって回収し、冷ヘキサン 5 × 50 mLで洗浄、濾別後、減圧乾燥することで淡橙色粉体として **PyClBtH₂**を得た。収量 5.37 g (21.6 mmol, 84.7%)。

性質

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 5.79 (brs, 1H, NH), 6.40 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, bt-H2), 6.65 (dd, *J* = 8.1 and 2.0 Hz, 1H, bt-H6), 6.70 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, bt-H4), 6.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, bt-H7), 7.26 (ddd, *J* = 7.6, 4.8 and 1.1 Hz, 1H, py-H5), 7.51 (d with fine coupling, *J* = 7.8 Hz, 1H, py-H3), 7.76 (ddd, *J* = 7.8, 7.6 and 1.8 Hz, 1H, py-H4), 8.50 (ddd, *J* = 4.8, 1.8 and 0.9 Hz, 1H, py-H6) ppm.

CHN elem. anal. Calcd for C₁₂H₉ClN₂S: C, 57.94; H, 3.65; N, 11.26. Found: C, 57.79; H, 3.55; N, 11.30.

IR (KBr): 3194 (s, N-H), 2928 (w), 2876 (w), 1582 (s), 1456 (s), 1436 (s), 1347 (m), 1076 (s), 839 (m), 803 (s), 748 (s) cm⁻¹.

3. 2-(Pyridin-2-yl)-5-(trifluoromethyl)benzothiazoline (PyCF₃BtH₂)Scheme II-3. Synthesis of PyCF₃BtH₂

合成手順

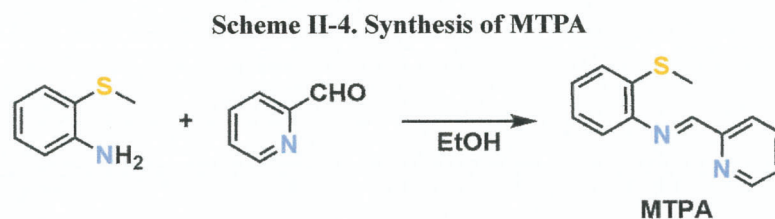
水酸化ナトリウム 0.829 g (20.7 mmol)を温エタノール 100 mL に溶解させた後、2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール塩酸塩 4.91 g (20.7 mmol)を加えた。生じた懸濁液に2-ピリジンカルバルデヒド 1.98 mL (20.7 mmol)を加え、5時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、濾過によって白色固体(塩化ナトリウム)を除去後、黄色濾液を少量の固体が析出するまで濃縮した。熱ヘキサン 150 mL を加えて懸濁するまで攪拌しながら冷却した。淡黄色沈殿をデカンテーションによって回収し、冷ヘキサン 3×20 mL で洗浄後、濾過した。得られた粉体をジクロロメタン 30 mL に溶解させ、濾過によって不溶性固体を除去後、黄色濾液を濃縮乾固し、減圧乾燥することで淡橙色粉体として **PyCF₃BtH₂** を得た。収量 3.13 g (11.1 mmol, 53.6%)。

性質

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 5.91 (brs, 1H, NH), 6.46 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, bt-H2), 6.92 (s, 1H, bt-H4), 6.95 (ddd, *J* = 7.9, 1.7 and 0.8 Hz, 1H, bt-H6), 7.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, bt-H7), 7.27 (ddd, *J* = 7.6, 4.8 and 1.1 Hz, 1H, py-H5), 7.51 (d with fine coupling, *J* = 7.8 Hz, 1H, py-H3), 7.77 (ddd, *J* = 7.8, 7.6 and 1.7 Hz, 1H, py-H4), 8.51 (ddd, *J* = 4.8, 1.7 and 0.9 Hz, 1H, py-H6) ppm.

CHN elem. anal. Calcd for C₁₃H₉F₃N₂S: C, 55.31; H, 3.21; N, 9.92. Found: C, 55.34; H, 2.97; N, 9.97.

IR (KBr): 3188 (m, N-H), 2891 (w), 1596 (m), 1459 (m), 1333 (s, C-F), 1246 (m), 1161 (s, C-F), 1112 (s, C-F), 1074 (s), 820 (m) cm⁻¹.

4. 2-Methylthio-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline (MTPA)

合成手順

MTPA は既報の方法を参考に合成した⁴。

2-ピリジンカルバルデヒド 0.776 mL (8.12 mmol)と 2-(メチルチオ)アニリン 1.00 mL (8.12 mmol)をエタノール 50 mL に溶解させ、5 時間還流した。反応溶媒を留去後、得られた黄色油状物質にヘキサン 80 mL を加えて懸濁するまで攪拌しながら冷却した。黄色沈殿をデカンテーションによって回収し、冷ヘキサン 3 × 20 mL で洗浄、濾別後、減圧乾燥することで明黄色粉体として MTPA を得た。収量 1.25 g (5.46 mmol, 62.7%)。

性質

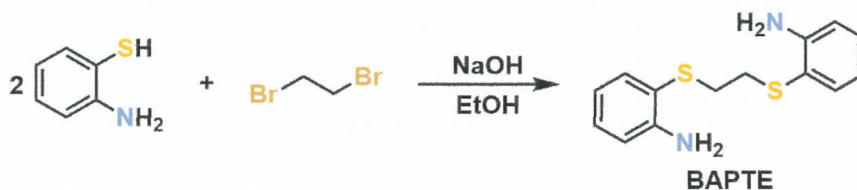
CHN elem. anal. Calcd for C₁₃H₁₂N₂S: C, 68.39; H, 5.30; N, 12.27. Found: C, 68.29; H, 5.15; N, 12.32.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 2.44 (s, 3H, SMe), 7.14 (d with fine coupling, *J* = 7.6 Hz, 1H, ph-H6), 7.17–7.21 (m, 1H, ph-H), 7.27–7.29 (m, 2H, ph-H), 7.45 (ddd, *J* = 7.6, 4.8 and 1.1 Hz, 1H, py-H5), 7.89 (ddd with fine coupling, *J* = 7.8, 7.6 and 1.7 Hz, 1H, py-H4), 8.20 (ddd, *J* = 7.8, 1.1 and 1.0 Hz, 1H, py-H3), 8.52 (s, 1H, CHN), 8.69 (ddd, *J* = 4.8, 1.7 and 1.0 Hz, 1H, py-H6) ppm.

IR (KBr): 3065 (w), 2979 (w), 2898 (w), 1623 (m, C=N), 1585 (m), 1565 (m), 1472 (s), 1436 (s), 781 (s), 743 (s) cm⁻¹.

5. 1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethane (BAPTE)

Scheme II-5. Synthesis of BAPTE



合成手順

BAPTE は既報の方法を参考に合成した⁵。

水酸化ナトリウム 0.979 g (24.5 mmol) をエタノール 100 mL に溶解後、1,2-ジブロモエタン 1.10 mL (12.9 mmol) と 2-アミノベンゼンチオール 3.00 g (24.0 mmol) を加え、15 時間還流した。反応混合物にエタノール 70 mL を加えて加熱することで溶液とした後、冷水 300 mL に注いで懸濁するまで攪拌しながら冷却した。濾過により集めた白色固体を減圧乾燥後、熱ヘキサン 230 mL を用いて目的物を抽出し、溶液を冷蔵庫内で 1 晩静置することで淡黄色結晶性固体を得た。濾過により集めた固体を冷ヘキサンで洗浄後、粉碎して減圧乾燥することで淡黄色粉体として **BAPTE** を得た。収量 1.80 g (650 mmol, 55.1%)。

性質

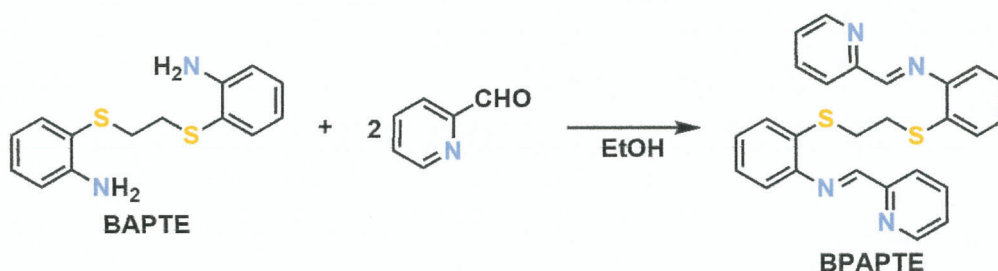
CHN elem. anal. Calcd for $C_{14}H_{16}N_2S_2$: C, 60.83; H, 5.83; N, 10.13. Found: C, 60.91; H, 5.87; N, 10.12.

1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 2.81 (s, 4H, CH_2), 4.63 (brs, 4H, NH_2), 6.57 (ddd, $J = 7.7, 7.3$ and 1.4 Hz, 2H, ph-H5), 6.71 (dd, $J = 8.2$ and 1.4 Hz, 2H, ph-H3), 7.07 (ddd, $J = 8.2, 7.3$ and 1.8 Hz, 2H, ph-H4), 7.24 (dd, $J = 7.7$ and 1.8 Hz, 2H, ph-H6) ppm.

IR (KBr): 3388 (s, N-H), 3361 (s, N-H), 3295 (s), 1620 (s), 1479 (s), 1447 (s), 1305 (m), 1206 (m), 858 (m), 750 (s), 698 (m), 467 (m) cm^{-1} .

6. 1,2-Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane (BPAPTE)

Scheme II-6. Synthesis of BPAPTE



合成手順

BPAPTE は既報の方法を参考に合成し⁶, 精製は市販の脱水アセトニトリルを用いて行った。

BPAPTE 803 mg (2.90 mmol)と 2-ピリジンカルバルデヒド 0.560 mL (5.86 mmol)をエタノール 30 mL に加え, 4 時間還流した。反応溶媒を留去後, 得られた濃黄色油状物質を熱アセトニトリルに溶解させ, 1 晩冷蔵庫で静置して黄色固体を析出させた。デカンテーションによって回収し, 冷アセトニトリル 4 × 30 mL で固体を洗浄, 濾別後, 少量の冷アセトニトリルで洗浄して減圧乾燥することで黄色粉体として BPAPTE を得た。収量 873 mg (1.92 mmol, 66.2%)。

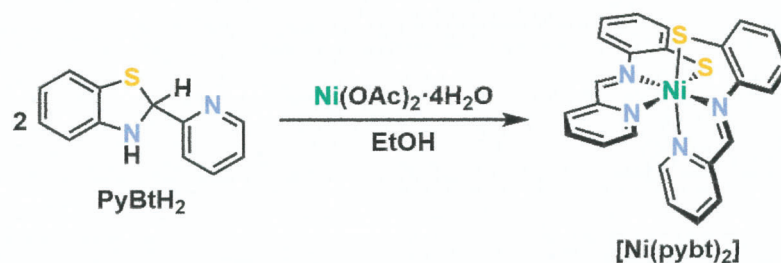
性質

CHN elem. anal. Calcd for C₂₆H₂₂N₄S₂: C, 68.69; H, 4.88; N, 12.32. Found: C, 68.64; H, 4.94; N, 12.31.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 3.19 (s, 4H, CH₂), 7.13 (dd, *J* = 7.6 and 1.6 Hz, 2H, ph-H3), 7.19 (ddd, *J* = 7.6, 7.4 and 1.6 Hz, 2H, ph-H5), 7.25 (ddd, *J* = 7.6, 7.4 and 1.5 Hz, 2H, ph-H4), 7.32 (dd, *J* = 7.6 and 1.5 Hz, 2H, ph-H6), 7.44 (ddd, *J* = 7.6, 4.8 and 1.3 Hz, 2H, py-H5), 7.86 (ddd, *J* = 7.8, 7.6 and 1.7 Hz, 2H, py-H4), 8.13 (ddd, *J* = 7.8, 1.3 and 1.0 Hz, 2H, py-H3), 8.46 (s, 2H, CHN), 8.68 (ddd, *J* = 4.8, 1.7 and 1.0 Hz, 2H, py-H6) ppm.

IR (KBr): 3059 (w), 2919 (w), 1622 (m, C=N), 1565 (m), 1473 (s), 1435 (m), 1262 (m), 775 (s), 735 (s), 493 (m) cm⁻¹.

第二項 錯体の合成

1. Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pybt)₂])Scheme II-7. Synthesis of [Ni(pybt)₂]

合成手順

PyBtH₂ 304 mg (1.42 mmol)をエタノール 20 mL に溶解後、酢酸ニッケル(II)四水和物 173 mg (0.694 mmol)を加え、1時間還流した。得られた暗褐色の懸濁液から暗褐色の粉体を濾別し、エタノール 3 × 20 mL で洗浄後、減圧乾燥することで暗青色粉体として**[Ni(pybt)₂]**を得た。収量 246 mg (0.507 mmol, 73.1%)。X線構造解析に適した単結晶は、粉体試料をDMFに溶解させ、ジエチルエーテルを貧溶媒とした液-液拡散法によって作成した。

性質

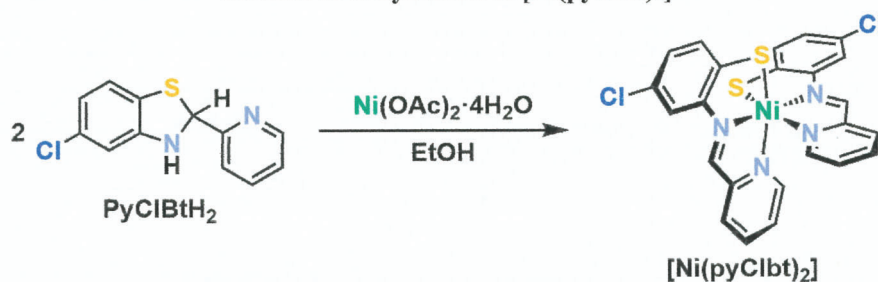
CHN elem. anal. Calcd for C₂₄H₁₈N₄NiS₂: C, 59.40; H, 3.74; N, 11.55. Found: C, 59.19; H, 3.63; N, 11.36.

¹H NMR (400 MHz, DMF-*d*₇): No distinct signal except signals for protons of residual solvent and protons of H₂O.

IR (KBr): 3044 (w), 1599 (m, C=N), 1472 (s), 1447 (s), 1282 (m), 1119 (s), 1065 (s), 775 (s), 742 (s), 712 (m) cm⁻¹.

X-band solid-state ESR: $g_{\text{iso}} = 2.07$.

UV-vis-NIR (DMF) λ_{max} ($\epsilon_{\text{M}}/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 608 (6630) nm.

2. Bis[4-chloro-2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ([Ni(pyClbt)₂])Scheme II-8. Synthesis of [Ni(pyClbt)₂]

合成手順

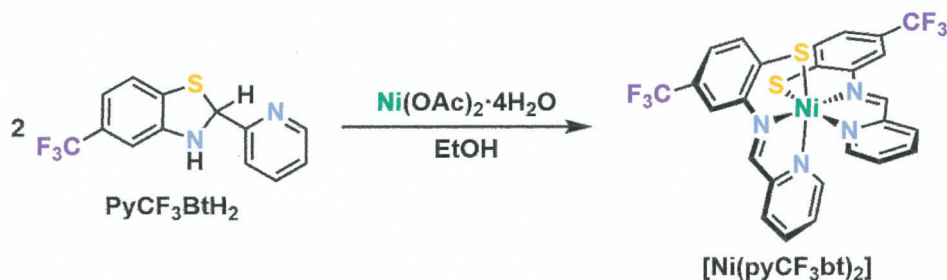
PyClbtH₂ 313 mg (1.26 mmol)をエタノール 20 mL に溶解後、酢酸ニッケル(II)四水和物 156 mg (0.627 mmol)を加え、1 時間還流した。得られた黒色の懸濁液から暗青色の粉体を濾別し、エタノール 3 × 20 mL で洗浄後、減圧乾燥することで暗青色粉体として[Ni(pyClbt)₂]を得た。収量 322 mg (0.581 mmol, 92.7%)。X 線構造解析に適した単結晶は、脱水 DMF に粉体試料を溶解させ、ジエチルエーテルを貧溶媒とした液-液拡散法によって作成した。

性質

CHN elem. anal. Calcd for C₂₄H₁₆Cl₂N₄NiS₂: C, 52.02; H, 2.91; N, 10.11. Found: C, 52.01; H, 2.94; N, 9.96.

UV-vis-NIR (DMF) λ_{max} (ε_M/M⁻¹ cm⁻¹) 613 (5875) nm.

IR (KBr): 3047 (w), 1601 (m, C=N), 1472 (s), 1447 (s), 1229 (m), 1173 (m), 1127 (m), 1095 (s), 1060 (s), 933 (m), 771 (m), 609 (m) cm⁻¹.

3. Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)-4-(trifluoromethyl)benzenethiolato]nickel(II) ($[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$)Scheme II-9. Synthesis of $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ 

合成手順

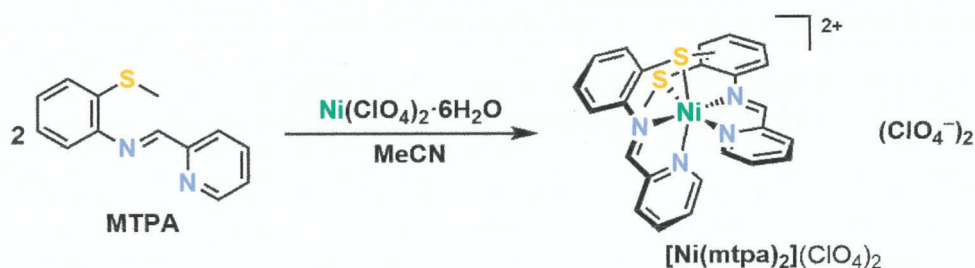
$\text{PyCF}_3\text{BtH}_2$ 509 mg (1.80 mmol)をエタノール 20 mL に溶解後、酢酸ニッケル(II)四水和物 224 mg (0.899 mmol)を加え、1時間還流した。得られた黒色の懸濁液から暗紫色の粉体を濾別し、エタノール 3×20 mL で洗浄後、減圧乾燥することで暗紫色粉体として $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ を得た。収量 535 mg (0.862 mmol, 95.9%)。X線構造解析に適した単結晶は、脱水 DMF に粉体試料を溶解させ、アセトンを貧溶媒とした蒸気拡散法によって作成した。

性質

CHN elem. anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_4\text{NiS}_2$: C, 50.26; H, 2.60; N, 9.02. Found: C, 50.12; H, 2.72; N, 8.94.

IR (KBr): 3052 (w), 1598 (m, C=N), 1477 (m), 1322 (vs, C-F), 1255 (m), 1230 (m), 1163 (s), 1104 (s, C-F), 1084 (s, C-F), 941 (m), 771 (m), 499 (m) cm^{-1} .

UV-vis-NIR (DMF) λ_{max} ($\varepsilon_{\text{M}}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 571 (6305), 307 (49476) nm.

4. Bis[2-methylthio-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline]nickel(II) Diperchlorate ($[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$)Scheme II-10. Synthesis of $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

合成手順

$[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ は既報の方法を参考に合成した⁴。

過塩素酸ニッケル(II)六水和物 429 mg (1.16 mmol)を脱水アセトニトリル 30 mL に溶解させた明青色溶液に、**MTPA** 533 mg (2.34 mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。赤褐色の反応溶液を蒸発乾固後、脱水アセトニトリル 20 mL に溶解させ、ジエチルエーテル 150 mL を加えて再沈殿させた。赤褐色沈殿をデカンテーションにより回収し、ジエチルエーテル 3 × 30 mL で洗浄後、ジエチルエーテル 50 mL に懸濁させてから濾別して減圧乾燥することで赤褐色粉体として $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ を得た。収量 826 mg (1.16 mmol, 100%)。X線構造解析に適した単結晶は、粉体試料を脱水アセトニトリルに溶解させ、ジエチルエーテルを貧溶媒とした蒸気拡散法によって作成した。

性質

CHN elem. anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_8\text{S}_2$: C, 43.72; H, 3.39; N, 7.84. Found: C, 43.76; H, 3.54; N, 8.01.

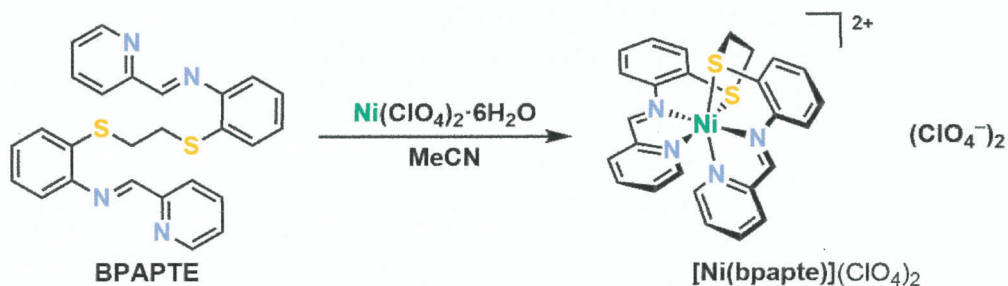
UV-vis-NIR (DMF) λ_{max} ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 817 (15), 363 (7853) nm.

IR (KBr): 3067 (w), 3011 (w), 2927 (w), 1596 (m, C=N), 1483 (m), 1146 (s, Cl-O), 1119 (vs, Cl-O), 1087 (vs, Cl-O), 787 (m), 744 (m), 625 (s), 504 (m) cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): No distinct signal except signals for protons of residual solvent and protons of H_2O is observed.

5. {1,2-Bis[2-(pyridine-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane}nickel(II)
 ([Ni(bpapte)](ClO₄)₂)

Diperchlorate

Scheme II-11. Synthesis of [Ni(bpapte)](ClO₄)₂

合成手順

過塩素酸ニッケル(II)六水和物 248 mg (0.677 mmol)を脱水アセトニトリル 50 mL に溶解させた明青色溶液に, **BPAPTE** 312 mg (0.686 mmol)を加え, 室温で4時間攪拌した。赤褐色の反応溶液から溶媒を留去後, 得られた赤褐色油状物質を脱水アセトニトリル 30 mL に溶解させた。残渣を濾過によって除去し, 赤褐色濾液にジエチルエーテル 200 mL を加えて再沈殿させた。沈殿を濾別後, 少量のジエチルエーテルで洗浄して減圧乾燥することで赤褐色粉体として[Ni(bpapte)](ClO₄)₂を得た。収量 408 mg (0.573 mmol, 84.6%)。X線構造解析に適した単結晶は, 粉体試料を脱水アセトニトリルに溶解させ, ガラス管(6 mm I. D.)中で貧溶媒としてジエチルエーテルを液-液拡散させることによって作成した。

性質

CHN elem. anal. Calcd for C₂₆H₂₂Cl₂N₄NiO₈S₂: C, 43.84; H, 3.11; N, 7.87. Found: C, 43.58; H, 3.10; N, 7.67.

UV-vis (DMF) λ_{\max} ($\epsilon_M/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 370 (13999) sh, 350 (24214), 335 (25319), 321 (22227) sh nm.

X-band solid-state ESR: $g_{\text{iso}} = 2.07$.

IR (KBr): 3060 (w), 3009 (w), 2912 (w), 1595 (s, C=N), 1480 (s), 1144 (vs, Cl-O), 1117 (vs, Cl-O), 1089 (vs, Cl-O), 783 (s), 628 (s) cm⁻¹.

第二節 結果と考察

第一項 配位子の合成

1. 2-(Pyridin-2-yl)benzothiazoline (**PyBtH₂**)

PyBtH₂ は既報の方法を参考に合成した¹⁻³。2-アミノベンゼンチオールと 2-ピリジンカルバルデヒドをモル比 1:1 で反応させることによって反応生成物を白色粉体として回収した。重アセトニトリル溶液の ¹H NMR スペクトルは **PyBtH₂** の構造に対応するシグナルを示した。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 3194 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。CHN 元素分析の結果は **PyBtH₂** の組成に対応する計算値と ±0.3% 未満で一致した。以上より、**PyBtH₂** が得られたことを確認した (収率 88.5%)。

2. 5-Chloro-2-(pyridin-2-yl)benzothiazoline (**PyClBtH₂**)

2-アミノ-4-クロロベンゼンチオールと 2-ピリジンカルバルデヒドをモル比 1:1 で反応させることによって反応生成物を淡橙色粉体として回収した。重アセトニトリル溶液の ¹H NMR スペクトルは **PyClBtH₂** の構造に対応するシグナルを示した。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 3194 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。CHN 元素分析の結果は **PyClBtH₂** の組成に対応する計算値と ±0.3% 未満で一致した。以上より、**PyClBtH₂** が得られたことを確認した (収率 88.5%)。

3. 2-(Pyridin-2-yl)-5-(trifluoromethyl)benzothiazoline (**PyCF₃BtH₂**)

2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール塩酸塩を水酸化ナトリウムで中和後、1 当量の 2-ピリジンカルバルデヒドと反応させることによって反応生成物を淡橙色粉体として回収した。重アセトニトリル溶液の ¹H NMR スペクトルは **PyCF₃BtH₂** の構造に対応するシグナルを示した。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは、3188 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動、さらに 1333, 1161 および 1112 cm⁻¹ に C-F 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。CHN 元素分析の結果は **PyCF₃BtH₂** の組成に対応する計算値と ±0.3% 未満で一致した。以上より、**PyCF₃BtH₂** が得られたことを確認した (収率 53.6%)。

4. 2-Methylthio-N-(pyridin-2-ylmethylene)aniline (**MTPA**)

MTPA は既報の方法を参考に合成した⁴。2-ピリジンカルバルデヒドと 2-(メチルチオ)アニリンをモル比 1:1 で反応させることによって反応生成物を明黄色粉体として回収した。重アセトニトリル溶液の ¹H NMR スペクトルは **MTPA** の構造に対応するシグナルを示した。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 1623 cm⁻¹ に C=N 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。

CHN 元素分析の結果は **MTPA** の組成に対応する計算値と±0.3%未満で一致した。以上より、**MTPA** が得られたことを確認した(収率 62.7%)。

5. 1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethane (**BAPTE**)

BAPTE は既報の方法を参考に合成した⁵。塩基として水酸化ナトリウムを用い、1,2-ジブromoエタンと 2-アミノベンゼンチオールをモル比 1:1 で反応させることによって反応生成物を淡黄色粉体として回収した。重アセトニトリル溶液の ¹H NMR スペクトルは **BAPTE** の構造に対応するシグナルを示した。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 3388 および 3361 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。CHN 元素分析の結果は **BAPTE** の組成に対応する計算値と±0.3%未満で一致した。以上より、**BAPTE** が得られたことを確認した(収率 55.1%)。

6. 1,2-Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane (**BPAPTE**)

BPAPTE は既報の方法を参考に合成した⁶。**BAPTE** と 2-ピリジンカルバルデヒドをモル比 1:1 で反応させることによって反応生成物を黄色粉体として回収した。重アセトニトリル溶液の ¹H NMR スペクトルは **BPAPTE** の構造に対応するシグナルを示した。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 1622 cm⁻¹ に C=N 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。CHN 元素分析の結果は **BPAPTE** の組成に対応する計算値と±0.3%未満で一致した。以上より、**BPAPTE** が得られたことを確認した(収率 66.2%)。

第二項 錯体の合成

1. Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ($[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$)

PyBtH_2 のエタノール溶液に 1/2 当量の酢酸ニッケル(II)四水和物を加えると淡黄色溶液は直ちに暗褐色懸濁液となり，反応生成物は暗青色粉体として得られた。

粉体試料を DMF に溶解させ，ジエチルエーテルを貧溶媒とした液-液拡散法によって単結晶 X 線構造解析に適した黒色ブロック状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析により， $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ は，2-ピリジルベンゾチアゾリンが構造異性体であるシッフ塩基として，チオラト硫黄原子とイミノ窒素原子に加えてピリジン窒素原子でも配位し，その $S^{\wedge}N^{\wedge}N$ 三座配位子 2 つが *mer* 型で配位した六配位八面体型の含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体であった (Figure II-1)。

粉体試料については，重 DMF 溶液の ^1H NMR スペクトル測定，IR スペクトル測定および CHN 元素分析を行った。 ^1H NMR スペクトルは反磁性領域にシグナルを示さなかったことから， $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ は溶液中においても八面体構造を保持していると考えられる。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 1599 cm^{-1} に C=N 伸縮振動に帰属できるピークが観測され，この結果は，単結晶 X 線構造解析において N1-C7 および N3-C19 の結合がその距離から二重結合であったことと一致している。CHN 元素分析の結果は $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の組成に対応する計算値と $\pm 0.3\%$ 未満で一致した。以上より，得られた暗青色粉体も $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ と考えられる (収率 73.1%)。

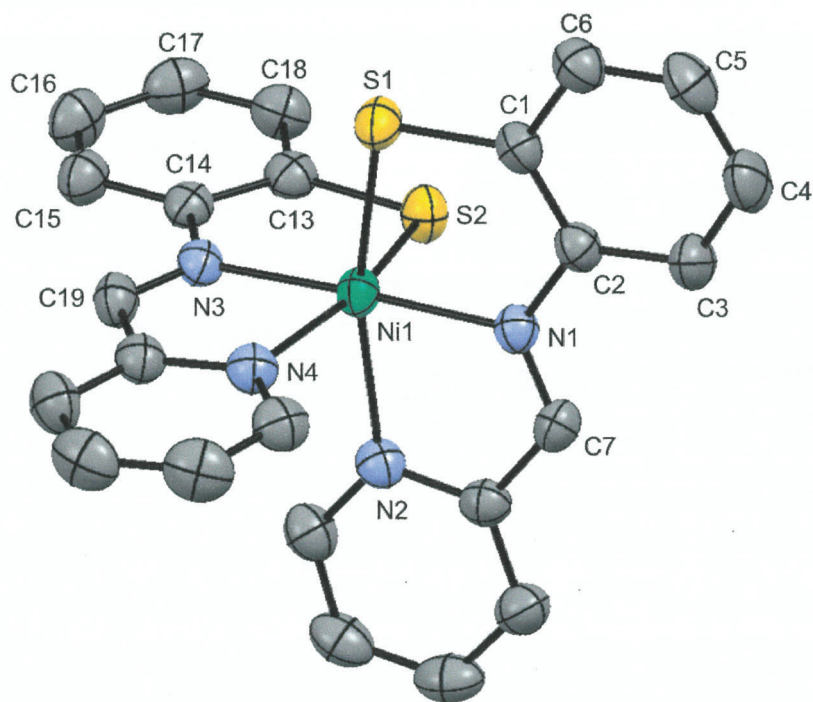


Figure II-1. Molecular structure of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$. Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. A solvated DMF molecule and hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table II-1. Crystal Data and Structure Refinement for [Ni(pybt)₂] \cdot DMF

Empirical formula	C ₂₇ H ₂₅ N ₅ NiOS ₂
Formula weight	558.35
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	black, block
Crystal size	0.11 \times 0.10 \times 0.04 mm ³
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.3962(4) Å <i>b</i> = 18.9231(4) Å <i>c</i> = 12.9723(4) Å β = 114.313(4) °
Volume	2549.38(15) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.455 g/cm ³
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0446
<i>wR</i> ₂ (all reflections) ^{b)}	0.1220
Goodness of fit indicator	1.065

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

b) $wR_2 = [\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$

CCDC number: 1970598

2. Bis[4-chloro-2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)benzenethiolato]nickel(II) ($[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$)

PyClbtH_2 のエタノール溶液に 1/2 当量の酢酸ニッケル(II)四水和物を加えると淡橙色溶液は直ちに黒色懸濁液となり，反応生成物は暗青色粉体として得られた。

粉体試料を脱水 DMF に溶解させ，ジエチルエーテルを貧溶媒とした液-液拡散法によって単結晶 X 線構造解析に適した黒色ブロック状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析の結果， $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ は，配位硫黄原子のパラ位に塩素原子を有し， $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ と同様の配位様式を有する含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体であった (Figure II-2)。

粉体試料については，IR スペクトル測定および CHN 元素分析を行った。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは 1601 cm^{-1} に C=N 伸縮振動に帰属できるピークが観測され，この結果は単結晶 X 線構造解析の結果と一致している。CHN 元素分析の結果は $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ の組成に対応する計算値と $\pm 0.3\%$ 未満で一致した。以上より，得られた暗青色粉体も $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ と考えられる (収率 92.7%)。

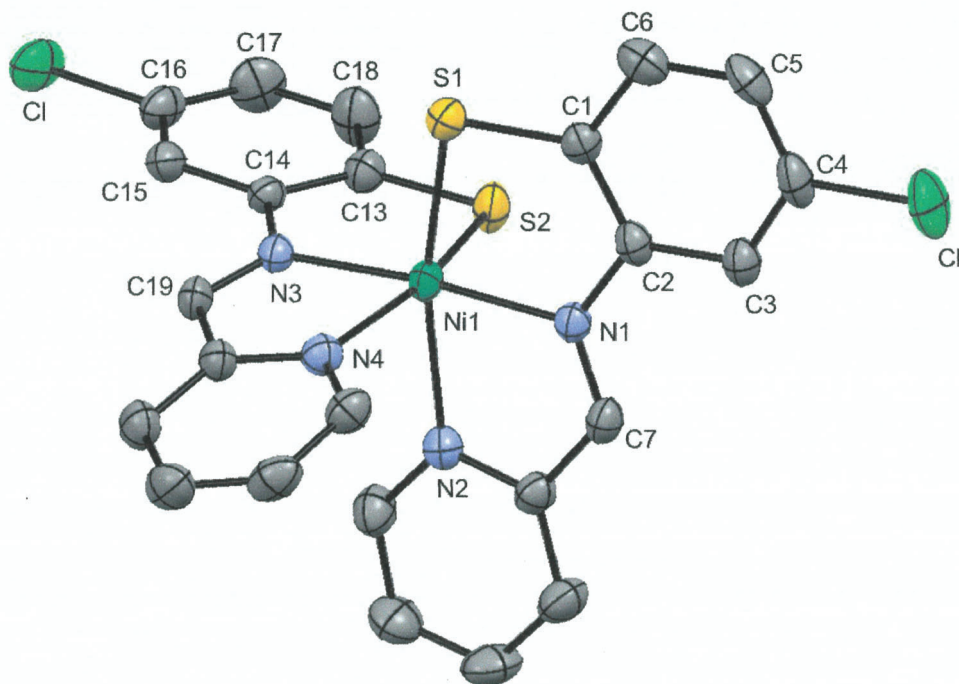


Figure II-2. Molecular structure of $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$. Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table II-2. Crystal Data and Structure Refinement for [Ni(pyClbt)₂]

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ NiS ₂
Formula weight	554.14
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	black, block
Crystal size	0.21 × 0.14 × 0.10 mm ³
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.9125(3) Å <i>b</i> = 12.1348(5) Å <i>c</i> = 12.2295(5) Å α = 67.774(4) ° β = 69.928(3) ° γ = 87.213(3) °
Volume	1144.97(9) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.607 g/cm ³
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0348
<i>wR</i> ₂ (all reflections) ^{b)}	0.0917
Goodness of fit indicator	1.047

$$\text{a) } R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$\text{b) } wR_2 = [\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$$

CCDC number: 1970596

3. Bis[2-(pyridin-2-ylmethyleneamino)-4-(trifluoromethyl)benzenethiolato]nickel(II) ($[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$)

$\text{PyCF}_3\text{BtH}_2$ のエタノール溶液に 1/2 当量の酢酸ニッケル(II)四水和物を加えると淡橙色溶液は直ちに黒色懸濁液となり、反応生成物は暗紫色粉体として得られた。

粉体試料を脱水 DMF に溶解させ、アセトンを貧溶媒とした蒸気拡散法によって単結晶 X 線構造解析に適した黒色板状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ は、配位硫黄原子のパラ位にトリフルオロメチル基を有し、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ と同様の配位様式を有する含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体であった(Figure II-3)。

粉体試料については、IR スペクトル測定および CHN 元素分析を行った。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは、 1598 cm^{-1} に C=N 伸縮振動、さらに 1322 , 1104 および 1084 cm^{-1} に C-F 伸縮振動に帰属できるピークが観測され、この結果は単結晶 X 線構造解析の結果と一致している。CHN 元素分析の結果は $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ の組成に対応する計算値と $\pm 0.3\%$ 未満で一致した。以上より、得られた暗紫色粉体も $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ と考えられる(収率 95.9%)。

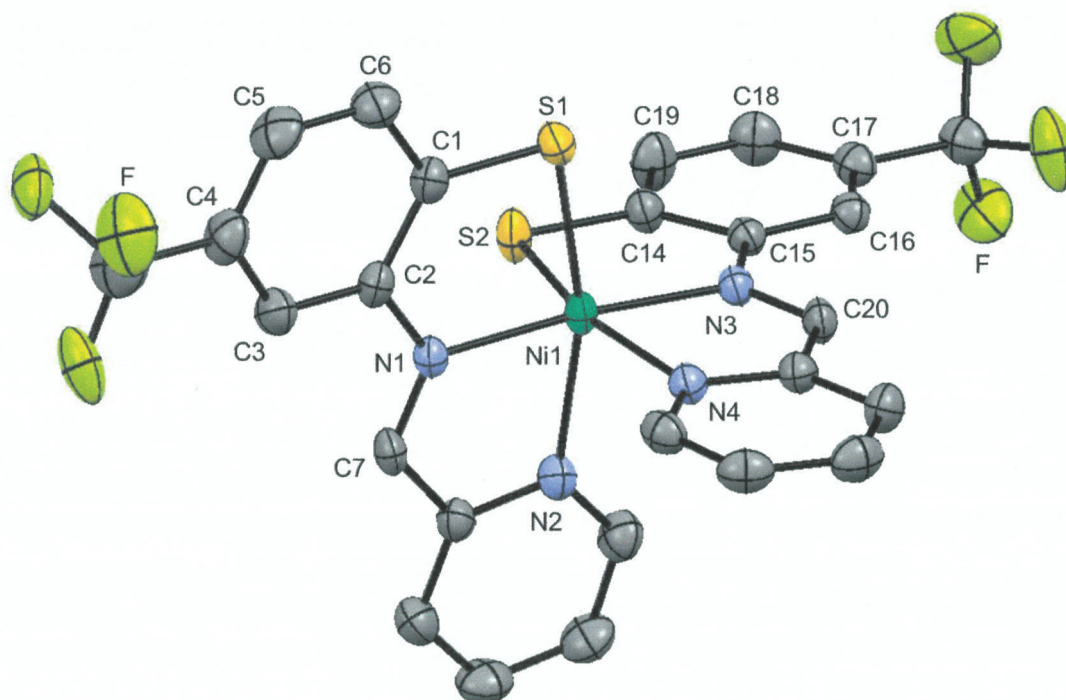


Figure II-3. Molecular structure of $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$. Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. A solvated Me_2CO molecule, disordered parts and hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table II-3. Crystal Data
and Structure Refinement for [Ni(pyCF₃bt)₂]·Me₂CO**

Empirical formula	C ₂₉ H ₂₂ F ₆ N ₄ NiOS ₂
Formula weight	679.33
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	black, plate
Crystal size	0.28 × 0.22 × 0.08 mm ³
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.3997(2) \text{ \AA}$ $b = 12.7078(2) \text{ \AA}$ $c = 13.3086(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 114.490(2)^\circ$ $\beta = 111.726(2)^\circ$ $\gamma = 92.4482(17)^\circ$
Volume	1446.31(6) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.560 g/cm ³
$R_1 (I > 2.00\sigma(I))^a$	0.0310
wR_2 (all reflections) ^{b)}	0.0880
Goodness of fit indicator	1.059

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

b) $wR_2 = [\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$

CCDC number: 1970597

4. Bis[2-methylthio-*N*-(pyridin-2-ylmethylene)aniline]nickel(II) Diperchlorate ($[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$)

$[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ は既報の方法を参考に合成した⁴。過塩素酸ニッケル(II)六水和物を脱水アセトニトリルに溶解させた明青色溶液に2当量の MTPA を加えると次第に赤褐色溶液となり、反応生成物は赤褐色粉体として得られた。

粉体試料を脱水アセトニトリルに溶解させ、ジエチルエーテルを貧溶媒とした蒸気拡散法によって単結晶 X 線構造解析に適した褐色針状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ は、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ における硫黄原子上へのメチル基の導入によってチオエーテルの硫黄原子が配位した $S^{\wedge}N^{\wedge}N$ 三座配位子 2 つからなる *mer* 型の六配位八面体構造の含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体であった。対アニオンとして過塩素酸イオンを 2 つ有する二価カチオン性錯体であり、Patra らによって報告されたものと同一であることが確認された (Figure II-4)⁴。

粉体試料については、アセトニトリル溶液の吸収スペクトル測定、IR スペクトル測定および CHN 元素分析を行った。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは、 1596 cm^{-1} に C=N 伸縮振動、さらに 1146 , 1119 および 1087 cm^{-1} に対イオンとして存在する過塩素酸イオンの Cl-O 伸縮振動に帰属できるピークが観測された。この結果は、単結晶 X 線構造解析において N1-C8 および N3-C21 が二重結合であり、対アニオンとして過塩素酸イオンを有していたことと一致している。CHN 元素分析の結果は $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ の組成に対応する計算値と $\pm 0.3\%$ 未満で一致した。アセトニトリル溶液の吸収スペクトルは既報のスペクトルと一致した。以上より、赤褐色粉体として $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ が得られたことを確認した (収率 100%)。

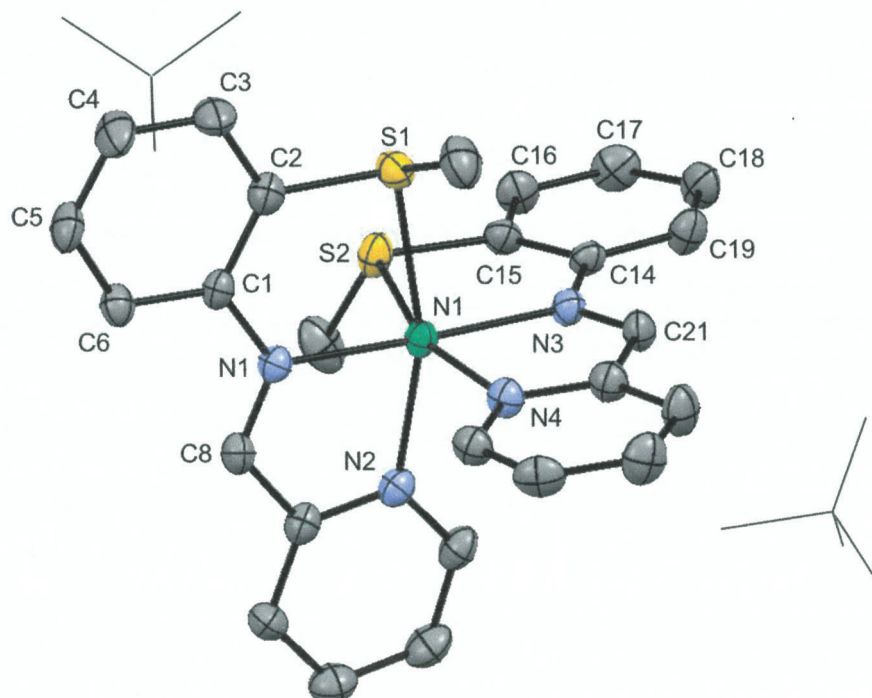


Figure II-4. Structure of $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$. Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. ClO_4^- are shown in wireframe and disordered parts and hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table II-4. Crystal Data and Structure Refinement for [Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂

Empirical formula	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ NiO ₈ S ₂
Formula weight	714.22
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	brown, needle
Crystal size	0.07 × 0.05 × 0.04 mm ³
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.5516(3) Å <i>b</i> = 10.2011(3) Å <i>c</i> = 33.0145(8) Å
Volume	2880.04(15) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.647 g/cm ³
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0505
<i>wR</i> ₂ (all reflections) ^{b)}	0.1271
Goodness of fit indicator	1.043

$$a) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$b) wR_2 = [\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$$

CCDC number: 1970599

5. {1,2-Bis[2-(pyridine-2-ylmethyleneamino)phenylthio]ethane}nickel(II)
([Ni(bpapte)](ClO₄)₂)

Diperchlorate

過塩素酸ニッケル(II)六水和物を脱水アセトニトリルに溶解させた明青色溶液に 1 当量の BPAPTE を加えると次第に赤褐色溶液となり、反応生成物は赤褐色粉体として得られた。

粉体試料を脱水アセトニトリルに溶解させ、ガラス管中で貧溶媒としてジエチルエーテルを液-液拡散させることで単結晶 X 線構造解析に適した橙色ブロック状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、[Ni(bpapte)](ClO₄)₂ は、[Ni(pybt)]₂ における 2 つの配位硫黄原子がエチレン鎖によって連結されたチオエーテル構造を含む N^NS^SN^N 六座配位子を有する六配位八面体構造の含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体であり、2 つの S^NN ユニットは *mer* 型で配位していた。また、対アニオンとして過塩素酸イオンを 2 つ有する二価カチオン性錯体であった (Figure II-5)。

粉体試料については、IR スペクトル測定および CHN 元素分析を行った。臭化カリウム錠剤における IR スペクトルでは、1595 cm⁻¹ に C=N 伸縮振動、さらに 1144, 1117 および 1089 cm⁻¹ に対イオンとして存在する過塩素酸イオンの Cl-O 伸縮振動に帰属できるピークが観測され、この結果は単結晶 X 線構造解析において N1-C7 および N3-C19 が二重結合であり、対アニオンとして過塩素酸イオンを有していたことと一致している。CHN 元素分析の結果は、[Ni(bpapte)](ClO₄)₂ の組成に対応する計算値と ±0.3% 未満で一致した。以上より、得られた赤褐色粉体も [Ni(bpapte)](ClO₄)₂ と考えられる (収率 84.6%)。

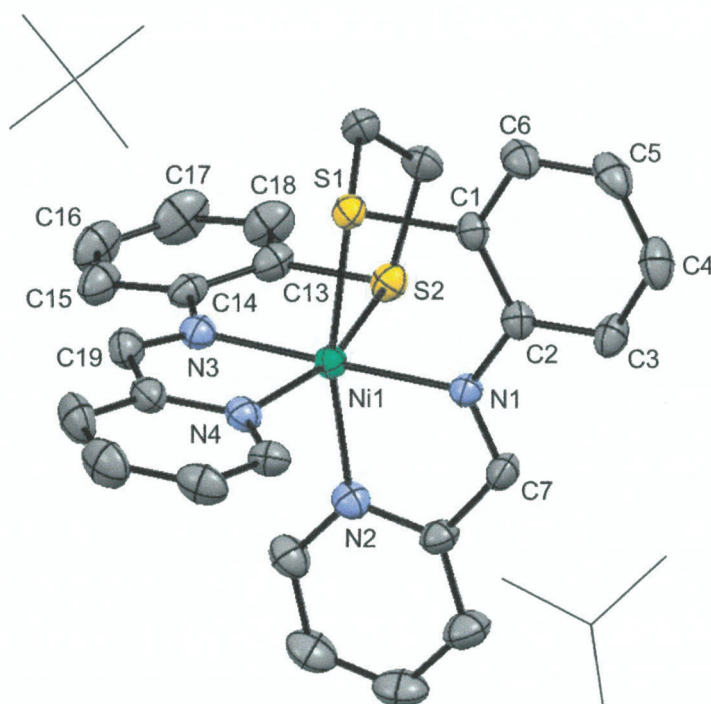


Figure II-5. Structure of [Ni(bpapte)](ClO₄)₂. Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. ClO₄⁻ are shown in wireframe and solvated MeCN molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table II-5. Crystal Data
and Structure Refinement for [Ni(bpapte)](ClO₄)₂·2MeCN**

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ NiO ₈ S ₂
Formula weight	794.31
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	orange, block
Crystal size	0.16 × 0.15 × 0.08 mm ³
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>Cc</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 21.948(2) Å <i>b</i> = 8.33062(19) Å <i>c</i> = 20.7006(8) Å <i>β</i> = 115.404(5) °
Volume	3419.0(4) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.543 g/cm ³
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0346
<i>wR</i> ₂ (all reflections) ^{b)}	0.0941
Goodness of fit indicator	1.060

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

b) $wR_2 = [\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$

CCDC number: 1970593

第三項 錯体の構造

1968年に、Livingstoneらによって、 PyBtH_2 と酢酸ニッケル(II)の反応により暗青色を呈する錯体が生成することは既に報告されていた⁷。しかしながら、 pybt が mer 型で配位したコバルト(III)錯体⁸や類似の骨格を有するニッケル(II)錯体^{4,9}のX線構造解析は後に報告されているものの、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ についてはX線構造解析による詳細な構造が今まで明らかになっていなかった。

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2]^{2+}$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})]^{2+}$ はいずれも $S^{\wedge}N^{\wedge}N$ ユニットが mer 型で配位し、ニッケル周りは歪んだ八面体構造をとっている(Figure II-1-II-5およびTable II-6)。特に、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類($[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$)は、ニッケル中心とチオラト硫黄原子およびイミン窒素原子間は典型的な結合距離を有しているが、ニッケル中心とピリジン窒素原子間の結合距離は $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bpapte})]^{2+}$ および他の八面体型錯体のものよりも長く¹⁰、これは配位したチオラト硫黄原子のトランス影響に起因している¹¹。また、側鎖がフェニル基の場合に得られる平面四配位の含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体は cis 型の配位様式であるため、フェニル基同士の接触を避けるように、その中心金属周りは歪んだ平面正方形の配位様式となる^{2,3}。この側鎖をピリジル基とした場合、そのような歪みに加えて、ピリジン窒素原子のドナー性および安定な5員キレート環の形成が可能であるため、六配位八面体構造をとったと考えられる。

Table II-6. Selected Bond Lengths (Å) and Dihedral Angle (deg.) for [Ni(pybt)₂], [Ni(phClbt)₂], [Ni(phCF₃bt)₂], [Ni(mtpa)₂]²⁺ and [Ni(bpapte)]²⁺

	[Ni(pybt) ₂]	[Ni(pyClbt) ₂]	[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	[Ni(mtpa) ₂] ²⁺	[Ni(bpapte)] ²⁺
Ni(1)-S(1)	2.4035(11)	2.3780(9)	2.3961(6)	2.4543(14)	2.4033(8)
Ni(1)-S(2)	2.3833(8)	2.3790(8)	2.3983(7)	2.4220(14)	2.4086(11)
Ni(1)-N(1)	2.037(2)	2.032(2)	2.0420(19)	2.029(4)	2.032(2)
Ni(1)-N(3)	2.037(2)	2.030(2)	2.0476(19)	2.045(4)	2.032(2)
Ni(1)-N(2)	2.142(3)	2.157(2)	2.1342(15)	2.088(4)	2.068(3)
Ni(1)-N(4)	2.127(2)	2.129(2)	2.137(2)	2.077(4)	2.061(4)
S(1)-C(1)	1.747(3)	1.742(3)	1.736(2)	1.779(5)	1.788(3)
S(2)-C(13)	1.737(3)	1.735(3)	1.734(3)	1.779(5)	1.781(3)
N(1)-C(2)	1.418(4)	1.405(4)	1.417(3)	1.405(6)	1.410(4)
N(3)-C(14)	1.409(4)	1.410(3)	1.416(3)	1.407(6)	1.427(5)
N(1)-C(7)	1.281(5)	1.282(3)	1.283(2)	1.285(6)	1.286(4)
N(3)-C(19)	1.285(3)	1.281(4)	1.285(3)	1.282(6)	1.280(5)
C(1)-C(2)	1.402(5)	1.404(3)	1.417(3)	1.405(7)	1.392(4)
C(13)-C(14)	1.409(4)	1.406(4)	1.415(4)	1.394(7)	1.396(6)
C(1)-C(6)	1.409(5)	1.405(5)	1.411(3)	1.387(7)	1.394(5)
C(13)-C(18)	1.407(4)	1.405(4)	1.410(3)	1.399(7)	1.395(6)
C(2)-C(3)	1.396(4)	1.399(4)	1.393(3)	1.404(6)	1.402(4)
C(14)-C(15)	1.396(4)	1.393(3)	1.394(3)	1.401(7)	1.401(4)
C(3)-C(4)	1.369(6)	1.365(5)	1.380(3)	1.376(7)	1.381(5)
C(15)-C(16)	1.370(5)	1.369(4)	1.380(3)	1.382(8)	1.365(7)
C(4)-C(5)	1.383(6)	1.373(4)	1.398(3)	1.376(8)	1.374(5)
C(16)-C(17)	1.380(4)	1.382(4)	1.397(4)	1.390(8)	1.377(8)
C(5)-C(6)	1.376(5)	1.371(4)	1.370(4)	1.383(8)	1.389(4)
C(17)-C(18)	1.381(5)	1.365(4)	1.364(4)	1.372(8)	1.377(5)
Dihedral angle ^a	83.51	84.47	86.76	85.77	87.95

^aDihedral angle composed of NiSN planes

第四項 錯体の分光学的性質

一般に d-d 遷移は禁制遷移であるため、吸収スペクトルにおけるピークのもル吸光係数 (ϵ_{\max}) は非常に小さい ($\epsilon_{\max} < 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。しかしながら、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 、 $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ は、それぞれ、608、613 および 571 nm に ϵ_{\max} が $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の吸収ピークを示した (Figure II-6A)。そのような吸収ピークは配位硫黄原子がアルキル化されている $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ では見られなかった (Figure II-6B)。Mascharak らは、**pybt** が *mer* 型で配位したコバルト(III)錯体の吸収スペクトルにおいて、類似の吸収ピークを示すことを報告しており⁸、その錯体の配位硫黄原子をチオラト硫黄原子からスルフィナト硫黄原子に変換すると消失することから、その吸収ピークはチオラト硫黄原子からコバルト(III)中心への電荷移動 (ligand-to-metal charge transfer, LMCT) であると帰属している。このことは、チオラト硫黄原子で配位している $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類においてのみ対応する吸収ピークが見られ、アルキル化されている $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ では見られないことから裏付けられる。加えて、そのような LMCT はチオラト硫黄を有する種々の金属(II)錯体の分光学的解析からも支持される¹²。したがって、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類が 600 nm 付近に示す吸収ピークは、チオラト硫黄原子からニッケル(II)中心への LMCT である。また、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ に対する $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ の吸収ピークの明確なブルーシフトは、電子求引性のトリフルオロメチル基によってもたらされた硫黄原子上の電子密度の低下によると考えられる。

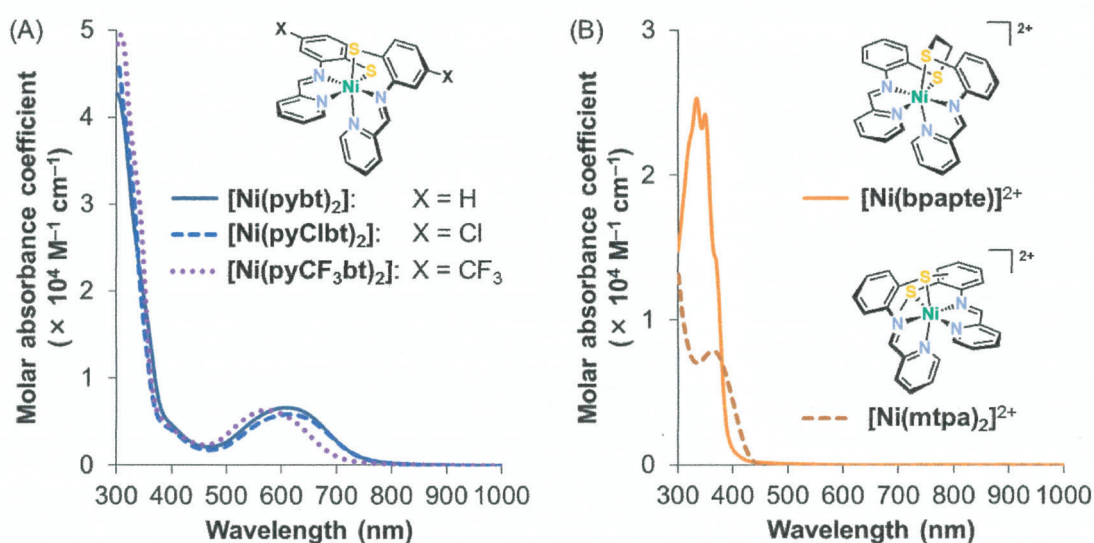


Figure II-6. UV-vis-NIR spectra of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ (A, dark blue solid line), $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ (A, blue dashed line), $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ (A, violet dotted line), $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ (B, brown dashed line) and $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ (B, orange solid line) in DMF.

第五項 錯体の電気化学的性質

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は、いずれも、DMF 溶液中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)において、1 電子分に相当する還元波および酸化波を 1 つずつ示した (Figure II-7 および Table II-7)。 -1.0 V (vs. SCE)付近に現れたこれらの還元波は Ni^{III} の還元であると考えられ^{13,14}、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ のみが準可逆な還元波を示し、 $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ の還元波は非可逆である。一方で、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の酸化波および還元波のピーク電流の値は、掃引速度の平方根と直線関係を示したため、いずれの錯体も電極反応は拡散律速であった (Figure II-8-II10)。したがって、これら還元波が準可逆あるいは非可逆なのは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は還元された際に、その構造が大きく歪むためと考えられる。また、 $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ の還元波は、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ のものに比べて 0.1 V 程酸化側にシフトしており、これは電子求引基 (Cl, CF_3) によってニッケル(II)中心が還元されやすくなったためと考えられる。

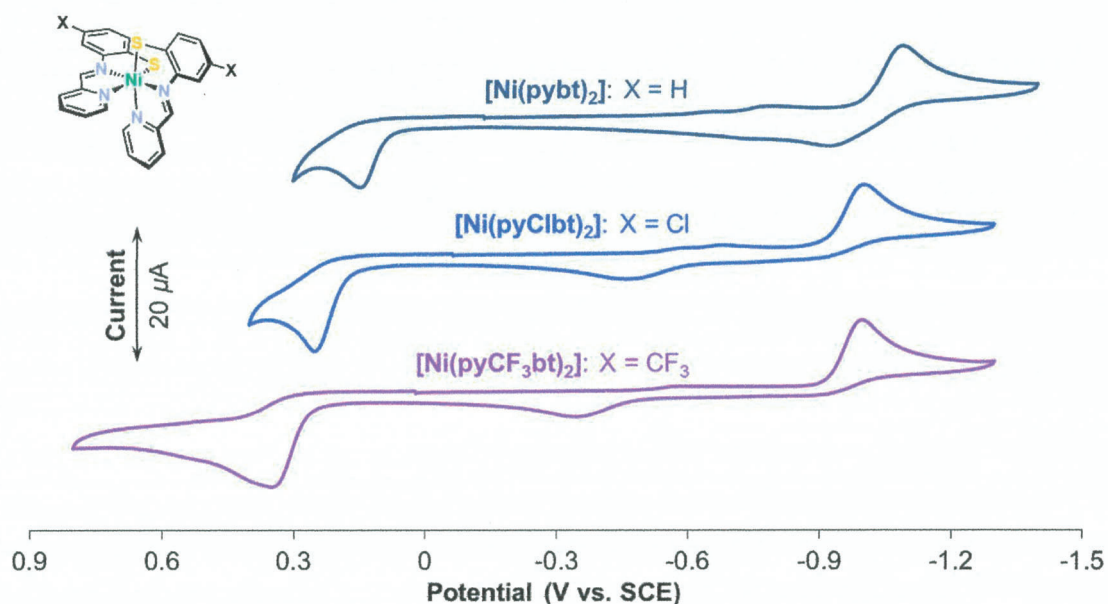
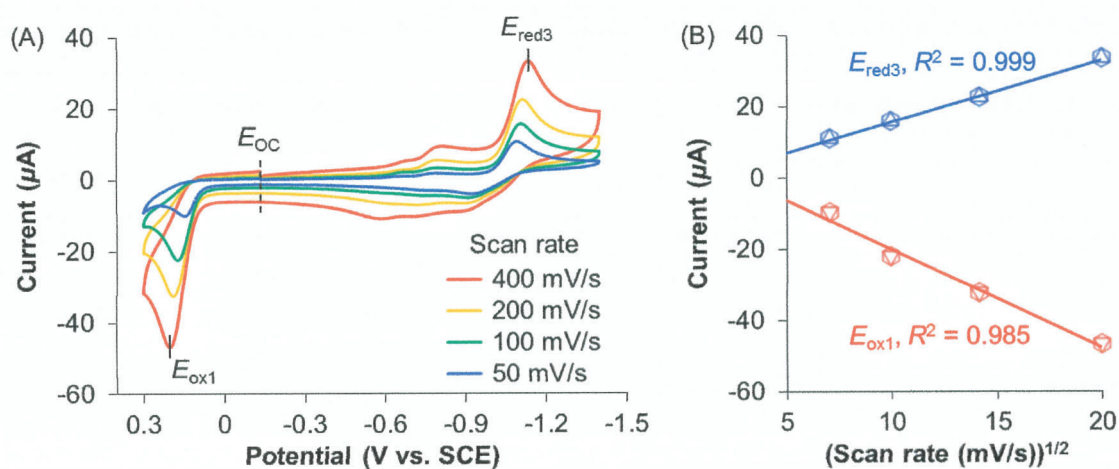
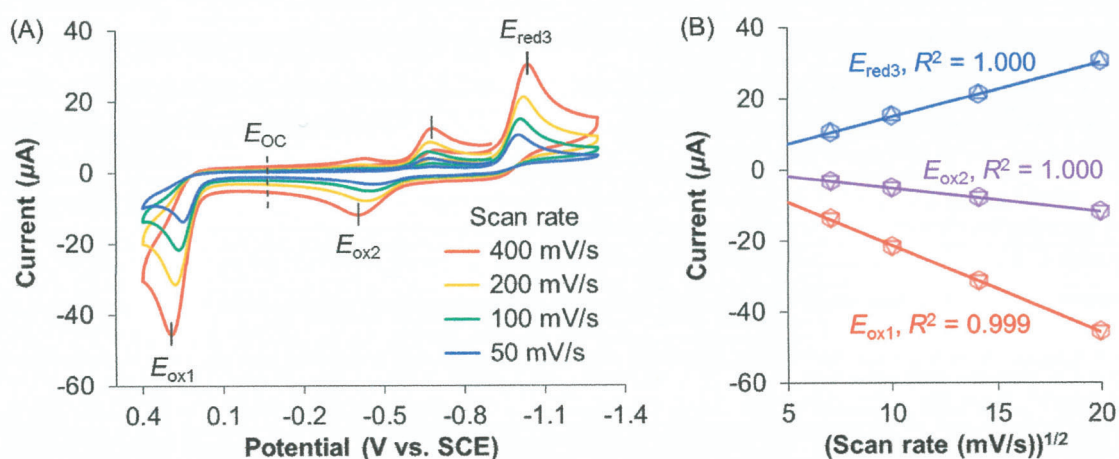


Figure II-7. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ (top, dark blue line), $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ (middle, blue line) and $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ (bottom, violet line) in DMF containing 0.10 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte at a scan rate of 50 mV/s.

Table II-7. Oxidation and Reduction Potentials (V vs. SCE) of [Ni(pybt)₂] Family

		E_1	(E_{oc})	E_2	E_3
[Ni(pybt) ₂]	Red				-1.09
	Ox	0.15	(-0.14)		-0.92
	Redox				-1.01 qr
[Ni(pyClbt) ₂]	Red		(-0.07)		-1.00
	Ox	0.25		-0.46	
[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	Red		(0.02)		-1.00
	Ox	0.35		-0.34	

qr: Quasi-reversible.

**Figure II-8.** (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM [Ni(pybt)₂] in DMF containing 0.10 M ⁿBu₄NClO₄ as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. (scan rate)^{1/2}, for first reduction (E_{red3}) and first oxidation (E_{ox1}) waves.**Figure II-9.** (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM [Ni(pyClbt)₂] in DMF containing 0.10 M ⁿBu₄NClO₄ as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. (scan rate)^{1/2}, for first reduction (E_{red3}), first oxidation (E_{ox1}) and re-oxidation (E_{ox2}) waves.

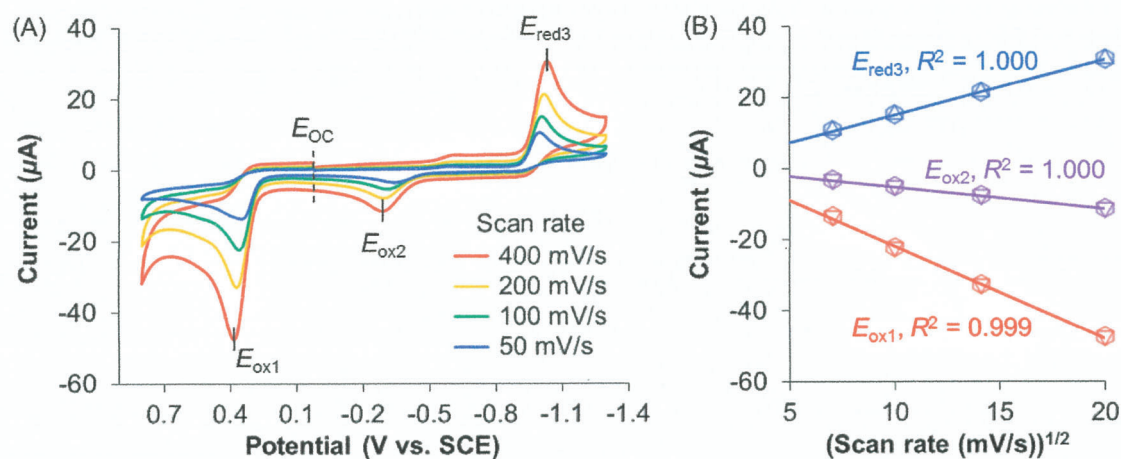


Figure II-10. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM [Ni(pyCF₃bt)₂] in DMF containing 0.10 M nBu₄NClO₄ as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. (scan rate)^{1/2}, for first reduction (E_{red3}), first oxidation (E_{ox1}) and re-oxidation (E_{ox2}) waves.

一方、[Ni(bpapte)](ClO₄)₂は1つの酸化波と連続した2つの還元波を示した(Figure II-11)。CVにおけるこのような還元挙動は、2つのピリジン窒素原子と2つのチオエーテル硫黄原子を含むN⁴S²N四座配位子有するニッケル(II)錯体も示し、その連続した還元波はNi^{III}およびNi^{I/0}の還元に起因することが報告されている¹³。したがって、[Ni(bpapte)](ClO₄)₂の連続した2つ還元波もNi^{III}およびNi^{I/0}の還元に由来すると考えられる。また、その第一還元波は可逆性を示すものの、直後の第二還元波が観測されてから走査を折り返すと再酸化波の電流が大幅に増大することから、[Ni(bpapte)]²⁺はNi⁰へと還元された際にその構造が大きく変化していることが示唆された。酸化波および還元波のピーク電流の値は、掃引速度の平方根と直線関係を示したため、電極反応は拡散律速である(Figure II-12)。

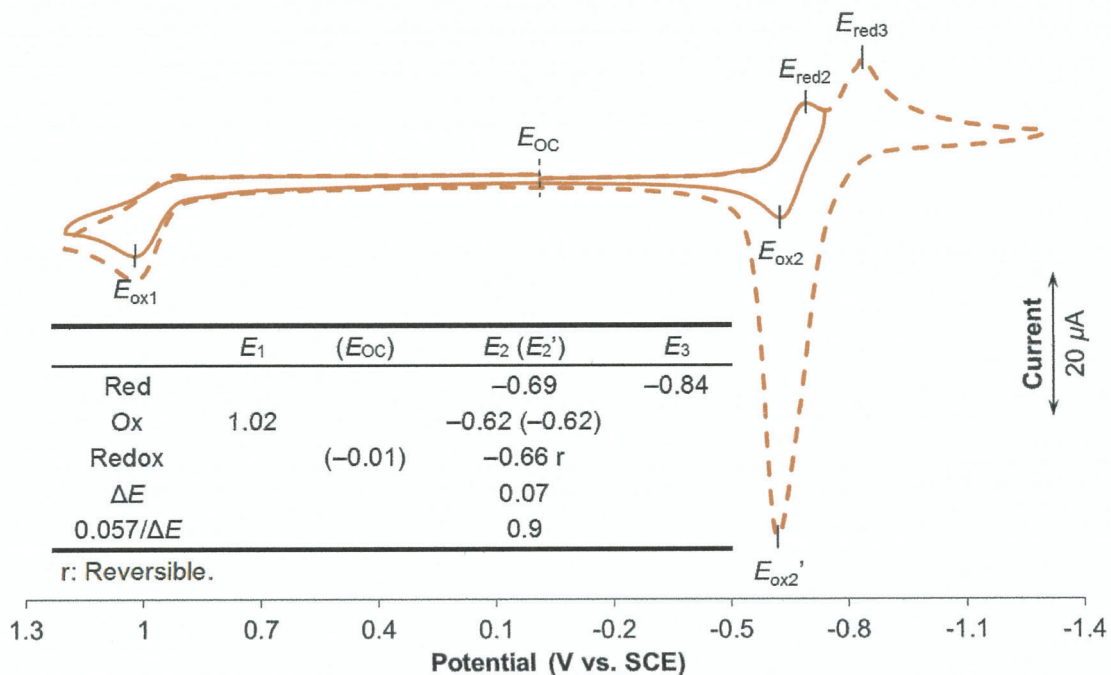


Figure II-11. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ in DMF containing 0.10 M Bu_4NClO_4 as electrolyte at a scan rate of 50 mV/s.

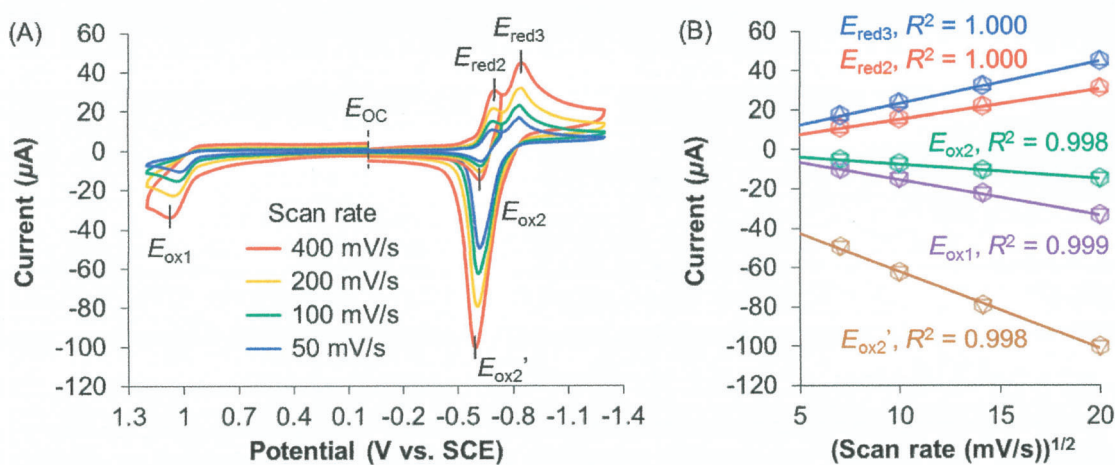


Figure II-12. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ in DMF containing 0.10 M Bu_4NClO_4 as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$, for first reduction ($E_{\text{red}2}$), second reduction ($E_{\text{red}3}$) and first oxidation ($E_{\text{ox}1}$) waves and re-oxidation waves when negative scan was reversed before ($E_{\text{ox}2}$) and after ($E_{\text{ox}2'}$) second reduction wave ($E_{\text{red}3}$).

第六項 ノンイノセント型錯体への変換

側鎖がフェニル基の場合に得られる *cis* 型の平面四配位の含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体およびその異性体であるノンイノセント型ニッケル錯体は、溶液中において互いに異性化し、最終的にはそれらの平衡混合物となることが明らかとなっている³。フェニル基上に特に置換基が無い場合には、褐色のシッフ塩基ニッケル(II)錯体をトルエン中で還流することで容易に濃青色のノンイノセント型ニッケル錯体を得ることができる。そこで、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ を窒素雰囲気下、トルエン中で3時間還流した後、溶媒を留去すると暗青色粉体が得られた。しかしながら、その粉体のDMF溶液の吸収スペクトルは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ のものと完全に一致した(Figure II-13)。したがって、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ は直接ノンイノセント型錯体に変換できないと考えられる。

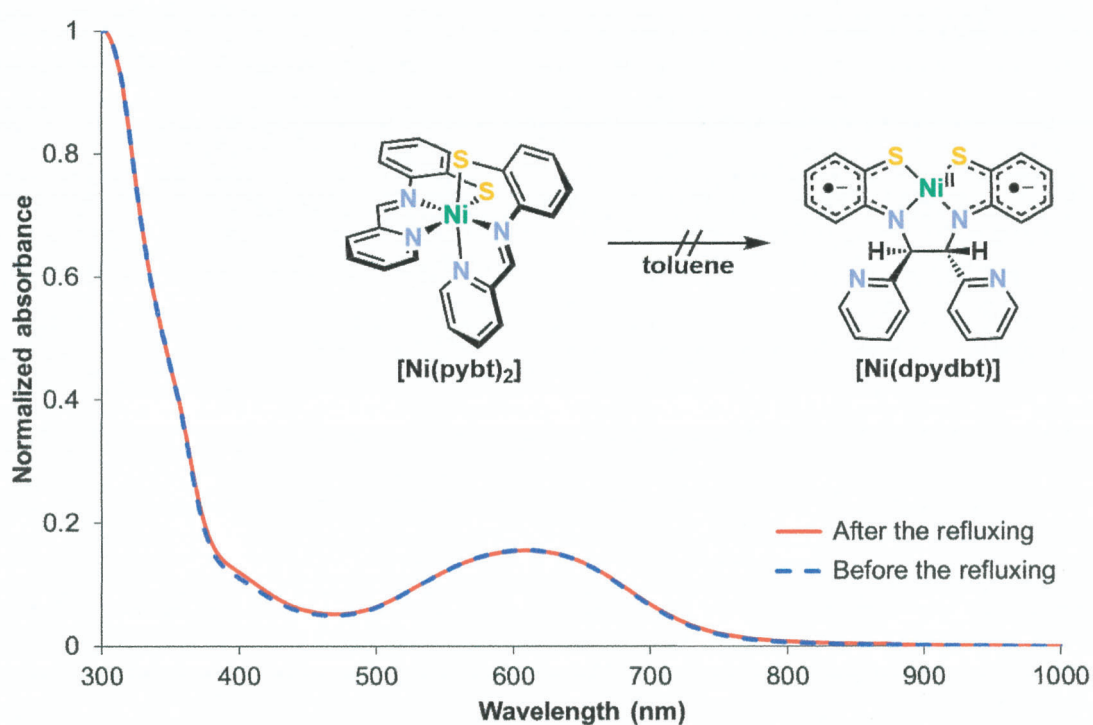


Figure II-13. Figure. UV-vis-NIR spectra of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ in DMF.

第三節 結論

側鎖にピリジル基を有するノンイノセント型ニッケル錯体の合成を目的として、その前駆体となる *cis* 型の平面四配位のシッフ塩基ニッケル(II)錯体の合成を試みた。しかしながら、単結晶 X 構造解析の結果から、2 位にピリジル基を有するベンゾチアゾリン類は、酢酸ニッケル(II)との反応において、ピリジン窒素原子までもがニッケル中心に配位することで S^2N^2N 三座配位子として働き、その結果、*mer* 型で配位した六配位八面体型の含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体 ($[Ni(pybt)_2]$ 類)を与えることが明らかとなった。また、含硫シッフ塩基配位子の配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の場合では、六配位八面体型の 2 価カチオン性ニッケル錯体が得られ、その立体配置は配位硫黄原子がエチレン鎖で連結されていても *mer* 型であった。 $[Ni(pybt)_2]$ 類は *mer* 型の立体配置であるため、ニッケル中心とピリジン窒素原子間の結合距離は、配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の場合や他の八面体型錯体のものよりも、チオラト硫黄原子のトランス影響によって長くなっていた。 $[Ni(pybt)_2]$ 類の吸収スペクトルは、 ϵ_{max} が $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の配位硫黄原子からニッケル中心への LMCT 吸収を示した。サイクリックボルタンメトリーにおいて、 $[Ni(pybt)_2]$ 類は -1.0 V (vs. SCE)付近に 1 電子に相当する還元波を示した。この還元波は準可逆あるいは非可逆であり、これは、 $[Ni(pybt)_2]$ 類は還元された際に、その構造が大きく歪むためと考えられる。従来の方法により、 $[Ni(pybt)_2]$ から目的のノンイノセント型ニッケル錯体を得ようと試みたが、 $[Ni(pybt)_2]$ はノンイノセント型錯分子への異性化を示さなかった。

第四節 参考文献

1. Palmer, P. J.; Trigg, R. B.; Warrington, J. V. Benzothiazolines as Antituberculous Agents. *J. Med. Chem.* **1971**, *14*, 248–251.
2. Kawamoto, T.; Kuma, H.; Kushi, Y. Valence Isomerization. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Complexes with Non-Innocent N_2S_2 Ligand. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1599–1606.
3. Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N_2S_2 -Type Nickel Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12129–12138.
4. (a) Chatterjee, S. K.; Roy, S.; Barman, S. K.; Maji, R. C.; Olmstead, M. M.; Patra, A. K. Shuttling of Nickel Oxidation States in N_4S_2 Coordination Geometry versus Donor Strength of Tridentate N_2S Donor Ligands. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7625–7635. (b) Chatterjee, S. K.; Maji, R. C.; Barman, S. K.; Olmstead, M. M.; Patra, A. K. Hexacoordinate Nickel(II)/(III) Complexes that Mimic the Catalytic Cycle of Nickel Superoxide Dismutase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10184–10189.
5. Buttrus, N. H.; Ahmed, S. A.; Jameel, W. M. Synthesis and Characterization of Homo and Hetero Dinuclear and Trinuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes with 26-membered N_4S_4 Donor Macrocyclic Ligand. *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, *3*, 47–54.
6. Kakanejadifard, A.; Hayati, T.; Rezayat, A. Synthesis and Characterization of New Schiff Bases 2-(2-(Aryl)methyleneamino)Phenylthio)Ethylthio)-N-((aryl)methylene)Benzeneamine. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2010**, *185*, 1511–1515.
7. Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E. Reactions of Nickel Chelates Derived from 2-Aminobenzenethiol. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1149–1154.
8. Tyler, L. A.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. Conversion of Azomethine Moiety to Carboxamido Group at Cobalt(III) Center in Model Complexes of Co-Containing Nitrile Hydratase. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5408–5414.
9. Majumder, A.; Rosair, G. M.; Mallick, A.; Chattopadhyay, N.; Mitra, S. Synthesis, structures and fluorescence of nickel, zinc and cadmium complexes with the N,N,O-tridentate Schiff base N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1753–1762.
10. (a) Ali, M. A.; Bakar, H. J. H. A.; Mirza, A.H.; Smith, S.J.; Gahan, L. R.; Bernhardt, P. V. Preparation, spectroscopic characterization and X-ray crystal and molecular structures of nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of the Schiff base formed from isatin and S-methyldithiocarbamate (Hisa-sme). *Polyhedron* **2008**, *27*, 71–79. (b) Kalita, M.; Bhattacharjee, T.; Gogoi, P.; Barman, P.; Kalita, R. D.; Sarma, B.; Karmakar, S. Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivities of a new potential tridentate (ONS) Schiff base ligand N-[2-(benzylthio) phenyl] salicylaldehyde and its Ni(II), Cu(II) and Co(II) complexes. *Polyhedron* **2013**, *60*, 47–53. (c) Damme, N. V.; Lough, A. J.; Gorelsky, S. I.; Lemaire, M. T. Molecular and Electronic Structures of Complexes Containing 1-(2-pyridylazo)-2-phenanthroline (PAPL): Revisiting a Redox-Active Ligand. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13021–13028. (d) Ravooft, T.B.S.A.; Crouse, K.A.; Tiekink, E.R.T.; Tahir, M.I.M.; Yusof, E.N.M.; Rosli, R. Synthesis, characterisation and biological activities of S-2- or S-4-methylbenzyl- β -N-(di-2-

- pyridyl)methylenedithiocarbazate and Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes. *Polyhedron* **2017**, *133*, 383–392.
11. (a) Chikamoto, Y.; Hirotsu, M.; Kawamoto, T.; Konno, T. Alkylation of Nonbridging Thiolato Groups in an S-bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ Trinuclear Complex: Control of Geometrical Isomerism by Tuning Trans Influence Due to Sulfur Donors. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 362–363. (b) Brines, L. M.; Villar-Acevedo, G.; Kitagawa, T.; Swartz, R. D.; Lugo-Mas, P.; Kaminsky, W.; Benedict, J. B.; Kovacs, J. A. Comparison of structurally-related alkoxide, amine, and thiolate-ligated M^{II} ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) complexes: The influence of thiolates on the properties of biologically relevant metal complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1070–1078.
12. (a) Gorelsky, S. I.; Basumallick, L.; Vura-Weis, J.; Sarangi, R.; Hodgson, K. O.; Hedman, B.; Fujisawa, K.; Solomon, E. I. Spectroscopic and DFT Investigation of $[\text{M}\{\text{HB}(3,5\text{-}^i\text{Pr}_2\text{pz})_3\}(\text{SC}_6\text{F}_5)]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{and Zn}$) Model Complexes: Periodic Trends in Metal–Thiolate Bonding. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4947–4960. (b) Brines, L. M.; Shearer, J.; Fender, J. K.; Schweitzer, D.; Shoner, S. C.; Barnhart, D.; Kaminsky, W.; Lovell, S.; Kovacs, J. A. Periodic Trends within a Series of Five-Coordinate Thiolate-Ligated $[\text{M}^{\text{II}}(\text{S}^{\text{Me}_2}\text{N}_4(\text{tren}))]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) Complexes, Including a Rare Example of a Stable Cu^{II} –Thiolate. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9267–9277.
13. Hong, D.; Tsukakoshi, Y.; Kotani, H.; Ishizuka, T.; Ohkubo, K.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S.; Kojima, T. Mechanistic Insights into Homogeneous Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution Catalyzed by High-Spin Ni(II) Complexes with S_2N_2 -Type Tetradentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7180–7190.

第三章 可視光による水からの水素発生反応

第一節 緒言

第II章において、ピリジル基の窒素原子が水素生成反応を触媒する際、ニッケル中心へのプロトン伝達部位となることを期待して、側鎖にピリジル基を有する N_2S_2 配位のノンイノセント型ニッケル錯体の合成を試みた。しかしながら、2位をピリジル基で置換したベンゾチアゾリンと酢酸ニッケル(II)との反応により得られたシッフ塩基ニッケル(II)錯体は、ピリジル基の窒素原子までもがニッケル中心に配位した六配位八面型錯体 $[Ni(pybt)_2]$ であった。また、この錯体は *cis* 型の平面四配位のシッフ錯体とは異なり、溶液中においてノンイノセント型錯体への異性化は示さず、当初目的とした錯体を得ることはできなかった。

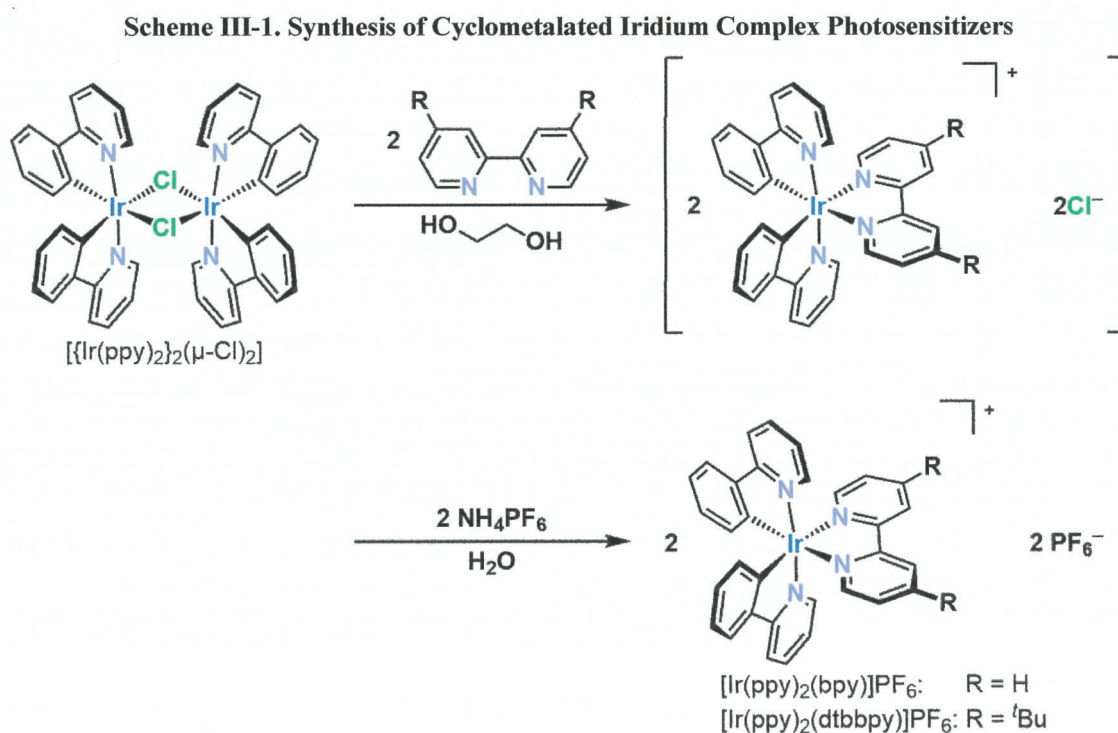
そのような六配位八面体型錯体は、平面四配位の錯体とは異なり、ヒドリド錯体の形成に必要な空の配位座を持たない。しかしながら、Esenbergらは、六配位八面体型のトリス(ピリジンチオレート)ニッケル(II)錯体は、プロトン存在下において、ピリジン窒素へのプロトン付加および脱キレートが起こることによって空の配位座が生じ、光水素発生系において水の還元触媒として機能することを報告している¹⁾。

一方で、 $[Ni(pybt)_2]$ 類は、ニッケル中心とピリジン窒素原子間の結合距離が長くなっていることが確認された。それに加えて、 $[Ni(pybt)_2]$ 類は、光増感剤からの電子移動が可能な電位に還元波を示し、 $Ni(I)$ へと還元された際、その構造が大きく変化することが示唆された。

そこで本章では、 $[Ni(pybt)_2]$ 類は還元によってその構造が大きく変化することで水の還元触媒として作用することを期待し、 $[Ir(ppy)_2(bpy)]PF_6$ を光増感剤、トリエタノールアミンを犠牲電子供与体とした光水素発生系において、 $[Ni(pybt)_2]$ 類の水の還元反応における触媒作用を調査した。また、光水素発生触媒系における光化学過程および水素発生量が減衰する原因を明らかにし、新たな光増感剤および犠牲電子供与体を用いた触媒系の光水素発生反応を行った。

第二節 実験項

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ および $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ は Bernhard らによって報告された方法を参考に合成した (Scheme III-1)²。



第一項 光水素発生反応

光水素発生反応は、幕張理化学硝子製作所シングル自動ガスサンプラー付き光触媒反応用閉鎖循環システム内で行い、可視光照射には、ロングパスフィルター ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を備えたウシオ電機 Optical ModuleX 500 W キセノンランプを用いた。生成した水素の定量には、モレキュラーシーブ 5A ステンレスカラム (3.0 mm I.D. \times 3.0 m \times 2) および熱伝導度型検出器 (TCD) を備え、自動ガスサンプラーを介して閉鎖循環システムと接続された島津製作所 GC-8A ガスクロマトグラフを用いた。水は ELGA PURELAB Chorus により精製した超純水 (比抵抗値 18.2 M Ω) を用いた。

水の還元触媒 (WRC)、光増感剤 (PS)、犠牲電子供与体 (SED) および水を脱水 *N,N*-ジメチルホルムアミドに加え、全量 10 mL の試料溶液を調製した。シュレンク管を用いて試料溶液を凍結脱気後、アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で試料溶液を攪拌子の入った光反応用セルに移した。セルを閉鎖循環システムに取り付け、ヘッドスペースの減圧とアルゴンガスの充填を 4 度繰り返すことで最終的にシステム内をおよそ 300 Torr のアルゴン雰囲気にした。室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) で 24 時間、試料溶液を攪拌しながら可視光を照射することで反応を進行させ、気相のガスクロマトグラフィーにより生成した水素を 1 時間毎に定量した。

第二項 光増感剤の発光消光実験

脱水 DMF を溶媒として、光増感剤を含む試料溶液および消光剤を含むストック溶液を調製し、シュレンクを用いてそれぞれの溶液を凍結脱気した。試料溶液をシリコンセプタムで密閉して内部を窒素ガスで満たした石英セルに入れた後、10 分間窒素ガスでパーージした。マイクロシリンジを用いてストック溶液を定量的に試料溶液に添加し、発光スペクトルを測定することで、ピーク強度の変化を観察した。

第三節 結果と考察

第一項 光水素発生系の最適化

まず、既報の反応条件³に合わせ光水素反応を行った。**Ni(pybt)₂**はテトラヒドロフランに対する溶解性が悪かったため、溶媒には *N,N*-ジメチルホルムアミドを用いた。9:3:1 (v/v/v) DMF/水/トリエタノールアミン (SED) 混合溶媒中に 40 μ M の **[Ni(pybt)₂]** (WRC) および 2.5 mM の **[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆(PS)** を含む溶液に可視光を照射すると 24 時間で 178 μ mol の水素が発生した (Figure III-1 および Table III-1)。その触媒回転数 (TON) は 442, 最大回転頻度 (TOF_{max}) は 97 h⁻¹ と見積もられ、その TON は、既報の N₂S₂ 配位の平面四配位の Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体およびそれに対応するノンイノセント型ニッケル錯体よりも高かった。

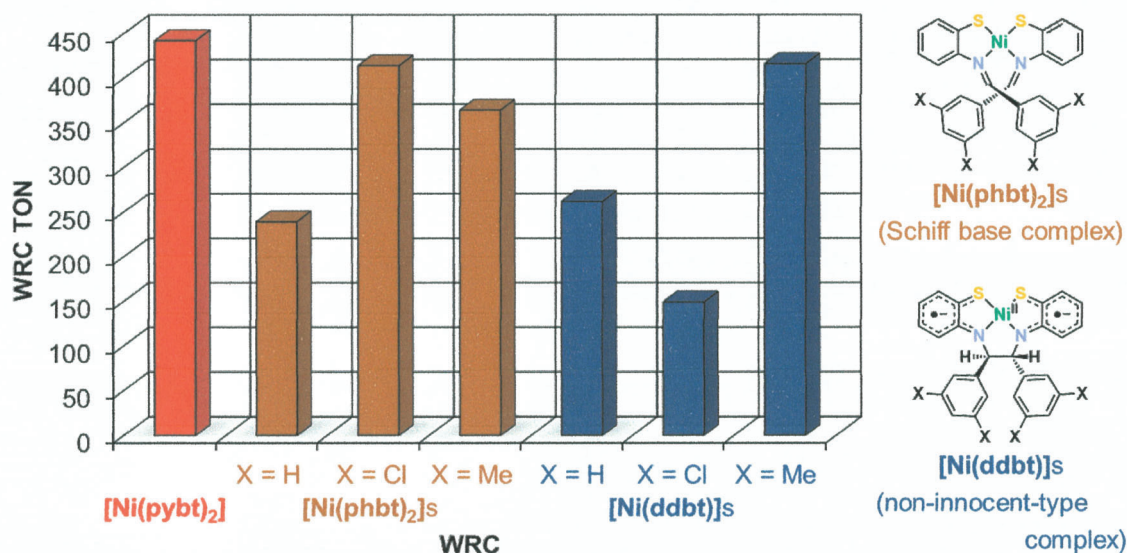


Figure III-1. Performances of **[Ni(pybt)₂]**, **[Ni(ddbt)]·0.2CH₂Cl₂**, **[Ni(phbt)₂]**, **[Ni(d-3,5-Cl₂dbt)]**, **[Ni(3,5-Cl₂phbt)₂]**, **[Ni(d-3,5-Me₂dbt)]** and **[Ni(3,5-Me₂phbt)₂]** as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 40 μ M WRC and 2.5 mM PS (**[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆**) in 9:3:1 (v/v/v) organic solvent (DMF for **[Ni(pybt)₂]** and THF except **[Ni(pybt)₂]**/H₂O/SED (TEOA)).

Table III-1. Performances of [Ni(pybt)₂], and [Ni(ddbt)] and [Ni(phbt)₂] Families as WRCs

WRC	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
[Ni(pybt) ₂]	178	442 (24 h)	97 (2 h)	0.14
[Ni(phbt) ₂]	95	239 (22 h)	30 (2 h)	0.074
[Ni(3,5-Cl ₂ phbt) ₂]	164	414 (19 h)	118 (1 h)	0.13
[Ni(3,5-Me ₂ phbt) ₂]	145	364 (12 h)	95 (2 h)	0.11
[Ni(ddbt)]	104	262 (20 h)	35 (2 h)	0.081
[Ni(d-3,5-Cl ₂ dbt)]	59	149 (14 h)	19 (5 h)	0.046
[Ni(d-3,5-Me ₂ dbt)]	166	416 (13 h)	102 (2 h)	0.13

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 40 μM WRC ([Ni(pybt)₂], [Ni(phbt)₂], [Ni(ddbt)]·0.2CH₂Cl₂, [Ni(3,5-Cl₂phbt)₂], [Ni(d-3,5-Cl₂dbt)], [Ni(3,5-Me₂phbt)₂] or [Ni(d-3,5-Me₂dbt)]) and 2.5 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆) in 9:3:1 (v/v/v) organic solvent (DMF for [Ni(pybt)₂] and THF except [Ni(pybt)₂]/H₂O/SED (TEOA) mixed solvent.

[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆をPSおよびトリエタノールアミン(TEOA)をSEDとした光水素発生系において、[Ni(pybt)₂]はWRCとして機能することが示されたことから、[Ni(pybt)₂]/[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆/TEOA系におけるWRC、PS、水およびSEDの4つの要素について濃度あるいは含有量の最適化を24時間でのWRCのTONを基準として行った。最初に、SEDおよび水の含有量をそれぞれ5 vol. %と15 vol. %に固定して、WRCおよびPSの濃度をそれぞれ10 μM毎および0.5 mM毎に変化させた。その結果、WRCおよびPSの濃度がそれぞれ20 μMおよび2.0 mMのときに、[Ni(pybt)₂]は最も高いTONを示した(Figure III-2 および Table III-2)。次に、SEDの含有量は5 vol. %のまま、WRCおよびPSの濃度をそれぞれ20 μMおよび2.0 mMに変更して水の含有量を2.5 vol. %毎に変化させると、水の含有量が17.5 vol. %のとき、さらにTONは向上した(Figure III-3 および Table III-2)。最後に、水の含有量を17.5 vol. %に固定し、代わりにSEDの含有量を2.5 vol. %毎に変化させた。このときのTONは、SEDの含有量が2.5 vol. %のときに最も高く、その値は957となった(Figure III-4 および Table III-2)。以上より、[Ni(pybt)₂]/[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆/TEOA系におけるWRC、PS、水およびSEDの4つの要素についての最適条件をそれぞれ40 μM、2.0 mM、17.5 vol. %および2.5 vol. %と決定した。特に断りのない限り、光水素発生反応は、PSおよびSEDを変更した場合でも、この条件で行った。

Table III-2. Performances of [Ni(pybt)₂] as a WRC under Various Conditions

[WRC] (μM)	[PS] (mM)	SED content (vol. %)	H ₂ O content (vol. %)	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
10	1.5	5.0	15.0	8.6	85	12 (2 h)	0.010
10	2.0	5.0	15.0	56.3	581	24 (24 h)	0.068
10	2.5	5.0	15.0	30.2	312	26 (6 h)	0.036
20	1.5	5.0	15.0	83.2	420	30 (7 h)	0.100
20	2.0	5.0	15.0	161.2	815	53 (5 h)	0.194
20	2.5	5.0	15.0	129.7	636	37 (7 h)	0.156
30	1.5	5.0	15.0	135.6	451	23 (8 h)	0.163
30	2.0	5.0	15.0	177.4	598	35 (6 h)	0.214
30	2.5	5.0	15.0	198.5	651	48 (4 h)	0.239
40	2.0	5.0	15.0	209.1	528	34 (5 h)	0.252
40	2.5	5.0	15.0	256.8	646	29 (12 h)	0.309
20	2.0	5.0	17.5	192.3	952	46 (9 h)	0.198
20	2.0	5.0	20.0	176.3	873	51 (5 h)	0.159
20	2.0	5.0	22.5	142.7	721	56 (4 h)	0.115
20	2.0	5.0	25.0	98.0	485	35 (5 h)	0.071
20	2.0	2.5	17.5	187.4	957	48 (7 h)	0.193
20	2.0	7.5	17.5	146.3	740	42 (8 h)	0.151
20	2.0	10.5	17.5	91.3	456	21 (12 h)	0.094
20	2.0	12.5	17.5	99.2	507	39 (5 h)	0.102

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing WRC ([Ni(pybt)₂]), PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), SED (TEOA) and H₂O in DMF. **Red bold letters**: Optimum condition.

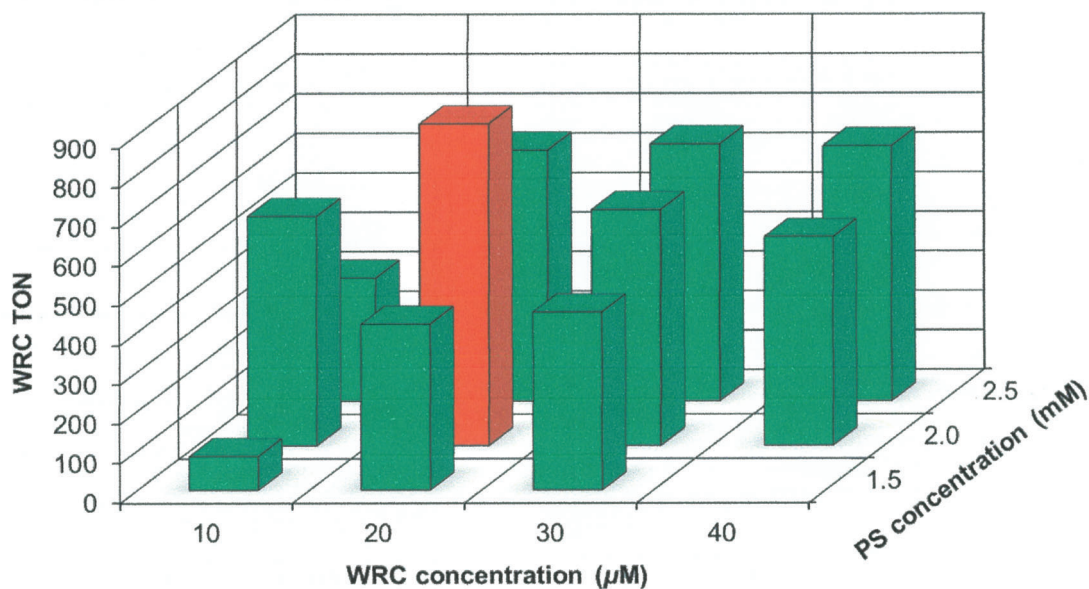


Figure III-2. Performances of [Ni(pybt)₂] as a WRC in a photocatalytic hydrogen evolution system with various concentration of WRC and PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 5 vol. % SED (TEOA) and 15 vol. % H₂O in DMF.

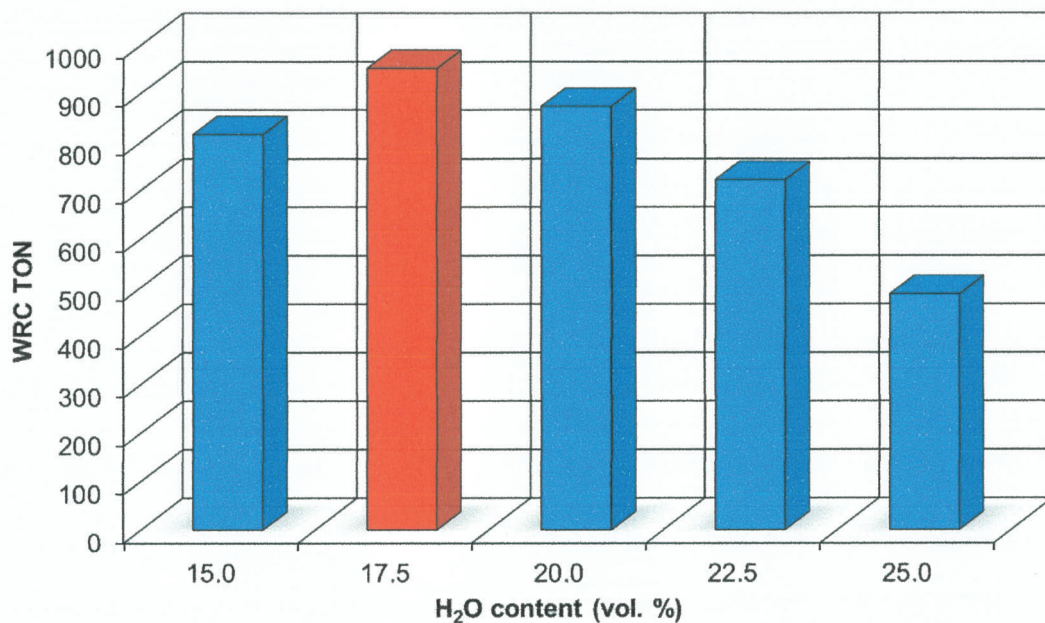


Figure III-3. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ as a WRC in a photocatalytic hydrogen evolution system containing $20 \mu\text{M}$ WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 5 vol. \% SED (TEOA) and various content (vol. %) of H_2O in DMF.

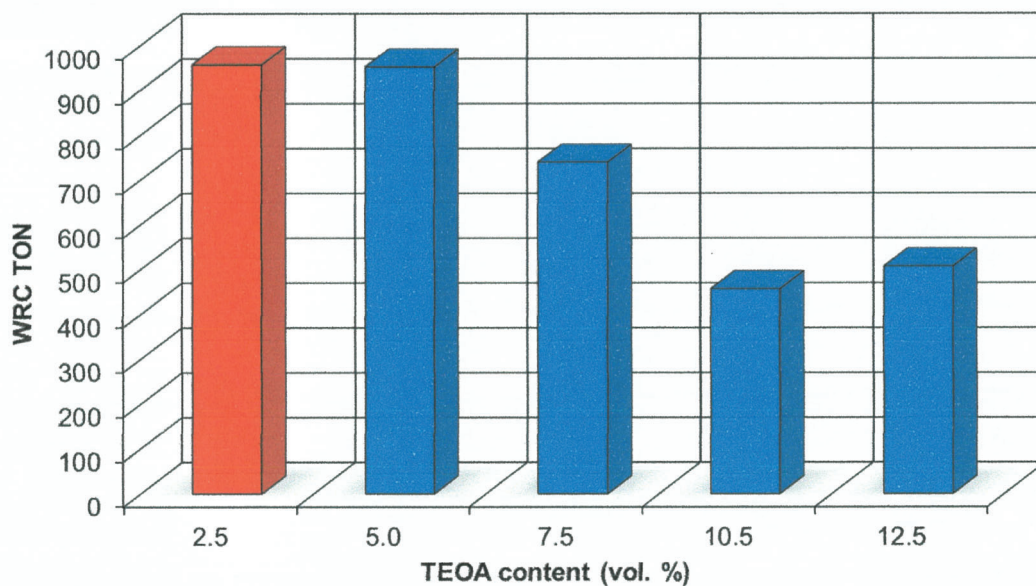


Figure III-4. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ as a WRC in a photocatalytic hydrogen evolution system containing $20 \mu\text{M}$ WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), various content (vol. %) of SED (TEOA) and 17.5 vol. \% H_2O in DMF.

第二項 光水素発生反応

第一項(光水素発生系の最適化)で決定した最適条件下, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を PS および TEOA を SED とした光水素発生系において, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の配位子上に電子求引基(Cl, CF_3)を有する $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ についても WRC としての評価を行った (Figure III-5 および Table III-3)。いずれの錯体も, 950 程度の TON を示したが, 置換基の違いによる差はほとんど見られなかった。一方で, TOF_{max} はそれほど高くなく, 加えて, 最大となる時間も 7-11 時間と遅かった。

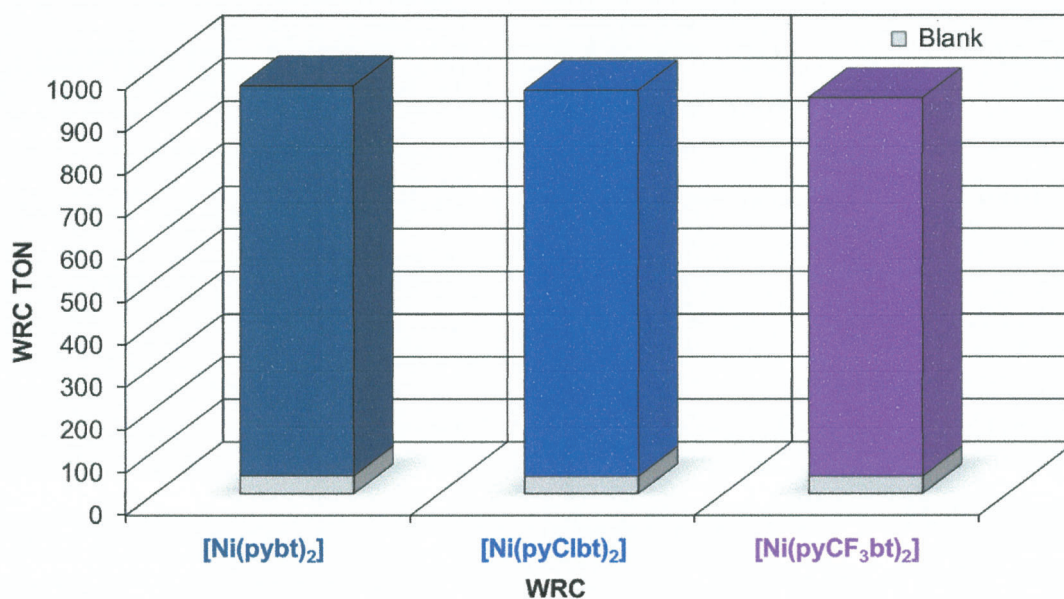


Figure III-5. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. % SED (TEOA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

Table III-3. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ Family as WRCs

WRC	H_2 evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF_{max} (h^{-1})	Conversion (%)
$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$	187	957	48 (7 h)	0.19
$[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$	191	946	50 (7 h)	0.20
$[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$	187	928	43 (11 h)	0.19
	8.3			0.0086

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ($[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ or $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$), 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. % SED (TEOA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

WRC, PS および SED のいずれか 1 つの要素を含まない試料溶液に可視光を照射しても水素の発生はほとんど起こらなかった (Figure III-6)。これらの対照実験から、この光水素発生系は、それらのいずれかを欠くとほとんど機能しないことが明らかとなった。一方で、水を含まない試料溶液においては十分な量の水素の発生が確認された。これは TEOA の吸湿性に加え、SED として消費される過程において 1 電子酸化されたアミンは分解によりプロトンを生じるためであると考えられる⁴。

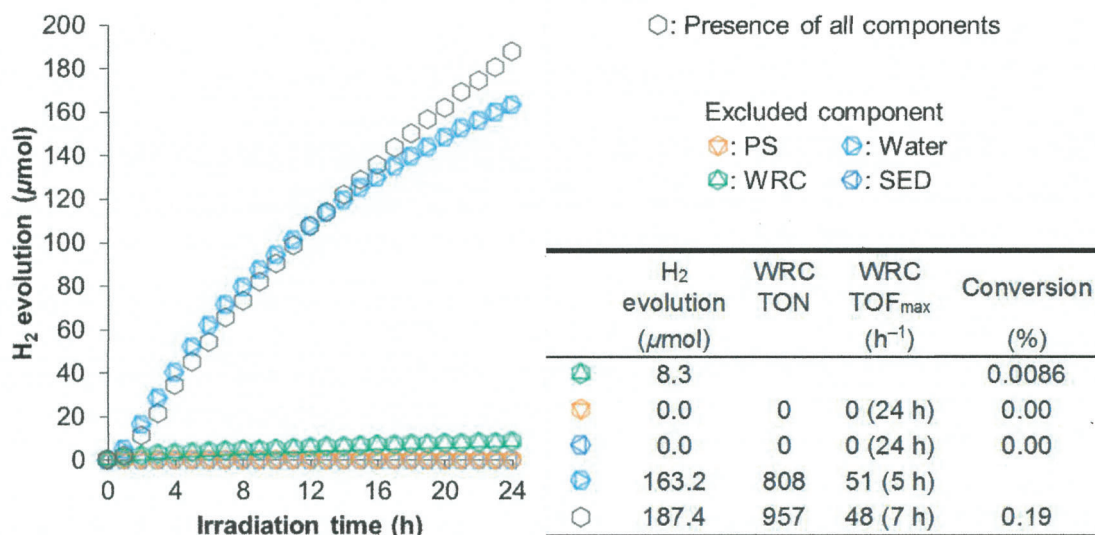


Figure III-6. Hydrogen evolution in a photocatalytic system in the absence of any component of 20 μM WRC, 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEOA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

[Ni(pybt)₂]/[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆/TEOA 系における PS の光化学的過程が酸化的消光および還元的消光の経路の内のどちらであるかを明らかにするため、[Ni(pybt)₂]および TEOA を消光剤として [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺*の消光実験を行った。どちらを消光剤として用いても [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺*の発光スペクトルにおいて、消光剤の濃度に応じた発光ピーク強度の減少が確認されたため、用いた消光剤の濃度とそのときの [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺*の発光ピーク強度から、Stern-Volmer プロットを作成して消光速度定数 (k_q) を算出した (Figure III-7 and III-8 および Table III-4)。[Ni(pybt)₂]の k_q は TEOA に比べて 3 桁以上大きかった。しかしながら、[Ni(pybt)₂]と TEOA の光水素発生系における濃度では、TEOA の方が圧倒的に大きく、速度の点では TEOA の方がおよそ 4 倍以上速くなるため、[Ni(pybt)₂]/[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆/TEOA 系における光化学的過程は、還元的消光が支配的であると考えられる。

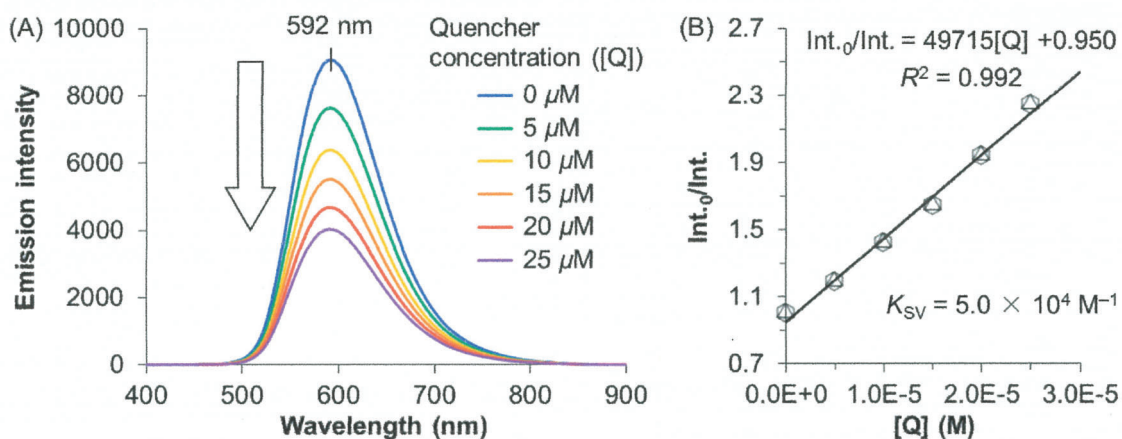


Figure III-7. (A) Emission spectra of 0.20 mM $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ excited at 337 nm in DMF in the presence of concentrations of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$. (B) Stern-Volmer plot of emission intensity at 592 nm using $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ as a quencher.

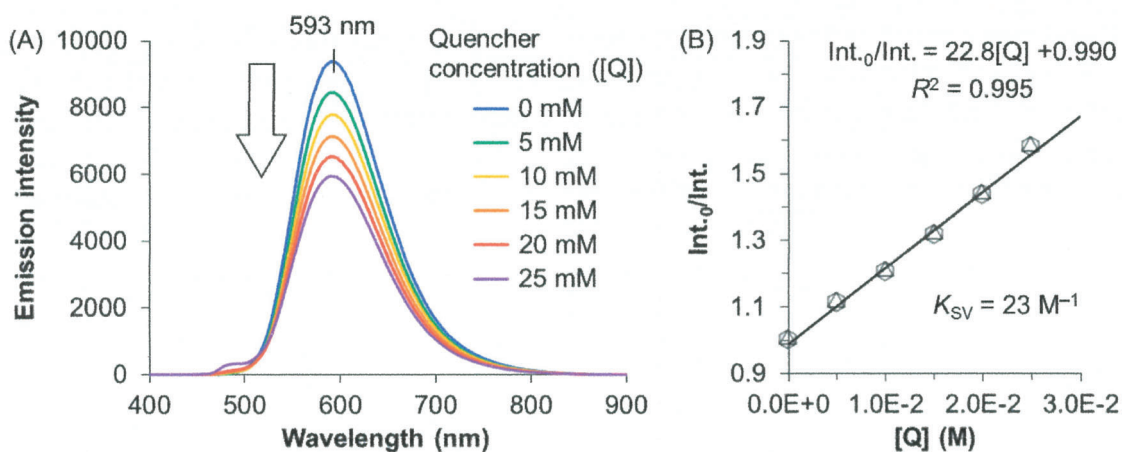


Figure III-8. (A) Emission spectra of 0.20 mM $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ excited at 337 nm in DMF in the presence of concentrations of TEOA. (B) Stern-Volmer plot of emission intensity at 593 nm using TEOA as a quencher.

Table III-4. Emission Quenching Data Using SED or WRC as a Quencher

Quencher	$K_{\text{SV}} (\text{M}^{-1})$	$k_{\text{q}} (= K_{\text{SV}}/\tau) (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})^a$	$\nu (= k_{\text{q}}[\text{Q}][\text{E}]) (\text{M} \text{s}^{-1})^b$
TEOA	23	8.1×10^7	3.1×10^4
$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$	5.0×10^4	1.8×10^{11}	7.2×10^3

^a $\tau = 285 \text{ ns}$ (in DMF).⁵ ^bQ: Quencher; E: Emitter. Photocatalytic condition: PS, 2.0 mM; WRC, 20 μM ; SED, 2.5 vol. % (= TEOA, 0.19 M).

第三項 犠牲電子供与体(SED)の効果

III-iii-1 (光水素発生系の最適化)で決定した最適条件下, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を PS およびトリエチルアミン(TEA)を SED とした光水素発生系においても, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は WRC として機能した。 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は, いずれも, 2000 を超える TON を示し, その値は, TEOA を SED として用いた場合のおよそ2倍となった (Figure III-9 および Table III-5)。

一方で, この $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (PS)および TEA (SED)を用いた系においては, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の比較対象として, 配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$, 加えて, ニッケル(II)の金属塩である $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ についても水素発生触媒作用を調査した。 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類に類似の骨格構造を有する $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ は, 1200 前後の TON を示したが, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類とは活性に明確な差があることから, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の高い活性には配位硫黄原子がチオラト硫黄であることが関与していることが示唆された (Figure III-10 および Table III-6)。 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ を用いた場合の WRC TON は 1000 を超えるにとどまった。

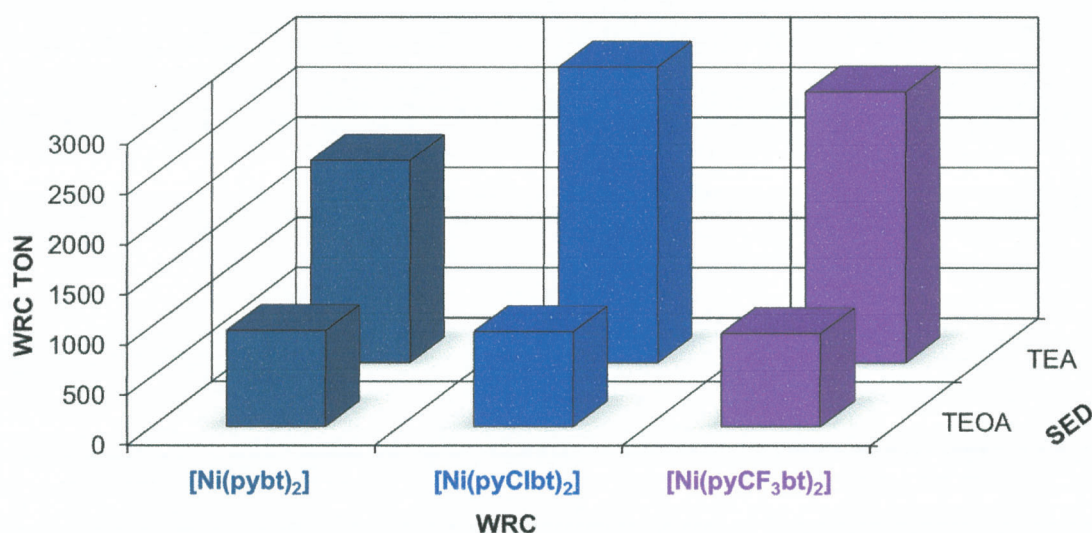


Figure III-9. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. % SED (TEOA or TEA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

Table III-5. Effect of SED in Photocatalytic H₂ Evolution

WRC	SED	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h^{-1})	Conversion (%)
[Ni(pybt) ₂]	TEA	395	2017	165 (4 h)	0.41
	TEOA	187	957	48 (7 h)	0.19
[Ni(pyClbt) ₂]	TEA	594	2948	330 (2 h)	0.61
	TEOA	191	946	50 (7 h)	0.20
[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	TEA	542	2702	234 (3 h)	0.56
	TEOA	187	928	43 (11 h)	0.19
	TEA	21			0.021
	TEOA	8.3			0.0086

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ([Ni(pybt)₂], [Ni(pyClbt)₂] or [Ni(pyCF₃bt)₂]), 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEOA or TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

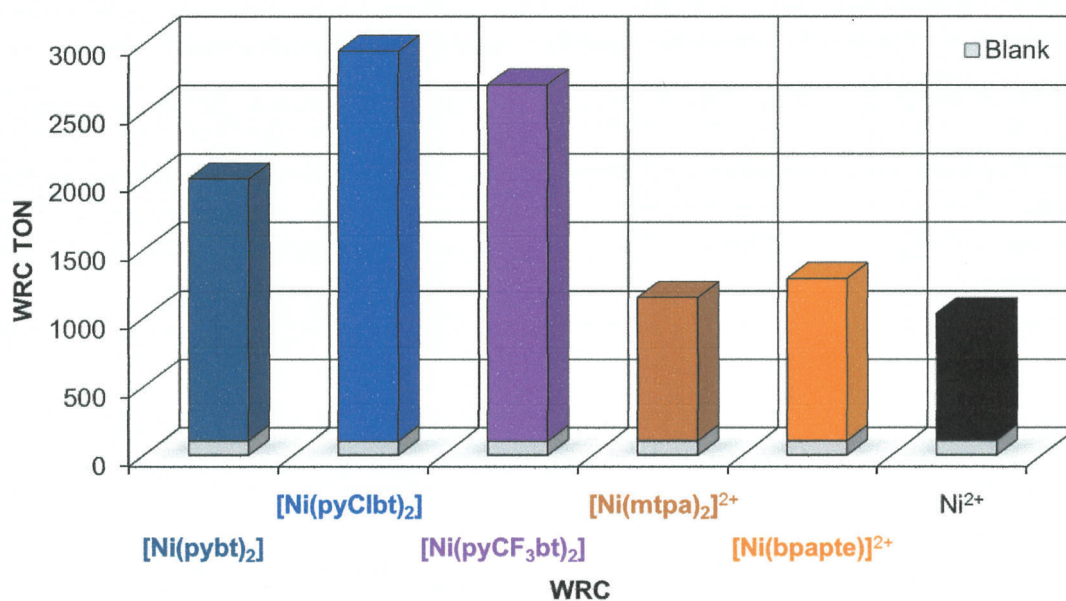


Figure III-10. Performances of [Ni(pybt)₂], [Ni(pyClbt)₂], [Ni(pyCF₃bt)₂], [Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂, [Ni(bpapte)](ClO₄)₂ and Ni(ClO₄)₂·6H₂O as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

Table III-6. Performances of [Ni(pybt)₂] Family, [Ni(mtpa)₂]²⁺, [Ni(bpapte)]²⁺ and Ni²⁺ as WRCs

WRC	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
[Ni(pybt) ₂]	395	2017	165 (4 h)	0.41
[Ni(pyClbt) ₂]	594	2948	330 (2 h)	0.61
[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	542	2702	234 (3 h)	0.56
[Ni(mtpa) ₂] ²⁺	227	1152	73 (5 h)	0.23
[Ni(bpapte)] ²⁺	254	1289	174 (1 h)	0.26
Ni ²⁺	202	1033	53 (7 h)	0.21
	21			0.021

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ([Ni(pybt)₂], [Ni(pyClbt)₂], [Ni(pyCF₃bt)₂], [Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂, [Ni(bpapte)](ClO₄)₂ or Ni(ClO₄)₂·6H₂O), 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

TEA を SED とした光水素発生系においても、WRC ([Ni(pybt)₂]), PS, SED および水のいずれか 1 つの要素を含まない対照実験を行い、さらに、試料溶液に可視光を照射しない対照実験も行った。その結果、この光水素発生系は、WRC, PS, SED および光照射のいずれを欠いてもほとんど機能しないことが明らかとなった (Figure III-11)。一方で、水を含まない試料溶液においても水素の発生が確認されたが、その量は全ての要素が存在する場合よりも明らかに減少した。このことから、発生した水素の由来が水のプロトンであると考えられる。さらに、水を重水に置換すると速度論的同位体効果 (KIE = TOF_{H₂O}/TOF_{D₂O} = 1.6) による明確な触媒作用の低下が見られ (Figure III-12 および Table III-7), このことも、発生した水素は水のプロトンに由来していることを支持している。

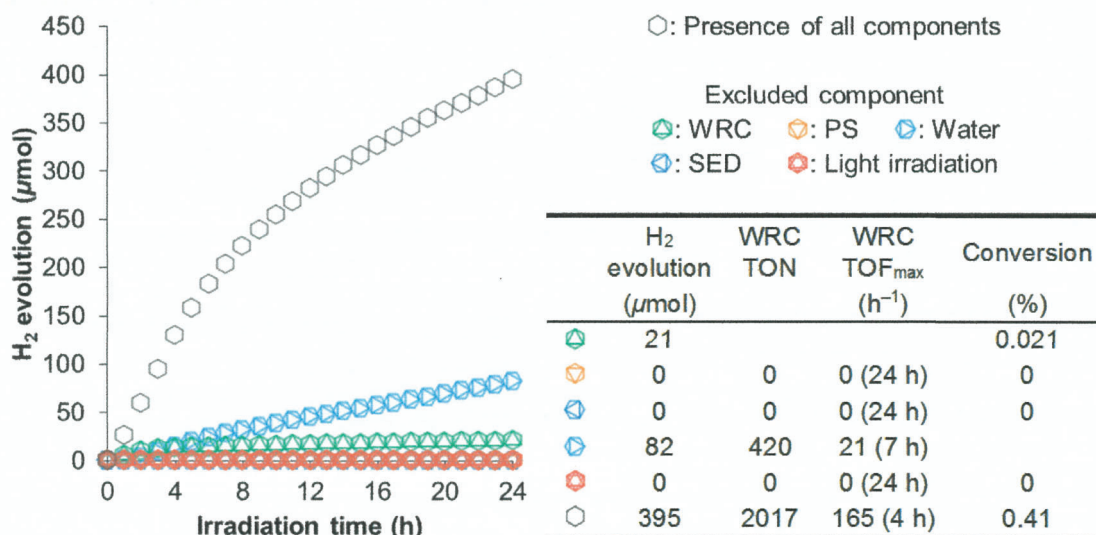


Figure III-11. Hydrogen evolution in a photocatalytic system in the absence of any component of 20 μM WRC ([Ni(pybt)₂]), 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

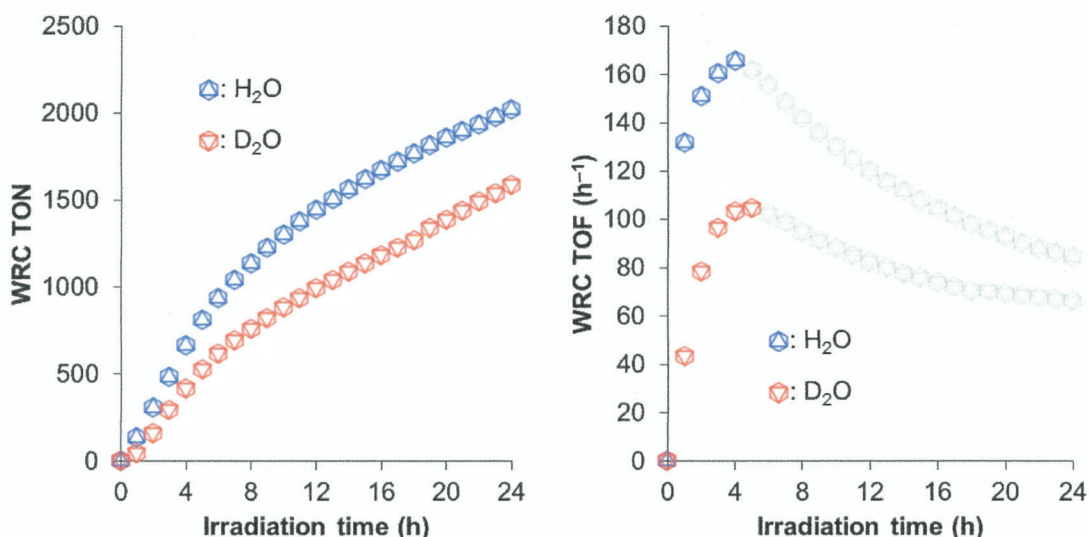


Figure III-12. Performance of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ as a WRC in a photocatalytic hydrogen evolution system containing $20 \mu\text{M}$ WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. \% SED (TEA) and 17.5 vol. \% D_2O (red marker) or H_2O (blue marker) in DMF.

Table III-7. Performance of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ as a WRC for D_2O -Substituted Experiment

Substrate	H_2 evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h^{-1})	Conversion (%)
D_2O	312	1582	104 (5 h)	0.32
H_2O	395	2017	165 (4 h)	0.41

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing $20 \mu\text{M}$ WRC ($[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$), 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. \% SED (TEA) and 17.5 vol. \% D_2O or H_2O in DMF.

用いた SED の違いが光水素発生触媒系の光化学的過程に与える影響を調べるため、TEA を消光剤として $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+*}$ の消光実験を行った。その結果、TEA は TEOA に比べて 1.6 倍以上の速度で $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+*}$ を消光することが明らかとなった (Figure III-13 および Table III-8)。したがって、TEA を SED として用いた光水素発生系において、WRC として用いた $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の TON が向上したのは、還元的消光による PS の 1 電子還元種である $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$ の生成速度の増加に起因して、WRC への電子移動がより効率的になったためと考えられる。同時に、消光速度の増加が WRC の TON の向上をもたらしたことは、TEOA および TEA を SED として用いた光水素発生触媒系における光化学的過程は還元的消光が支配的であることも支持している。