

令和 2 年 5 月 7 日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05799

研究課題名(和文) 金属錯体上でのヒドリド性能値の序列化を核とする持続循環型水素化反応の創出

研究課題名(英文) A sustainable hydrogenation reaction based on ordering of the hydricity on metal complexes

研究代表者

大山 大(OYAMA, Dai)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：20292451

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドリド(水素化物イオン)部位を含む金属錯体は、様々な化学プロセスにおいて重要な役割を担う。しかしながら、従来のヒドリド錯体の合成には水素ガスのようなヒドリド源が用いられていたため、安全性や環境への負荷といった問題を抱えている。本研究では、水素ガスに代わる再生可能な水素供与体を開発するため、バイオプロセスで得られる水素源を用いた金属ヒドリドまたは有機ヒドリド部位を含むルテニウム錯体の選択的合成に成功した。さらに、合成した3種類のヒドリド錯体を用いて基質への水素供与能を調査した結果、有機ヒドリドの方が優れていることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石資源の枯渇や原子力の安全性等の資源・エネルギー問題は、21世紀中に解決しなければならない喫緊の課題である。そのため、政府は多くの政策を打ち出して再生可能エネルギーへの移行を促している。本研究は再生可能エネルギーの中でも特に重要な水素に関する反応に対し、温和な条件で進行する生体反応のエッセンスを導入した。このように化学と生物学を融合した研究は、既存のアプローチでは困難であった資源・エネルギー問題の解決に向けた有効な研究手法の一つとなる。

研究成果の概要(英文)：Metal complexes containing hydride units play a key role in a range of chemical processes such as energy conversion and hydrogen storage applications. However, there have been critical issues including safety and environmental load because hydride sources such as H₂ gas are used for the synthesis of conventional hydride complexes. In this study, novel strategies were established for selective synthesis of ruthenium complexes containing three types of metal- and/or organic-hydride units in the absence of H₂ gas. Furthermore, it was confirmed that the organic-hydride was more excellent than the corresponding metal-hydride when hydrogen donating abilities to some substrates were examined using three kinds of the prepared hydride complexes.

研究分野：無機化学

キーワード：金属錯体化学 合成化学 再生可能エネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機化合物の水素化は、広範な材料開発において最も重要な化学変換の一つである。現在、工業的水素化の多くは水素ガスを用いる触媒反応であるが、水素ガスの安全性および枯渇資源由来という点を考慮すると、水素ガスに代わる再生可能な水素供与体を利用した持続循環型プロセスの開発が急務である。有機・無機複合体である金属錯体は、多様な触媒反応のみならずエネルギー変換や水素貯蔵に至る様々な化学プロセスにおいて鍵となる役割を果たしていることを考慮すれば、分子内に水素供与体を含む金属錯体は水素化反応触媒として有望である。金属錯体上に構築される水素供与部位は形式的にヒドリド(H⁻)部位を含み、金属に直接結合した金属ヒドリドと炭素に結合した有機ヒドリドに大別される。これらヒドリドから基質へ水素を供与する能力を数値化した指標である「熱力学的ヒドリド性能値」が報告されているが^[1]、同一金属錯体上の異種ヒドリド間で序列化した研究例はなく、このことがより優れた触媒反応系の設計を妨げる一因となっていた。

(2) これまでに申請者は、同一骨格をもつルテニウム錯体において、金属ヒドリド(Ru-H)および有機ヒドリド(C-H)をそれぞれ自在に構築できることを報告した^[2,3]。この錯体を用いることにより、これまで不可能であった共通の分子基盤上での異種ヒドリドの水素供与能について性能を直接比較することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が開発した金属ヒドリドおよび有機ヒドリドを独立して構築できるルテニウム錯体系を基盤とし、以下の点を明らかにすることを目的とした。

(1) 既報の金属ヒドリドと有機ヒドリド錯体に加え、これら二種のヒドリドを同時に含む金属・有機複合ヒドリド錯体を新たに合成する。

(2) 各種ヒドリド錯体の生成において、それぞれの生成機構を実験的に明らかにし、水素ガスや還元試薬を使用しない再生可能なヒドリド生成法を確立する。

(3) ヒドリド性能値が既知のヒドリド受容体を用いて、合成した3種のヒドリド錯体の熱力学的ヒドリド性能値を決定し、さらにこれらを序列化してヒドリド供与能と分子構造との関係を総合的に評価する。

3. 研究の方法

(1) 本研究の目的に適う各種ヒドリド錯体の設計と合成を行った。既報のルテニウム錯体では有機ヒドリド形成において、複数の構造異性体の生成が確認されたことを考慮し、異性体を抑制できる分子構造へ変更した。所望のヒドリドを含む3種類のルテニウム錯体を合成し、各種分光分析、X線回折による分子構造決定、さらにそれぞれの錯体における電子状態を実験的(電気化学測定)ならびに理論的(量子化学計算)に確認した。

(2) 合成した3種類のヒドリド錯体の生成機構を明らかにするため、重化溶媒を用いた分光測定、中間体の単離と同定操作を行った。これらの実験に基づき、各ヒドリド生成のための最適な水素源の選定ならびに可能な生成機構を提案した。

(3) ヒドリド移動法を用いて^[1]、ヒドリド錯体から既知ヒドリド受容体へのヒドリド移動反応を行った。得られた結果から、各種ヒドリド錯体の熱力学的ヒドリド性能値を決定し、この数値を指標としてルテニウム錯体上に構築した各種ヒドリドの性能(ヒドリド供与能)の序列化を試みた。

4. 研究成果

(1) 本研究では、3種のヒドリドをルテニウム錯体上に構築するため、特に有機ヒドリドの生成部位となる配位子の設計について事前に検討した。その結果、生体内で可逆的に水素を提供する機能を有する補酵素の活性部位と類似の分子構造をもつ配位子 paa (図1)を採用することとした。この ppa をルテニウムに導入した前駆体 1 ([Ru(paa)(CO)₂(PPh₃)₂]²⁺; PPh₃ = トリフェニルホスフィン)を合成し、分子構造を含めたキャラクタリゼーションを行った(図2)。以下、この前駆錯体を用いて研究を展開した。

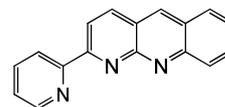


図1 paaの構造

最初に、本研究で所望の3種のヒドリド(金属ヒドリド、有機ヒドリド、および金属・有機複合ヒドリド)を含むルテニウム錯体の合成を行った。図2の通り、金属ヒドリド錯体2は、前駆体1をエタノール中で加熱還流して合成した。有機ヒドリド錯体3は、前駆体1を2-メトキシエタノールと水の混合溶媒中、COガス雰囲気下で加熱して合成した。一方、複合ヒドリド錯体4は、前駆体1のアセトニトリル溶液にギ酸ナトリウム水溶液を添加し、その混合溶液を加

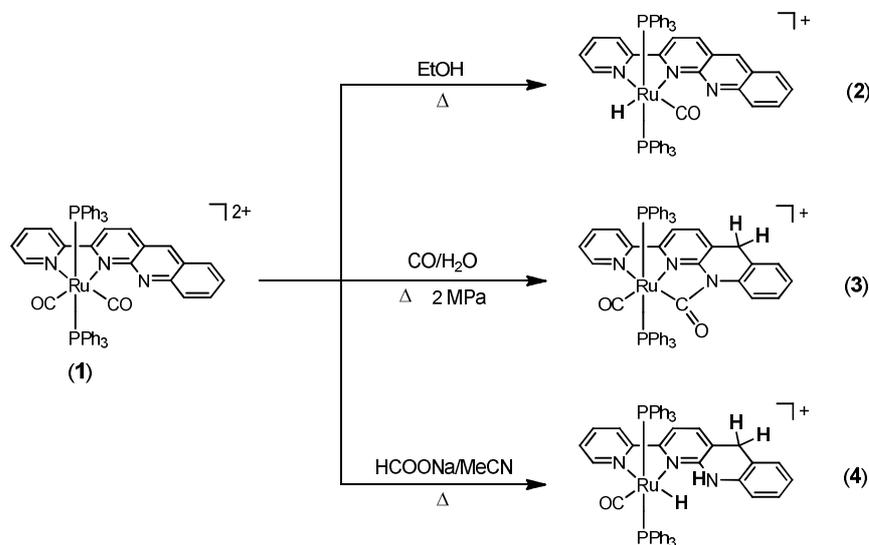


図2 3種のヒドリド錯体の合成経路

熱還流して合成した。合成に成功した3種のヒドリド錯体は、各種分光分析および単結晶X線構造解析により分子構造を明らかにした。

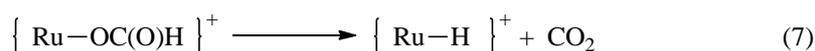
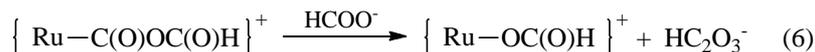
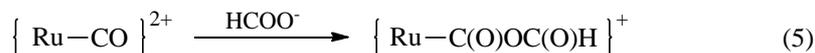
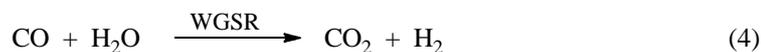
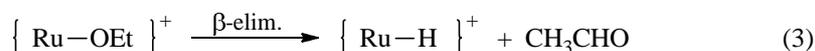
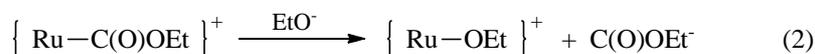
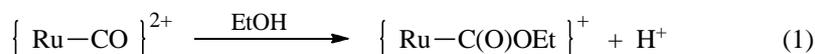
次に、合成に成功した3種のヒドリド錯体について、ヒドリド部位の構造パラメーターを比較した。金属ヒドリドを含む錯体2および錯体4中のRu-H結合長は、錯体2 (1.52(3) Å)の方が錯体4 (1.38(3) Å)よりも0.14 Å長い。また、錯体3および錯体4中の有機ヒドリド部位について、いずれもアザアクリジン部位中央の配位ピリジン窒素原子のパラ位に位置する炭素原子が sp^2 から sp^3 混成軌道に変化したことが確認されたことから、この炭素原子が選択的に水素化されることが分かった。

分子構造で特に注目したのは、金属ヒドリド錯体2と複合ヒドリド錯体4中のRu-H位置が互いに逆の配置となっている点である。この相違を確認するため、それぞれの錯体について可能なジアステオマーの量子化学計算(DFT)を行った。その結果、いずれの錯体も実験で得られた構造が最も安定であった。

合成した3種のヒドリド錯体について、それぞれの生成機構を検討した。金属ヒドリド錯体2については、最初に前駆体1中の配位カルボニルと溶媒(エタノール)が反応し(式1)、続いてエトキシカルボニル部位の脱離と脱プロトンしたエトキシ基の配位(式2)、さらにエトキシ配位子のベータ水素脱離反応(式3)によりRu-H結合が生成することが分かった。

有機ヒドリド錯体3については、前駆体1を水素ガス雰囲気下で反応させても錯体3が生成することを確認した。したがって、有機ヒドリド錯体は水性ガスシフト反応(WGSR; 式4)によって生成した水素ガスが水素源となっていると判断した。

複合ヒドリド錯体4については、前駆体1中の配位カルボニルとギ酸イオンが反応して不安定な中間体が生成するが(式5)、すぐにギ酸イオンが配位した中間体に変化する(式6)。ここから CO_2 が脱離することで金属ヒドリド錯体2が生成する(式7)。さらに、錯体2のpaa部位がギ酸イオンで還元・水素化されて複合ヒドリド錯体4が生成すると推定した。



合成した3種のヒドリド錯体のヒドリド供与能を評価するため、既に提案されているヒドリド移動法を用いて検討した^[1]。既知のヒドリド受容体には、受容能の異なる3種の化合物(トリチリウムイオン; Tr⁺, メチルアクリジニウムイオン; Acr⁺, および *p*-ベンゾキノン; BQ)を用いた。なお、それぞれの受容体のヒドリド性能値は次の通りである: Tr⁺ = 99 kcal/mol, Acr⁺ = 70 kcal/mol, BQ = 63.3 kcal/mol。これらの値が高いほどヒドリドを受容しやすい。様々な条件下, ¹H-NMR または吸収スペクトルを用いて反応を追跡した。その結果を表1に示す。表中のヒドリド供与能(中や弱)は、文献に従って分類した^[4]。この結果から、金属ヒドリド錯体2は相対的に弱いヒドリド供与能、有機ヒドリド3および複合ヒドリド錯体4は中程度のヒドリド供与能を示すことが明らかとなった。つまり、同一の分子骨格をもつ物質においてもヒドリドの性質が大きく異なる。したがって、より高性能なヒドリド錯体を創成するには、錯体の電子状態を厳密に制御できる分子設計が必要不可欠である。

表1 各ヒドリド錯体のヒドリド性能値

ヒドリド錯体	ヒドリド性能値	ヒドリド供与能	
金属ヒドリド錯体 (2)	> 99	弱	
有機ヒドリド錯体 (3)	44 ~ 63.3	中	
複合ヒドリド錯体(4)	{ 金属ヒドリド部位	44 ~ 63.3	中
	{ 有機ヒドリド部位	44 ~ 63.3	中

(2) これまで、ヒドリド移動の熱力学的なデータを用いた比較は、様々な金属種の金属ヒドリドで報告されてきた。しかし、同一分子骨格上で別種ヒドリド間の比較や序列化を行った例はなく、本研究は金属錯体を用いた分子間での水素移動反応に関して基礎的な熱力学データを提供することに加え、このデータを用いて新規水素化反応の予測、既知の酵素反応を始めとする様々な水素化反応の物理化学的解釈に必要なデータを提供できるため、多方面の研究分野に対して波及効果が期待できる。

(3) 本研究の成果により、再生可能な水素源を用いた革新的な水素化プロセスの構築が可能となる。すなわち、本研究は新エネルギーとして期待される水素の利活用技術の創出ならびに化石資源に依存しない持続可能な工業プロセスの開発に繋がる。本研究で水素源として用いるエタノールや一酸化炭素、ギ酸塩は種々のバイオプロセスから得られるため、本研究は完全に化石資源フリーの化学反応プロセスとなりうる。したがって、今後は様々な化工品や医薬品の製造において、革新的な持続循環型プロセスを提供できる。

<引用文献>

- [1] E. S. Wiedner, M. B. Chambers, C. L. Pitman, R. M. Bullock, A. J. M. Miller, A. M. Appel, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8655-8692.
 [2] D. Oyama, N. Ukawa, T. Hamada, T. Takase, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 533-535.
 [3] D. Oyama, T. Hamada, N. Ukawa, R. Mochizuki, T. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1572-1574.
 [4] S. Illic, A. Alherz, C. B. Musgrave, K. D. Glusac, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2809-2836.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Nakamura Shunsuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis of 2,6-di(1,8-naphthyridin-2-yl)pyridines functionalized at the 4-position: Building blocks for suitable metal complex-based dyes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Synthetic Communications	6. 最初と最後の頁 1396 ~ 1405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00397911.2019.1597123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Oyama Dai, Kainuma Shuya, Akatsuka Komi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko	4. 巻 900
2. 論文標題 Solvent mediated complete trans-to-cis isomerization of [Ru(polypyridine)(CO)2Cl2] complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 120883
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.120883	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akatsuka Komi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 25
2. 論文標題 Coordination Chemistry of Ru(II) Complexes of an Asymmetric Bipyridine Analogue: Synergistic Effects of Supporting Ligand and Coordination Geometry on Reactivities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25010027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takase Tsugiko, Abe Ryosuke, Oyama Dai	4. 巻 74
2. 論文標題 Crystal structure of a dinuclear ruthenium(II) complex with a bent CO22- bridge	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications	6. 最初と最後の頁 1097 ~ 1100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989018009921	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oyama Dai, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko	4. 巻 375
2. 論文標題 Coordination chemistry of mononuclear ruthenium complexes bearing versatile 1,8-naphthyridine units: Utilization of specific reaction sites constructed by the secondary coordination sphere	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 424 ~ 433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2017.11.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oyama Dai, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko	4. 巻 46
2. 論文標題 CO-ligand Photodissociation in Two Ru(II) Complexes Affected by Different Polypyridyl Supporting Ligands	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1412 ~ 1414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 中村駿介、高瀬つぎ子、大山大
2. 発表標題 配位モード制御型光増感分子の改良：ルテニウム錯体の構造および電子状態の最適化
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高瀬つぎ子、貝沼修弥、大山大
2. 発表標題 アゾピリジルルテニウム錯体の電子状態と磁氣的性質
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ito Keiya, Ukawa Narumi, Takase Tsugiko, Oyama Dai
2. 発表標題 New Synthetic Strategies for Construction of Selective Metal- and/or Organic-Hydride Units on Ru Complex without H ₂ Gas
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akatsuka Komi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai
2. 発表標題 Structure-Property Relationships Based on Synergistic Effects of Supporting Ligand and Coordination Geometry in Ruthenium Complexes Containing Asymmetric Polypyridines
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村駿介、高瀬つぎ子、大山大、和久井大輝、加藤隆二
2. 発表標題 電子状態の最適化を志向した配位モード制御ルテニウム光増感剤：色素分子からチタニアへの電子注入効率の評価
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村駿介、高瀬つぎ子、大山大
2. 発表標題 新規三座配位子を用いた光増感ルテニウム錯体の合成：電子授受部位の位置および構造の最適化
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤敬哉, 鶴川成美, 高瀬つぎ子, 大山 大
2. 発表標題 無機及び有機ヒドリドを同一分子骨格上に導入したルテニウム錯体の合成と構造決定
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akatsuka Komi, Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai
2. 発表標題 A cascade reaction of coordinated CO: Solar-to-ester conversion in polypyridylruthenium complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 貝沼修弥, 高瀬つぎ子, 大山 大
2. 発表標題 異種ポリピリジル二座配位子を含むアゾルテニウム錯体の合成戦略
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村駿介, 高瀬つぎ子, 大山 大
2. 発表標題 軸配位子に電子供与性基を導入した配位モード制御型ルテニウム錯体の光特性評価
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Abe Ryosuke, Takase Tsugiko, Oyama Dai
2. 発表標題 Intramolecular Interactions in Dicarbonylruthenium Complexes Containing 1,8-Naphthyridyl Framework As Ligands
3. 学会等名 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阿部良祐, 高瀬つぎ子, 大山 大
2. 発表標題 ルテニウムカルボニル錯体とエタノールの反応：生成種の構造とエタノール分子活性化の試み
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 貝沼修弥, 阿部良祐, 高瀬つぎ子, 大山 大
2. 発表標題 trans-[Ru(N ^N)(CO) ₂ Cl ₂]型錯体 (N ^N : ポリピリジル配位子) の試薬を伴わない異性化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	阿部 良祐 (ABE Ryosuke)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	貝沼 修弥 (KAINUMA Syuya)		
研究協力者	赤塚 こうみ (AKATSUKA Komi)		
研究協力者	伊藤 敬哉 (ITO Keiya)		
研究協力者	中村 駿介 (NAKAMURA Shunsuke)		
連携研究者	高瀬 つぎ子 (TAKASE Tsugiko) (10466641)	福島大学・環境放射能研究所・特任准教授 (11601)	