

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13967

研究課題名(和文) ノンイノセント型非貴金属錯体集合体の分極反応場による二酸化炭素の触媒的還元

研究課題名(英文) Catalytic reduction of CO₂ in polarized reaction field made by non-innocent-type non-precious metal complexes

研究代表者

張 浩徹 (CHANG, HO-CHOL)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい光誘起電子・プロトン移動能を有するNon-Innocent Ligand (NIL)と非貴金属(M)からなる錯体モジュール(M/NIL)及びその集合体型CO₂還元触媒を開発することを目的としている。本研究ではo-phenylenediamine (opda) を有するFe錯体 ([Fe(opda)₃](ClO₄)₂)が、CO₂下において2,3-ジアミノ安息香酸 (DBA)を生成することを見出した。この結果は、本反応が室温大気圧下で進行する新しいCO₂固定化反応であることを示す、芳香環上のC-H結合活性化を伴う光化学的な直接カルボキシル化反応として初の例である。

研究成果の概要(英文)：In this project, we found that (a) the direct photochemical carboxylation of C-H bonds in aromatic diamines with CO₂ by o-phenylenediamine Fe(II) complex in the absence of electron donor and base, (b) the promotion effect of the Fe(II) ion in photochemical carboxylation, (c) and the mechanistic studies on photochemical hydrogen generation by using 2-methylpropane-2-thiol as a radical trapping reagent. Although the carboxylation reaction presented in this work is a stoichiometric reaction, it is nevertheless the first example of atom- and step-economic direct carboxylation of the C-H bonds in benzene rings and that does not require potentially reactive electron donors or strong bases.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素還元 フェニレンジアミン Fe錯体 光反応 カルボキシル化

1. 研究開始当初の背景

「再生可能エネルギーからの化学エネルギー創成」が長年期待されている。しかし、これまで開発された分子性 CO₂還元触媒の多くは光増感剤及び反応サイトに貴金属錯体を利用しているのに加え、生成物の殆どが二電子還元種に留まっていることから、従来とは異なる概念に基づいた効率的集光場及び多電子・多プロトン還元反応場の構築が必要とされている。

申請者らは独自に e⁻/H⁺プール能を有する *o*-phenylenediamine を含む Fe(II)錯体が室温で触媒的光水素発生することを見出しと共に、Li(I), Mg(II), Co(II)等においても同様の活性を確認している。また 2e⁻/H⁺をプール可能な *o*-aminophenolato を用い、世界初の室温触媒的 MeOH 光脱水素に成功している。これらの反応は、配位子からの光誘起 e⁻/H⁺移動により進行すると考えられている。このことから、これらの錯体ユニットを用いることで、光を利用した新しい二酸化炭素還元反応場の構築が期待された。

2. 研究の目的

本研究では、光により貯蔵された e⁻/H⁺を活性化しうる配位子 (NIL)を含む非貴金属錯体集合体において、高効率に CO₂と光エネルギーを補足する反応場を構築し、非貴金属と NIL が協奏的に還元反応を駆動する錯体触媒を創成することを指向した。これによりこれまでの貴金属光増感剤+触媒に立脚した触媒・反応設計とは一線を画す分子性材料とその学理を構築できると期待される。

本研究では、非貴金属金属と配位子が協奏的に反応駆動しうる独自の M/NIL モジュールを用いる独創性に加え、反応駆動のために光を設計の中心に据えている点に大きな特徴がある。本集合体は、構造の非対称性に基づく静的分極状態に加え、光励起により e⁻/H⁺が NIL から (へ) 移動するため、大きな活性変調の発現も期待できる。これにより光励起状態にて形成する誘起分極や静電場により、熱力学的に安定な CO₂を活性化すると共に、複数の e⁻/H⁺プーリングサイトからの多電子還元を実現する、独創的な分子系と設計指針を発信できると考えた。

3. 研究の方法

(1)新規 N₂P₂ 型 Ni 錯体の合成 : MeCN 中、*N,N'*-bis(bromoacetyl)-*o*-phenylenediamine と二当量の *i*-Pr₂PH を反応させることで H₄L·2Br を得た。四当量の Et₃N 共存下、この溶液と Ni^{II}(ClO₄)·6H₂O の MeCN 溶液を反応させたところ [Ni^{II}(*i*-Pr₂PCH₂C(O)N)₂C₆H₄] ([Ni^{II}(L)]) を得た。同様の手順で H₄L·2Br を合成し、二当量の Et₃N 共存下、[Cu^I(MeCN)₄]PF₆ の MeCN 溶液を反応させたところ [Cu^I(*i*-Pr₂PCH₂C(O)NH)₂C₆H₄]Br ([Cu^I(H₂L)Br]) を得た。¹H NMR スペクトルの測定及び X 線結晶構造解析により、各錯体の同定を行なった。

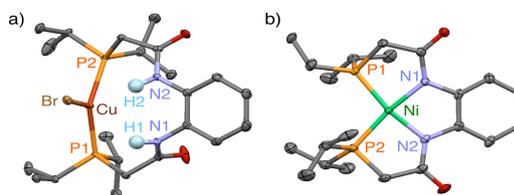
(2) 二酸化炭素光固定化 : 既報に従い [Fe^{II}(opda)₃](ClO₄)₂ (Fe 錯体)を白色粉末として単離した。得られた白色粉末に N₂又は CO₂を飽和させた THF を加え、無色透明溶液を得た。また、得られた溶液に *n*-hexane を積層させる事で無色透明結晶を得た。石英反応容器中の THF 溶液に対して 100 W Hg-Xe ランプにより紫外光 (300 ± 10 nm)を照射し、発生した気体をガスクロマトグラフィーにより定量した。紫外光照射前後の吸収スペクトル及び単結晶 X 線結晶構造解析により光反応前後の生成物を同定した。

4. 研究成果

(1)新規 N₂P₂ 型 Ni 錯体の合成

[Cu^I(H₂L)Br]の ¹H 及び ³¹P NMR スペクトルにはホスホニウムに由来するピークは観測されない一方、アミンに由来するピークを 9.16 ppm に示した。また、アミンプロトンの化学シフトは錯形成後も大きく変化しなかったことから、[Cu^I(H₂L)Br]はジアミン型構造であり、溶液中において Cu-NH 相互作用がないことが示唆された。X 線結晶構造解析の結果、[Cu^I(H₂L)Br]は二つの P 原子とブロマイドが Cu に配位した三角形型構造であることが明らかになった (Figure 1a)。また、非配位の対アニオンが存在しないことから、中心金属は Cu(I)であると帰属した。

一方、[Ni^{II}(L)]の ¹H NMR スペクトルにはホスホニウム及びアミンに由来するピークが観測されないことから、錯形成反応に伴って脱プロトン化反応が進行したことが示唆された。X 線結晶構造解析の結果、非配位の対アニオンは存在せず、[Ni^{II}(L)]は二つの N 及び P 原子が Ni(II)に配位した平面四配位型構造の中性錯体であることが明らかとなった (Figure 1b)。既報の N₂P₂ 型錯体と比較したところ、金属周り及び pda 骨格上の各結合距離にはほとんど差異がなく、中心金属は Ni(II)であると帰属した。以上の結果は、N₂P₂ 配位子が配位子上でのプロトン化/脱プロトン化を伴いながら、ソフトな Cu(I)に対しては二座配位型で、ハードな Ni(II)に対しては四座配位型をとることを示している。

Figure 1. a) [Cu^I(H₂L)Br]及び b) [Ni^{II}(L)]の分子構造

これらの錯体の酸塩基特性を評価するために、[Cu^I(H₂L)Br]への Et₃N の添加及び[Ni^{II}(L)]へのトリフルオロ酢酸 (TFA) の添加を検討した。[Cu^I(H₂L)Br]の CDCl₃ 溶液に対して Et₃N (1-10 eq.) を添加したところ、¹H NMR スペクトルに初期状態からの変化は見られず、脱プロトン化反応の進行を確認できなかった。一

方、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ の CDCl_3 溶液に対して TFA (1-10 eq.) を添加したところ、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの各種ピークが大きくシフトした。さらに、この溶液を 223 K で低温測定したところ、10-11 ppm の間に NH に由来するブロードしたシグナルを観測した (Figure 2a)。Job's プロットを作成した結果、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ は TFA と 1:2 で相互作用していることが明らかとなった (Figure 2b)。このことから、 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}]$ はジアミン型が強く安定化されているのに対し、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ は N_{amide} 原子上へのプロトン付加反応が進行することが示唆された。また、 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}]$ 及び $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ は電気化学的に配位子中心の酸化を示したが、その酸化電位は $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ の方が 0.23 V 正側に観測された。これは、pda 部位が Ni(II) に配位したためである。さらに、 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}]$ では金属中心の酸化還元を示さないのに対し、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ では Ni(I/II)に由来する酸化還元を示した。このことから、 N_2P_2 配位子による低原子価種の安定化が示唆された。これらの結果は N_2P_2 配位子が多様な金属に対して錯形成すること、また配位子の電子状態が変化することを示唆しており、触媒としての応用が期待される。

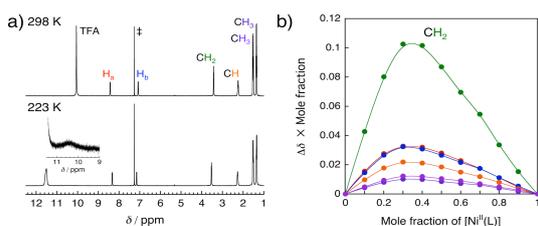


Figure 2. a) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})] + 10\text{TFA}$ の $^1\text{H NMR}$ スペクトル ($\pm\text{CDCl}_3$)及び b) Job's プロット

(2) 二酸化炭素光固定化

N_2 及び CO_2 下、Fe 錯体の THF 中における吸収スペクトルには共通して 298 nm に opda 部位の $\pi\pi^*$ 遷移を含む遷移に由来する吸収が観測された。また、単結晶 X 線結晶構造解析により N_2 及び CO_2 下で得られた無色透明結晶は、いずれも $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{opda})_3]^{2+}$ である事が確認されたことから、溶液内主化学種は雰囲気依存しない事が明らかとなった。

Fe 錯体の光反応性を両雰囲気下で検討した所、光水素発生量が CO_2 下では N_2 下比べて大きく減少したことから、 CO_2 下においてこれが関与する新しい光化学反応プロセスが示唆された (Figure 3a)。また、 CO_2 下、暗条件及び明条件に 8 時間置いた際の THF 溶液の吸収スペクトルは明条件においてのみ新たな吸収極大を 347 nm に示した (Figure 3b)。以上の結果から、Fe 錯体は CO_2 下における光化学反応により 347 nm に吸収を持つ生成物を与える事が明らかになった。

反応後溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、得られた黄色固体の THF 溶液に *n*-hexane を拡散させる事で光生成物の黄色結晶が得られた。構造解析の結果、

生成物は opda のアミノ基の隣接位の一つにカルボキシル基が導入された 2,3-ジアミノ安息香酸 (DBA) である事が明らかになった。また、opda のみの検討でも Fe 錯体と同様の生成物の形成を示唆する吸収を示したが、その吸収強度は Fe 錯体と比べて低下した。この事から共存する Fe(II) による反応促進効果が確認された。

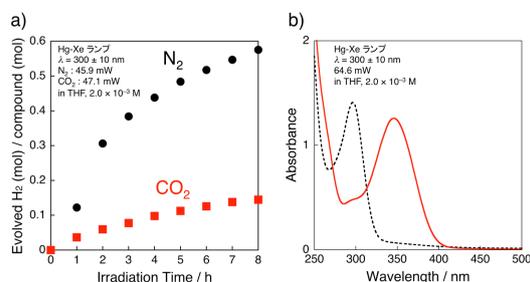


Figure 3. a) N_2 及び CO_2 下における Fe 錯体の光水素発生プロファイルと b) CO_2 下、暗条件 (点線) 及び明条件 (実線) における Fe 錯体の 8 時間後の吸収スペクトル

以上の結果から、類似の芳香族アミンの光反応性に興味を持たれた。アニリンの光照射実験では Fe の共存に関わらず反応は示唆されなかった。この事から、本光反応は二つ以上のアミノ基による電子効果又は Fe(II) への配位が鍵となる事が明らかとなった。一方、opda の異性体である *m*-phenylenediamine (mpda) 及び *p*-phenylenediamine (ppda) は共に Fe(II) 共存下では白色懸濁を生じ、配位高分子の形成が示唆された。一方、配位子のみの場合、紫外光照射後に mpda では 360 nm、ppda では 400 nm に新たな吸収を示し、opda と同様の光反応の進行により、2,4-及び 2,5-ジアミノ安息香酸の生成が示唆された。

以上の結果から、本光反応の反応機構を考察した。Pda 誘導体及び Fe 錯体への光照射は共通して N-H 結合の均等開裂を誘起し、水素ラジカルとアミノラジカル誘導体を生成し得る。アミノラジカルの電子構造は、アミノ基の隣接位での CO_2 捕捉を示唆する。続く、カルボキシルラジカルと水素ラジカルの再結合により、最終的に DBA を与えると考えられる。

以上本研究では、 CO_2 下における Fe 錯体への紫外光照射により、opda 内の芳香環 C-H 結合への CO_2 の固定化反応が進行し、2,3-ジアミノ安息香酸を与える事を見出した。また、基質汎用性の検討により、本光反応が類似の芳香族ジアミンでも進行する事が示唆された。これらの結果は光化学的電子/プロトン移動能を有する有機物又は配位子を用いた新たな CO_2 固定化反応を示し、光を用いた有用化学品合成への応用が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① Tuning the Mesomorphism and Redox-Response of Anionic Ligand-Based Mixed-Valent Ni(II) Complexes via Alkyl-Substituted

Quaternary Ammonium Cations, Y. Nakamura, T. Matsumoto, Y. Sakazume, J. Murata, H.-C. Chang, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 7398-7409, DOI: 10.1002/chem.201706006.

② Coordination Behavior of *N,N'*-Bis(diisopropylphosphinoacetyl)-*o*-phenylene diamide with Ni(II) and Cu(I) Ions, T. Ito, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 3498-3507, DOI: 10.1002/ejic.201700433.

③ A Coordination Network with Ligand-centered Redox Activity Based on *facial*-[Cr^{III}(2-mercaptophenolato)₃]³⁻ Metalloligands, M. Wakizaka, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 9919-9924, DOI: 10.1002/chem.201701613.

④ Structural and Spectroscopic Studies on the Interactions between *ortho*-Phenylenediamine and Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, or Ca²⁺ Ions, T. Matsumoto, J. Ishii, M. Wakizaka, H.-C. Chang, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 232-235, DOI: 10.1246/cl.160997.

⑤ Dehydrogenation of Anhydrous Methanol at Room Temperature by *o*-Aminophenol-based Photocatalysts, M. Wakizaka, T. Matsumoto, R. Tanaka, H.-C. Chang, *Nat Commun.*, **2016**, *7*, 12333-12344, DOI: 10.1038/ncomms12333.

[学会発表] (計 12 件)

① Ho-Chol Chang, Photo-induced Hydrogen Transfer via Redox-active Ligand, the I2CNER International Workshops 2018, 2018.

② Ho-Chol Chang, Redox-active Ligand as Photo-responsive Electrons/Protons Poolers, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2017.

③ Ho-Chol Chang, Photochemical Dehydrogenation based on Iron(II) Complexes with Redox-active Ligands, Japan-Italy Bilateral Symposium on Artificial Photosynthesis Using Metal Complexes, 2017.

④ Ho-Chol Chang, Chemical Function based on Redox-active Ligands, ISNSC9, 2017.

⑤ Ho-Chol Chang, Design and Properties of Redox-active Metallomesogens, ACCC6, 2017.

⑥ Daiki Uchijo, Takeshi Matsumoto, and Ho-Chol Chang, Photochemical Fixation of CO₂ by *o*-Phenylenediamine Iron(II) Complex, The 67th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, 2C-08, 2017.

⑦ Daiki Uchijo, Takeshi Matsumoto, and Ho-Chol Chang, Photochemical Reaction of [Fe^{II}(opda)₃]²⁺ under CO₂ Atmosphere, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), 2017.

⑧ Daiki Uchijo, Takeshi Matsumoto, and Ho-Chol Chang, Photochemical Reaction of Tris-*o*-phenylenediamine Iron(II) Complex under CO₂ Atmosphere, The 97th Chemical Society of Japan Annual Meeting, 2017.

⑨ Takeshi Matsumoto, Daiki Uchijo, Ho-Chol Chang, Photochemical Carboxylation by Tris(*o*-

phenylenediamine) Iron(II) Complex Under CO₂, The 29th Annual Meeting on Photochemistry of Coordination Compounds, 2017.

⑩ Takuji Koike, Daiki Uchijo, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Photochemical Hydrogen Radical Generation by Tris(*o*-phenylenediamine) Iron(II) Complex, The 29th Annual Meeting on Photochemistry of Coordination Compounds, 2017.

⑪ Takahiro Ito, Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto and Ho-Chol Chang, Synthesis and Properties of New Ni(II) complex with *N,N'*-Bis(dialkylphosphino)-*o*-phenylenediamide, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2016.

⑫ 伊東 貴寛、脇坂 聖憲、松本 剛、張 浩徹、*o*-フェニレンジアミドを含む N₂P₂ 型錯体の合成とその性質、錯体化学会第 66 回討論会, 2016.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~chang/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 浩徹 (Chang Ho-Chol)

中央大学・理工学部応用化学科・教授
研究者番号：60335198

(2) 研究分担者

松本 剛 (Matsumoto Takeshi)

中央大学・理工学部応用化学科・助教
研究者番号：40564109

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者