

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655046

研究課題名(和文)ヒドリド移動光触媒の新展開

研究課題名(英文)Development of new photocatalysts for hydride transfer

研究代表者

石谷 治 (Ishitani, Osamu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50272282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：アミン共存下光照射すると、ヒドリド錯体が生成するイリジウム錯体を見出した。この新規ヒドリド錯体にアミン共存下光照射すると、触媒的にCO<sub>2</sub>がCOへと還元された。

新たにジベンゾフランを架橋部として持つ2核Ru(II)錯体を合成した。この錯体をアミン共存下光照射すると2つの錯体のアセトニトリル配位子がヒドリド配位子に変化した。この光反応をCO<sub>2</sub>雰囲気下で行ったが、ホルムアルデヒドやメタノールの生成は確認できなかった。Ru(II)ヒドリド錯体と、様々な補酵素NAD(P)モデル化合物とのヒドリド移動反応を検討した結果、その生成物選択性と反応速度に与える電子的、立体的因子が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We newly developed photochemical CO<sub>2</sub> reduction to CO by using an Ir(III) complex as a photocatalyst with amine as reductant. Irradiation to a Ru(II) dimer with a benzofuran bridge ligand gave the corresponding dihydrido complex, however, this photochemical system could not reduce CO<sub>2</sub> to formaldehyde and methanol.

We carefully investigated the hydride transfer reactions from a Ru(II) hydrido complex to various NAD model compounds and clarified both electronic and steric effects on the selectivity of the products and the reaction rates.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：多核錯体 光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを駆動力とし様々な基質を還元する反応は、太陽エネルギー変換やグリーンケミストリーの観点から注目を集めている。これまで報告された反応は、ほとんどが光電子移動を経由するものである。光電子移動は理論的によく解析されており、水素発生光触媒反応等、有用な反応へ適用された例が報告されているが、以下に述べる問題点が残されている。

(1) 不飽和結合を有する有機基質の還元に応用すると、中間体として非常に活性なラジカルアニオンが多量に発生するため、カップリング反応等の副反応が進行し、複雑な混合物を与えてしまうことが多い。

(2) 1電子ずつしか基質に注入されないため、CO<sub>2</sub> からメタノールを合成する反応(6電子還元)などのように多電子還元生成物を得ることが困難である。

一般に、不飽和基質から安定な還元生成物を得るには最低2つの電子を注入する必要がある。またCO<sub>2</sub>の還元においても、2電子還元を繰り返すことで安定な中間体(COやHCHO)を与えながらメタノールへと到達することが可能である。すなわち、水添反応もしくはヒドリド還元が有用であるが、これらの反応を光化学的に、かつ触媒的に達成できた例は非常に少ない。

我々は、独自の反応設計を行うことにより、[Ru(tpy)(bpy)(MeCN)]<sup>2+</sup>にトリエチルアミン(NEt<sub>3</sub>)共存下で照射することでヒドリド錯体[Ru(tpy)(bpy)H]<sup>+</sup>を定量的に得ることに初めて成功した(Inorg. Chem., 2009, 48, 10138)。この新規光反応を、補酵素NADPモデル化合物の還元に応用すると、選択的かつ触媒的にヒドリド還元生成物が生成し、ラジカルカップリング生成物は全く検出されなかった(J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 10547)。このように、我々が見出した光反応は電子移動生成物を全く与えないという特異な反応性を示す。

## 2. 研究の目的

当研究室では、光化学的にヒドリド錯体を生成する反応を見出している。これは、電子移動過程を経由しない光レドックス反応であるという他にない特徴を有する。本申請研究では、この光化学的ヒドリド錯体生成反応を活用し、従来の金属錯体光触媒では達成できない以下の反応を駆動する新規光触媒の開発を目指す。

(1) CO<sub>2</sub>をメタノールに還元することが可能な光触媒

(2) 光化学的に不斉還元を駆動する光触媒

これまで報告されたレドックス光触媒反応のほとんどは、分子間の1電子移動を基盤として構築されてきた。本申請研究の目標を達成することで、光触媒研究において「ヒド

リド移動を駆動する光触媒」という新たな分野を大きく切り開きたい。

## 3. 研究の方法

(1) 光化学的ヒドリド錯体生成反応の一般化と不斉還元光触媒の開発

[M(tpy)(bpy)(S)]<sup>2+</sup>型錯体の中心金属および多座配位子を様々に変えた錯体を合成し、トリエチルアミン共存下における光反応を行い、ヒドリド錯体が生成する条件を明らかにする。

(2) 架橋配位子によりRuを複数近傍に配置した多核錯体の合成と多電子還元光触媒能の付与

(3) 担体上に固定した複数のRu錯体光触媒によるCO<sub>2</sub>多電子還元反応

架橋配位子もしくは担体を用いることで、Ruヒドリド錯体を近傍において光化学的に発生させ、CO<sub>2</sub>を順次的に多電子還元する光触媒系の開発を目指す。

## H24年度

(1) 光化学的ヒドリド錯体生成反応の一般化と不斉還元光触媒の開発

[M(tpy)(bpy)(S)]<sup>2+</sup>型錯体の中心金属および多座配位子(tpyとbpy)を様々に変えた錯体を合成し、NEt<sub>3</sub>共存下における光反応を検討する。光化学的にヒドリド錯体が生成するか、生成する場合、ヒドリド錯体生成効率に与える配位子の電子的、立体的特性等の影響を明らかにする。多座配位子としては、不斉配位子として多様な種類が開発されている(図1)。ただし、これまでリン配位子を有するRu錯体の光反応はほとんど研究されていないので、挑戦性の高い研究課題となる。もし、適切なリン配位子が見つからない場合、不斉場を有するジイミン型多座配位子の導入を検討する予定である。中心金属としては、そのジイミン錯体の最低励起状態がMLCTであるもの、すなわちOs(II)、Re(I)、Ir(III)、Fe(II)を用いる。

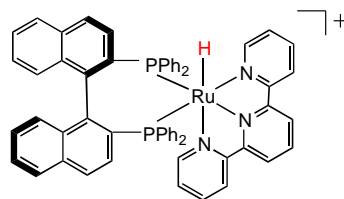


図1. 光化学的な生成を試みるRu(II)ヒドリド錯体の一例

(2) 架橋配位子によりRuを複数近傍に配置した多核錯体の合成と多電子還元光触媒能の付与

架橋配位子としては、図2に例を示すように、フレキシブルなもの、比較的リジッドなものを用いる。エチレン鎖のようにフレキシブルな架橋を有する場合(図2左)、生じ

た複数のヒドリド錯体は、動的な構造変化を伴うことで一つの基質にヒドリドを順次的に複数渡さなければならない(図3)。従って、最初に基質と反応するヒドリド錯体は、基質との反応生成物を配位子として分子内に取り込むことができる必要がある。例えばCO<sub>2</sub>を基質とする場合、ホルメートもしくはカルボキシレート配位子が中心金属上に、ある一定時間結合していることが、さらにもう一つのヒドリド錯体と反応するための条件となる。

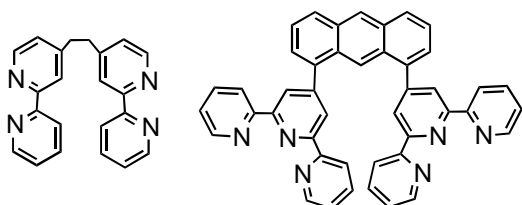


図2. Ru 錯体を複数近傍に配置するための多座配位子の例

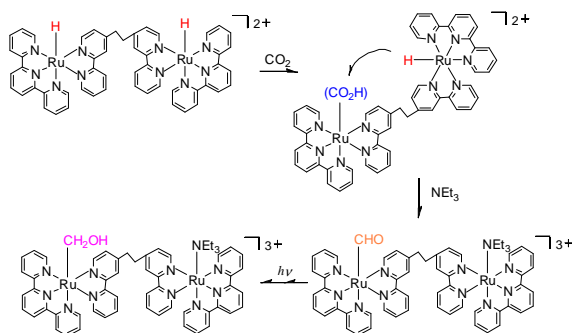


図3. CO<sub>2</sub>の多電子還元が可能な光触媒の概念図: ヒドリドが順次的に基質に渡される

リジッドな配位子を用いる場合(図4右)、還元剤であるNEt<sub>3</sub>が配位子として入ることができるが、ヒドリド配位子に変換されたときに、あまり離れすぎない適切な空隙が2つの錯体間に存在しなければならない。そのために、芳香環スペーサー(図4では、アントラセン)を種々変えた多核錯体を設計・合成する必要がある。合成した錯体に、NEt<sub>3</sub>とCO<sub>2</sub>共存下、光照射することにより、ホルムアルデヒドやメタノールが生成するかを確認する。

#### H25年度

(3) 担体上に固定した複数のRu錯体光触媒によるCO<sub>2</sub>多電子還元反応の開発

金属錯体を高密度に担持できる担体上に、単核のRu錯体光触媒を化学的に結合させることにより、光化学的に生成した複数のヒドリド錯体が、CO<sub>2</sub>を順次的にヒドリド還元できる環境を構築する(図4)。

リンカーとしては、酸化物と強く結合することが知られているホスホン酸基を用いる。

担体としては、ヒドリド錯体が安定に存在できる表面を持つ塩基性アルミナ微粒子と、Ru錯体と適合する数nmの大きさの規則的な空隙を有するメソポーラス有機シリカ(図5)等を用いる予定である。

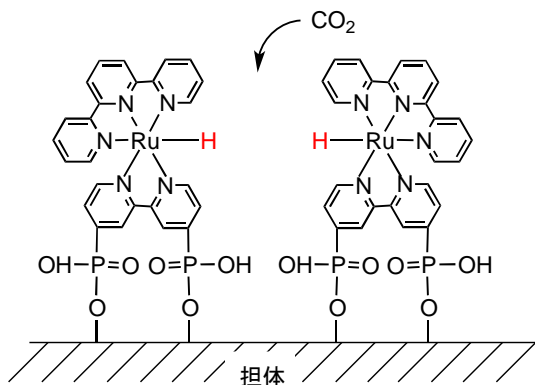


図4. 担体上に固定化されたRu錯体光触媒

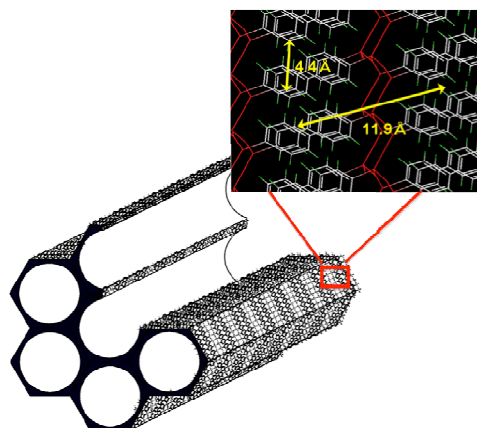


図5. 規則的な空隙を有するメソポーラス有機シリカ

#### 4. 研究成果

##### H24年度研究成果

(1) 光化学的ヒドリド錯体生成反応の一般化と不斉還元光触媒の開発

新たに合成したイリジウム錯体 [Ir(tpy)(ppy)Cl]<sup>+</sup> (tpy = terpyridine; ppy = 2-phenylpyridine) がトリエタノールアミン共存下光照射すると、ヒドリド錯体が生成することを見出した。この新規ヒドリド錯体は、このままではCO<sub>2</sub>と反応しないが、さらにアミン共存下光照射すると光電子移動反応によりさらに1電子還元される。この還元ヒドリド錯体がCO<sub>2</sub>と反応し、触媒的にCOが生成することが明らかになった。

(2) 架橋配位子によりRuを複数近傍に配置した多核錯体の合成と多電子還元光触媒能の付与

新たにジベンゾフランを架橋部として持つ2,2'-bipyridine (bpy)が2つ結合した配位子を合成した。この4座配位子に2分子の [Ru(tpy)(bpy)(MeCN)]<sup>2+</sup>型錯体を結合させた新規2核錯体の合成に成功した。この錯体を

トリエチルアミン共存下光照射すると2つの錯体の MeCN 配位子がヒドリド配位子に変化した錯体が生成することが明らかになった。

#### H25 年度研究実績の概要

メチルホスホン酸基を Ru(II) 錯体の配位子に導入することで、錯体をメソポーラス有機シリカのメソ孔内に強固に固定化することに成功した。メソポーラス有機シリカの壁面に組み込まれた有機基を励起すると、空孔内に固定化された Ru 錯体により、有機基の励起状態が消光され、効率よい Ru 錯体へのエネルギー移動が観測された。その結果、Ru 錯体からの強い発光が観測された。

[Ru(tpy)(bpy)H]<sup>+</sup>と CO<sub>2</sub>を反応させるとホルメート錯体 [Ru(tpy)(bpy)(OCHO)]<sup>+</sup>が定量的に生成した。これを再度 [Ru(tpy)(bpy)H]<sup>+</sup>と反応することを試みたが、ホルムアルデヒドやメタノールの生成は確認できなかった。ベンゾフランを架橋部として結合させた新規2核錯体の場合も同様の結果であった。

[Ru(tpy)(bpy)H]<sup>+</sup>と様々な補酵素 NAD(P) モデル化合物とのヒドリド移動反応を検討した結果、その生成物選択性と反応速度に与える電子的、立体的因子が明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) Sato, S.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Ishitani, O., “A Highly Efficient Mononuclear Iridium Complex Photocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, 988–992, **2013**. (DOI: 10.1002/anie.201206137) 査読有
- 2) Matsubara, Y.; Kosaka, T.; Koga, K.; Nagasawa, A.; Kobayashi, A.; Konno, H.; Creutz, C.; Sakamoto, K.; Ishitani, O., “Formation of dihapto-coordinated dihydropyridine-Ru(II) complexes by hydride transfer from Ru(II) to pyridinium cations”, *Organometallics*, 21, 6162–6165, **2013**. (DOI: 10.1021/om400862n) 査読有

[学会発表] (計 6 件)

- 1) 古賀吉太郎、森本樹、小池和英、石谷治、ルテニウムヒドリド錯体と NAD モデル化合物の反応：速度論的解析，日本化学会第 94 春季年会(2014)，2014 年 03 月 28 日，名古屋市
- 2) 古賀吉太郎、森本樹、小池和英、石谷治、ルテニウム(II)ヒドリド錯体による 4 位にメチル基を有する NAD(P)モデル化合物の還元反応，錯体化学会第 62 回討論会，2013 年 09 月 21 日～2013 年 09 月 23 日，

富山大学(富山市)

- 3) 石谷治，金属錯体光触媒を用いた人工光合成の構築 –CO<sub>2</sub>と補酵素 NADP の多電子還元–，大分大学工学部講演会(招待講演)，2013 年 01 月 28 日，大分県大分市
- 4) 石谷治，Artificial Photosynthesis Using Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Systems, International Mini-Symposium on Photosynthesis (招待講演)，2013 年 01 月 26 日，つくば市
- 5) 石谷治，有機金属錯体を中核とした人工光合成の研究動向と将来に向けた課題，神奈川 R & D 推進協議会 光エネルギー研究部会 公開フォーラム(招待講演)，2012 年 09 月 28 日，横浜市
- 6) 古賀吉太郎、森本樹、小池和英、石谷治，ルテニウム(II)ヒドリド錯体による 4 位にメチル基を有する NAD(P)モデル化合物の還元反応，錯体化学会第 62 回討論会，2012 年 09 月 21 日～2012 年 09 月 23 日，富山市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ishitani/index.htm>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石谷 治 (ISHITANI, Osamu)  
東京工業大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：50272282

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし