

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888010

研究課題名（和文）二核ルテニウムラジカル錯体を基盤としたアンモニア酸化触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Ammonia Oxidation Catalysts Based on a Dinuclear Ruthenium Radical Complex

研究代表者

菊池 貴（KIKUCHI, Takashi）

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・研究員

研究者番号：90711458

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、キノンルテニウム錯体を用いたアンモニア・アミン類のラジカル活性化と分子間結合形成を主眼とし、特に芳香族アミン錯体について検討することで、窒素ラジカル錯体の特異な反応性について調べた。アニリンラジカル錯体を酸化することで、選択的なC-N結合形成を伴って二量化が起こることを分光滴定・質量分析・結晶解析から明らかにし、ルテニウムキノン錯体が窒素ラジカルの安定化に有効であることを示した。置換基を導入した比較実験により、アニリンラジカル錯体の反応性が、電子的効果・立体的効果の双方によって制御されていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this project, I have focused on activation and intermolecular bond formation of ammonia and amines as a radical species by utilizing ruthenium-dioxolene complexes. I have mainly studied on aromatic amine complexes and explored the specific reactivity of the nitrogen-centered radical complex. I have revealed that chemical oxidation of the aniline radical complex with silver ion in the presence of base predominantly facilitates intermolecular C-N bond formation to give a dimeric complex by spectroscopic, mass spectrometric, electrochemical and crystallographic analyses. This result shows the facile stabilization of the nitrogen-centered radical species by the ruthenium-dioxolene scaffold. Control experiments utilizing analogous complexes bearing substituents at the para position of the aniline ligand confirmed that both of the electronic and steric effects around the nitrogen center control the reactivity of the aniline radical complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：触媒 酸化反応 アンモニア ルテニウム アミン

1. 研究開始当初の背景

(1) 直接アンモニア型燃料電池の高効率化のためには、アンモニアを電気化学的に酸化する触媒の高性能化が不可欠である。既知の貴金属触媒はコストの問題のみならず、反応機構の解析に基づいた合理設計や基質選択性の実現が困難であり、燃料電池の高効率化に限界がある。

(2) 分子触媒は精密な構造設計によりその反応性や選択性を自在制御でき、上記の問題を解決できる可能性を持つ。キノン配位子を持つルテニウム錯体は、キノン配位子の電子授受とルテニウム上のプロトン性配位子（水・アンモニア等）のプロトン解離が共役する（プロトン共役電子移動: PCET）ことで、比較的低い電位でラジカル種を生成できることから、アンモニアの活性化手法として有用であると考えた。

2. 研究の目的

(1) 単核のルテニウムキノンアミン錯体を用いて、対応するラジカル錯体を合成し、その性質を詳細に調べることで、アミニルラジカル錯体の反応性について明らかにする。

(2) 既知の水の酸化を触媒するルテニウム複核錯体を参考に、複核ルテニウムキノンアミン錯体を合成し、電気化学的性質について調べる。また、触媒的なアンモニアの酸化反応について検討を行う。

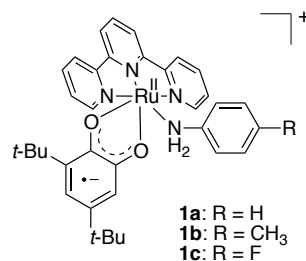
3. 研究の方法

(1) 無置換のルテニウムキノンアミニルラジカル錯体は極めて反応性が高く、単離が困難である。そこで、窒素原子上に芳香環を導入し、ラジカルの安定化を行った上でその反応性について検討を行う。反応性の検討、反応の追跡、および生成物の構造決定に関しては、吸光測定、質量分析、電気化学測定、結晶構造解析などを用いる。

(2) 既に、水を電気化学的に酸化する触媒として、アントラセン架橋した複核ルテニウムキノン錯体が知られている。この構造を元に、複核アンミン錯体の合成を行い、電気化学的性質を調べる。N-N 結合は O-O 結合よりも長いために、最適な触媒を作製するためには架橋配位子の構造を最適化する必要がある。これら触媒の構造と触媒活性の関係を調べる。

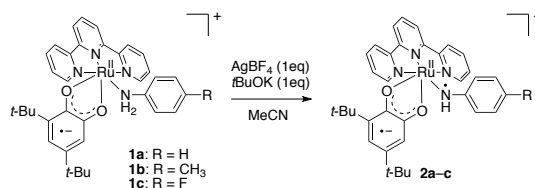
4. 研究成果

(1) 単核ルテニウムキノンアニリン錯体 $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dbsq})(\text{PhNH}_2)]^+$ (terpy: ターピリジン、dbsq: ジ-*t*-ブチルベンゾセミキノン) (**1a**) を合成した。既知のアセテート錯体 $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dbsq})(\text{OAc})]$ を酸加水分解してアクア錯体とした後、過剰量のアニリンを加えることで目的のアニリン錯体とした。得られた錯体の構造は質量分析、吸光分析、電気化学測定およ

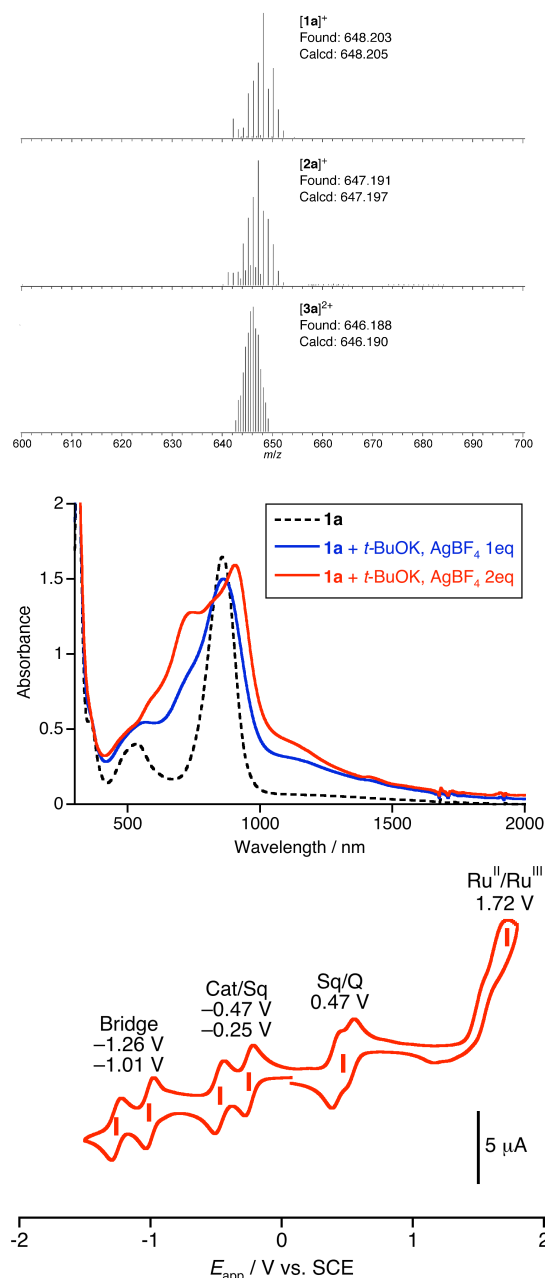


び元素分析により明らかにした。同様にして、アニリン配位子のパラ位にメチル基を導入した錯体 **1b**、フッ素を導入した錯体 **1c** についても合成及び構造決定を行った。

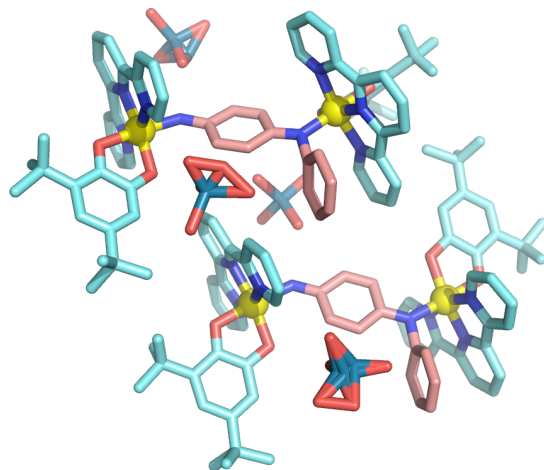
(2) 合成したアニリン錯体 **1a-c** から、対応するアミニルラジカル錯体を合成した。錯体 **1a** のジオキソレン配位子は電子受容性の低いセミキノンの酸化状態にあり、塩基を加えてもアニリン配位子からの PCET は起こらなかった。そこで、 AgBF_4 によりセミキノンをキノンへと酸化して *t*BuOK を加えたところ、吸収スペクトルにおいて $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dbsq}$ の MLCT に由来する 857 nm の吸収がブロード化するとともに、1100 nm 付近に新たな吸収が現れた。これは、セミキノン-Ru-アニリンから成る広い π 共役系を持つ錯体が生成したことを示している。また、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) においては、錯体 **1a** から水素原子が 1 個失われた分子に相当する $m/z = 647.19$ ($z = 1$) のイオンピークが見られた。これらの結果から、塩基の添加によってアニリンからキノン配位子への PCET が起こり、アニリンラジカル錯体 $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dbsq})(\text{PhNH}^\bullet)]^+$ (**2a**) が生成したと結論づけた。錯体 **1b**, **1c** についても同様の手順によって対応するラジカル錯体 **2b**, **2c** を合成することができた。



(3) 調製したラジカル錯体 **2a** をさらに塩基存在下で酸化することで、アニリンラジカル間での分子間カップリングが起こり、二量体が生成することを見出した。錯体 **2a** の MeCN 溶液に 1 当量の *t*BuOK および AgBF_4 を加えたところ、ESI-MS において錯体 **2a** のほぼ 2 倍の分子量を持つ錯体に由来する $m/z = 646.19$ ($z = 2$) の分子イオンピークが観測され、二量化反応が起こったことが示唆された。また、吸収スペクトルにおいて $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dbsq}$ 間の MLCT に由来する 857 nm の吸収が 2 本に分裂し、745 nm と 905 nm に新たな吸収を与えた。このことは、ラジカル錯体の反応によって 2 つの非等価な $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-dbsq}$ ユニットが生成したことを示唆している。さらに、サイクリックボルタモグラム (CV) においても、cat/sq、sq/q、 $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ に対応する 3 つの酸化還元波が

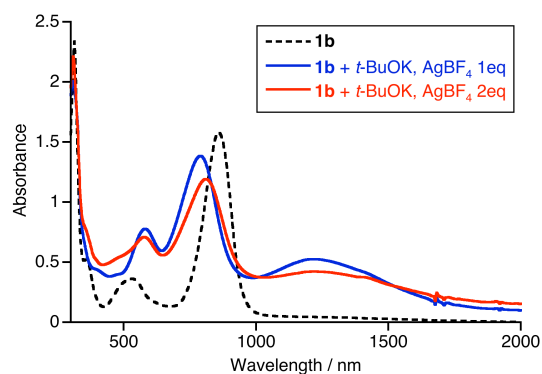


それぞれ2つに分裂して観測されたことから、非対称な二量体構造であることを支持している。最終的な構造決定は、単結晶 X 線構造解析により行った。二量体の 1,2-ジクロロエタン溶液に対しジエチルエーテルを気相拡散させることで、構造解析に適する単結晶を得ることができた。構造解析の結果、生成した錯体は、錯体 **2a** のアニリン配位子が分子間結合を形成したアニリン二量体によって架橋された二核錯体 $[[Ru(terpy)(dbsq)]_2(NHC_6H_4NPh)]^{2+}$ (**3a**)であることが明らかになった。興味深いことに、分子間ラジカルカップリング反応は、ラジカル中心である N 原子間ではなく、N 原子とアニリンの p 位の C 原子の間で起こっていた。類似のアニリン錯体の酸化による二量化反応は、全て C-C 結合の形成によって進行しており、今回の例のような非対称の C-N 結合形成を伴うアニリン錯体の二量化は初めての例である。このことは、ルテニウムキノン骨格が広い π 共役系により



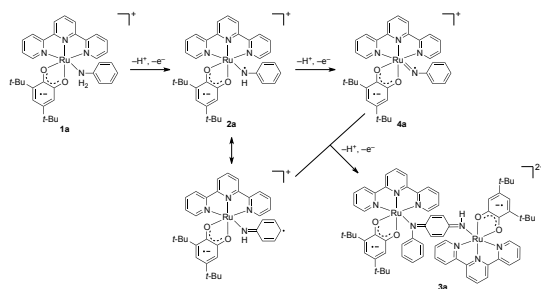
窒素ラジカルを安定化することを反映している。また、錯体 **3a** の固体粉末を用いた電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルにおいては、全く共鳴シグナルが見られなかったことから、2つの dbsq 配位子上のスピンの反強磁性的に相互作用していることが明らかになった。アニリン配位子の p 位の C 原子上にフッ素を導入した錯体 **2c** においては、強固な C-F 結合の切断を伴って C-N 結合形成が起こり、類似の二量体 $[[Ru(terpy)(dbsq)]_2(NHC_6H_4NC_6H_4F)]^{2+}$ (**3c**)を与えたことから、このラジカル錯体は非常に高い反応性を持っていることが明らかになった。

(4) ラジカル錯体 **2a** の反応点に置換基を導入することで立体的影響を制御し、反応性との関連を調べた。錯体 **2a** は塩基存在下で酸化されることにより、アニリンの p 位の C 原子上での C-N 結合形成を伴い二量体 **3a** を与える。そこで、アニリン配位子の p 位にメチル基を導入した錯体 **2b** を用いることで C-N 結合の形成を抑制し、N-N 結合形成を伴う分子間反応を狙った。しかし、錯体 **2b** を先と同様の条件で酸化したところ、ESI-MS スペクトル、および吸収スペクトルにほとんど変化が見られなかった。すなわち、C-N 結合の形成を抑制しても、N 原子周りの立体障害の大きさによって、N-N 結合の形成反応は進行しないことが明らかになった。



(5) 以上の結果から、アニリン錯体 **1a** の二量化反応の機構を明らかにした。錯体 **1a** からの PCET により、アミニルラジカル錯体 **2a** が生成する。錯体 **2a** の不対電子は、窒素原

子上だけでなくアニリンの芳香環の *o* 位および *p* 位の炭素原子上にも非局在化している。さらに錯体 **2a** からの PCET が起こると、Ru=N 結合を持つ極めて反応性の高いイミジラジカル錯体 [Ru(terpy)(dbsq)(=N[•]Ph)]⁺ (**4a**) が生成する。錯体 **4a** は錯体 **2a** と異なり、窒素原子上に局在化したスピンを有すると考えられる。錯体 **4a** の窒素ラジカルが立体的混み合いの少ない錯体 **2a** の炭素原子上のラジカルとカップリングすることによって C-N 結合が形成され、前例のない非対称な二量化錯体が得られたと考えられる。



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 0 件)

〔学会発表〕 (計 3 件)

(1) 菊池 貴・小林克彰・田中晃二, “ルテニウム-ジオキソレン錯体上でのアミン配位子の反応性”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014.3.27–3.30, 名古屋大学

(2) Takashi KIKUCHI, Katsuaki KOBAYASHI, Koji TANAKA, “Radical Activation of Amine Ligands Embedded on a Ruthenium-Dioxolene Complex”, 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014.7.21–7.25, Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre (Singapore)

(3) Takashi KIKUCHI, Katsuaki KOBAYASHI, Koji TANAKA, “Radical Coupling Reaction of Amine Ligands Embedded in a Ruthenium-Dioxolene Complex”, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014.9.18–9.20, 中央大学

〔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
特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊池 貴 (KIKUCHI, Takashi)

京都大学・物質細胞統合システム拠点・特定研究員

研究者番号: 90711458

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し