

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810032

研究課題名(和文)再生可能な有機ヒドリド供与体としてNADHモデル金属錯体を用いる触媒的還元の開発

研究課題名(英文)Creation of renewable hydride donor using NADH model metal complexes

研究代表者

福嶋 貴 (FUKUSHIMA, 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：40580072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、自然エネルギーを用いた二酸化炭素還元に必要な技術として、電気・光化学的に再生可能なヒドリド供与体の創出を目標に研究を行った。その結果、光・電気化学的に還元されると高いヒドリド供与能を持つことが期待される1,5-フェナントロリン配位子を持つルテニウム錯体の合成に成功した。そして、ルテニウム錯体上の1,5-フェナントロリン配位子は光化学的還元により高いヒドリド供与能が期待される4,5-ジヒド-1,5-フェナントロリンに変換されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We carried out this research project with the aim of creating electro- and photo-chemically renewable hydride source as a key strategy for carbon dioxide reduction using natural energy. As a result, we successfully synthesized a ruthenium complex bearing 1,5-phenanthroline ligand which is expected to act as strong hydride donor when it is reduced. And photochemical reduction of 1,5-phenanthroline ligand on the ruthenium complex to 4,5-dihydro-1,5-phenanthroline which is expected to have high hydride donor ability was revealed.

研究分野：錯体化学

キーワード：ヒドリド

1. 研究開始当初の背景

(1)研究の背景：現代社会で利用されるエネルギーの大部分は石油、天然ガスなどの化石燃料の燃焼により獲得されている。一方、化石燃料の枯渇問題、大気中の二酸化炭素の増加に起因する地球環境の悪化は年々深刻さを増しており、化石燃料への依存からの脱却はもはや喫緊の課題になっている。太陽光、風力などの自然エネルギーは無尽蔵であり、二酸化炭素を排出しないエネルギー資源として大きな期待を集めているが、地域偏在性が大きく非定常的なこれらのエネルギーを有効に活用するためには、一度エネルギーを何らかの形態で貯蔵し、消費地へ輸送する仕組みの構築が不可欠である。そこで、エネルギーを貯蔵・運搬するための媒体として、二次電池よりも圧倒的に重量あたりのエネルギー密度が高く、水素よりも安全に輸送できるメタノールが注目されている。そして、自然エネルギーを用いて二酸化炭素をメタノールへ還元し、これを貯蔵・運搬した後、燃料電池や燃焼によりエネルギーを取り出せば、メタノールを媒体としたエネルギーサイクルの構築が可能になるという考えから、長年にわたり二酸化炭素の電気化学的、光化学的多電子還元反応に関する研究が続けられている。そのうち、遷移金属錯体を触媒に用いた取り組みについて以下に述べる。

(2)遷移金属錯体を触媒に用いた二酸化炭素の多電子還元反応：二酸化炭素が低酸化状態のルテニウムに炭素で結合した錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{CO}_2)]$ (bpy = 2,2'-bipyridine)は、溶液の pH 変化によりカルボキシル錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{C}(\text{O})\text{OH})]^+$ 、カルボニル(一酸化炭素)錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ との間で平衡状態にあることが知られている (図1 上段) ①。この平衡を利用することで二酸化炭素を電気化学的、光化学的に蟻酸、一酸化炭素に2電子還元することが可能であることが示されて以降②、遷移金属錯体を触媒に用いた二酸化炭素の多電子還元反応が数多く報告されている。しかしながら、カルボニル錯体に電子が導入されると金属-CO結合の解離が起るため、一酸化炭素より高次の還元生成物を得た報告はほとんどない。一方、カルボニル錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ にヒドリド試薬である水素化ホウ素ナトリウムを作用させる

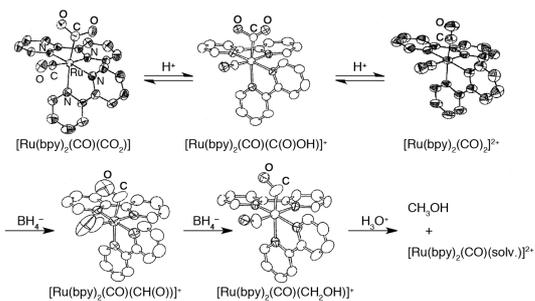


図1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{L}]^+$ を触媒に用いた CO_2 の段階的な還元と反応中間体の構造

と、ホルミル錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{CH}(\text{O}))]^+$ 、ヒドロキシメチル錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{CH}_2\text{OH})]^+$ を経由してメタノールが生成することが報告されている(図1 下段)③。従って、電気化学的、光化学的還元でヒドリド還元を組み合わせることで、ルテニウム上で二酸化炭素をメタノールへ変換することが可能であることが明らかになっている。

2. 研究の目的

(1)電気・光化学的に再生可能なヒドリド供与体の創出：前述の通り、ルテニウム錯体上で二酸化炭素をメタノールに変換する経路は確立されている。しかし、水素化ホウ素ナトリウムは一度ヒドリドを放出すると元通りに再生することが出来ないため、高価な水素化ホウ素ナトリウムを化学量論量必要とするこの経路は実用的でない。そこで、本研究課題ではルテニウム錯体上で進行する二酸化炭素からメタノールへの変換を電気化学的、光化学的な触媒サイクルとして機能させるために、電気化学的、光化学的に再生可能なヒドリド供与体を作成することを目的とした研究を展開した。以下にその詳細を述べる。

(2) NAD^+/NADH 型の酸化還元能を持つ配位子：再生可能なヒドリド供与体として、研究代表者等は NAD^+/NADH 型 ($\text{NAD}^+ = \text{nicotinamide adenine dinucleotide}$) の酸化還元対に着目した。生体内における電子伝達体として知られる NAD^+ は2電子1プロトンを受け取ることで NADH へと還元され、逆に NADH は有機物をヒドリド還元することで元の NAD^+ に戻る(図2)。

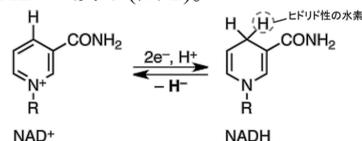


図2 NAD^+/NADH 型の酸化還元対

2電子1プロトンからヒドリドが生成するこの酸化還元対はこれまでも注目を集め、数多くの NAD^+ 型化合物の電気化学的、光化学的還元が試みられているが、 NADH 型化合物が生成した例はほとんど知られていない。研究代表者等は NAD^+ 構造を配位子である2,2'-bipyridinに組み込めば、①レイス酸である金属に配位させることで NADH 構造への電気化学的還元が容易になる、②光増感剤である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 構造の錯体を合成することで光化学的な NADH 構造の生成が可能になると考え、これまでに新たな配位子 pbn (2-(2-pyridyl)-benzo[b]-1,5-naphthyridine) を設計・合成し、pbn の配位したルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ ($[\text{I}]^{2+}$) を作成している。そして、錯体 $[\text{I}]^{2+}$ を電気化学的、光化学的2電子還元することで、pbn 配位子が NADH 型 (pbnHH) に変化した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$ ($[\text{I}\cdot\text{HH}]^{2+}$) を生成することに成功している(図



図3 [1]²⁺の電気・光化学的2電子還元反応

3)^④。しかしながら、[1•HH]²⁺を用いて様々な基質分子の還元を試みているが、期待に反して錯体[1•HH]²⁺のヒドリド供与能は低く、過酷な反応条件を用いた時を除いて基質へのヒドリド移動は観測されていない。そこで、[1•HH]²⁺から基質へのヒドリド移動を進行し易くするために、NADH型の配位子の分子設計を工夫することで、ヒドリドとプロトンが協奏的に配位子から基質に移動する仕組みの構築を目指した。さらにもう1つのヒドリド移動を促進するための試みとして、NADH型配位子上の電子密度を上昇させることによるヒドリドの求核性向上にも取り組むことにした。詳細は「3. 研究の方法」で述べる。

3. 研究の方法

(1)ヒドリドとプロトンが協奏的に基質に移動する仕組み：NaBH₄やLiAlH₄、遷移金属のヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物のヒドリド還元反応機構は次のように考えられている。(i)カルボニル酸素がルイス酸である金属に配位することによるカルボニル化合物の活性化と、ヒドリドによるカルボニル炭素の求核攻撃が協奏的に起こり、(ii)アルコキシ錯体が生成する。(iii)アルコキシ錯体の加水分解によりアルコールが生成する(図4)。



図4 ヒドリド還元反応機構

これに対して、研究代表者等が作成したNADH型の化合物であるRu-pbnHH錯体では、ヒドリド性の水素が結合している炭素のルイス酸性が弱いため、カルボニル酸素と相互作用することが出来ず、同様の遷移状態を経由した協奏反応は起こらない。pbnHH配位子の窒素上のプロトン性水素にルイス酸の役割を期待することも出来るが、カルボニル化合物との位置関係が合わないため、協奏反応が進行する可能性は少ない。そこで、pbnHH配位子の分子設計を変更する事で、C-H結合とN-H結合を隣同士に配置すれば、N-Hによるカルボニル化合物の活性化とC-Hによる求核攻撃が協奏的に起こり、カルボニル化合物にヒドリドとプロトンが同時に移動することが期待できる。実際にこのようなヒドリドとプロトンの協奏的な移動は、これまでもアミン類が配位した遷移金属ヒドリド錯体(RR'NH-MH)やアンモニアボラン(NH₃-BH₃)を用いたオレフィン、カルボニル、イミンの水素化において報告されている^⑤。

(2)配位子上の電子密度の上昇によるヒドリドの求核性向上：金属に配位する窒素を炭素に置き換えたポリピリジル配位子は、炭素上が脱プロトン化したアニオンの状態で金属に配位する。従って、このような配位子を導入した錯体では、一般的なポリピリジル錯体に比べて配位子上の電子密度が高くなることが予想される。研究代表者等はこれまでもpbnの1つの窒素を炭素に置き換えた配位子2-(ピリジン-2-イル)アクリジン(pad)を持つルテニウム錯体[Ru(bpy)₂(pad)]⁺を作成している。そして、金属に配位していない窒素がプロトン化される際のpK_aから、[Ru(bpy)₂(pad)]⁺(pK_a = 7.9)は[1]²⁺(pK_a = 1.7)に比べて大幅に配位子上の電子密度が上昇していることを確認している(図5)^⑥。

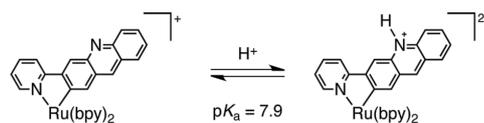


図5 [Ru(bpy)₂(pad)]⁺のプロトン化

(3)錯体配位子の設計：3-(1), (2)で述べたとおり、ヒドリドとプロトンが協奏的に基質に移動する仕組みの構築には還元後の配位子上でC-H結合とN-H結合が隣同士に位置する必要があり、配位子上の電子密度を上昇させることでヒドリドの求核性を向上させるためには金属配位部位を1つ炭素にしななければならない。これらの条件の両方を満たしつつ、電気・光化学的にNAD⁺→NADH型の2電子還元を受ける可能性のある配位子として、1,5-phenanthroline配位子(1,5-phen, 図6)を用いることにした。そして、1,5-フェナントロリン配位子を持つルテニウム錯体[Ru(1,5-phen)(bpy)₂]⁺ ([2]⁺)を合成し、その電気・光化学的還元による[Ru(1,5-phenHH)(bpy)₂]⁺ ([2•HH]⁺, 1,5-phenHH = 4,5-dihydro-1,5-phenanthroline)の生成、そして[2•HH]⁺のヒドリド供与能を検討することにした。

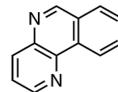


図6 1,5-phenの構造

4. 研究成果

(1)錯体[2]⁺の合成：1,5-phen配位子は、図6に示したように3-アミノ-2-クロロピリジンと2-ホルミルフェニルボロン酸を原料とした鈴木カップリングと引き続いて起こる分子内縮合により1段階で合成することに成功した。

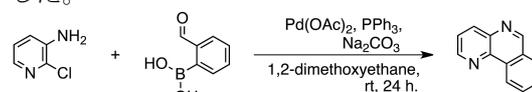


図6 1,5-phenの合成

錯体[2]⁺は、図7に示したように、[Ru₂Cl₄(C₆H₆)₂]に塩基存在下、1,5-phenを作用させることで、[Ru(1,5-phen)(NCCH₃)₄]⁺を合

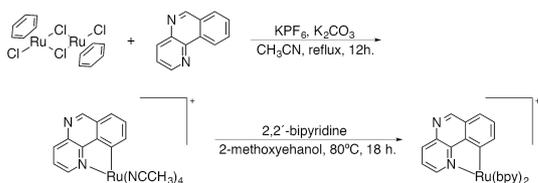


図7 [2]⁺の合成

成し、これに bpy 配位子を作用させることで合成した。同定は NMR および ESI-MS スペクトルにより行った。よって、再生可能なヒドリド供与体としての働きが期待できる新規ルテニウム錯体の合成に成功した。

(2)[2]⁺の光化学的還元による [2•HH]⁺の生成：犠牲還元剤として Et₃N、プロトン源として Et₃NHPF₆、光増感剤として [Ru(bpy)₃]²⁺を含むアセトニトリル溶液中で、[2]⁺にキセノンランプ(λ > 450 nm)を照射すると、電子吸収スペクトルに変化が見られた(図8)。 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ に由来する吸収がない 500 nm 以上の領域では、電子吸収スペクトルの変化は等吸収点を通して起きており、600 nm 付近の吸光度が増大している。このスペクトル変化は[2]⁺に LiBHET₃ を作用させて化学的に [2•HH]⁺を生じた際のスペクトル変化(図9)とよく一致する。従って、[2]⁺の光化学的還元により高いヒドリド供与能が期待できる [2•HH]⁺の生成に成功した。今後、[2•HH]⁺から有機基質へのヒドリド供与が起こる条件が確立されれば、[2•HH]⁺は、世界初の光化学的に再生可能なヒドリド供与体として機能することになる。

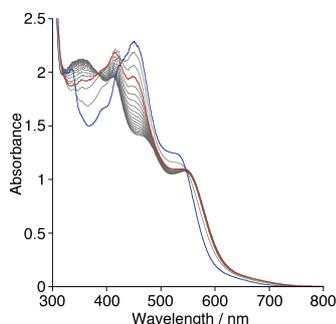


図8 [2]⁺の光反応中の電子吸収スペクトル変化 (反応前(青)、反応後(赤))

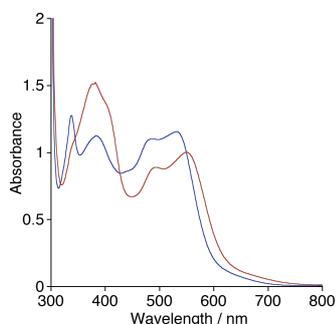


図9 [2]⁺(青)と[2•HH]⁺(赤)の吸収スペクトル

(3)プロトン化に誘発された Ru = C 種の生成：本研究の過程において、同じフェナントリン異性体である 1,6-phenanthroline (1,6-phen) を持つルテニウム錯体 [Ru(bpy)₂(1,6-phen)]⁺

([3]⁺)、および、1,7-phenanthroline (1,7-phen) を持つルテニウム錯体 [Ru(bpy)₂(1,7-phen)]⁺ ([4]⁺) を合成した。これらの錯体と [2]⁺の性質を種々の分光分析、理論計算を用いて比較したところ、[4]⁺のプロトン化では錯体の大きな電子構造変化がおり、Ru = C 種の生成が示唆された(図10)。

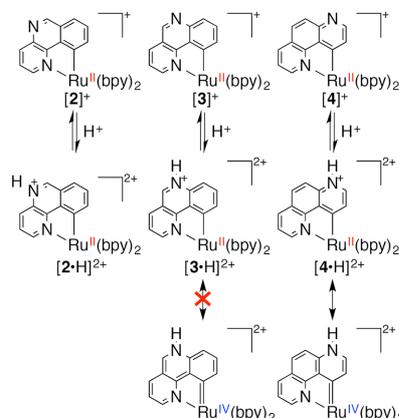


図10 [2]⁺ - [4]⁺のプロトン化挙動

この結果は、プロトン化・脱プロトン化だけで金属錯体の電子構造や反応性が制御出来る可能性を示すものであり、大変に意義深い。今後は、Ru = C 型の極限構造を描くことの出来ない [2•H]⁺ だけではなく、描くことの出来る [3•H]⁺でも Ru = C 種の生成が確認されなかった理由を探ることで、配位子設計による錯体の機能制御に関する知見の獲得が期待される。

<引用文献>

- ① Tanaka et al., *Chem. Lett.* **1983**, 901.
- ② (a) Tanaka et al., *Chem. Lett.* **1985**, 405.
(b) Tanaka et al., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 905.
- ③ Tanaka et al., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3415
- ④ Fukushima et al., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11510.
- ⑤ (a) Ikariya et al., *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1300. (b) Berke et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2058.
- ⑥ Tanaka et al., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5321

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Takashi Fukushima, Ryoichi Fukuda, Katsuaki Kobayashi, Giovanni F. Caramori, Gernot Frenking, Masahiro Ehara, Koji Tanaka, "Proton-Induced Generation of Remote N-Heterocyclic Carben-Ru Complexes", *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 106-110. (査読有り)

[学会発表] (計3件)

- ① 福嶋貴、小林克彰、田中晃二、シクロメタル化した NAD⁺型配位子を持つルテニウム錯体の合成及び性質、錯体化学会第64回討論会 2Ab-08、中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区)、2014年9月

② 福嶋貴、小林克彰、田中晃二、プロトン化により誘発された Ru=C 種の生成、日本化学会第 95 春季年会 4F2-12、日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)、2015 年 3 月

③ Takashi Fukushima, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, “Proton-Induced Generation of Remote N-Heterocyclic Carben - Ru Complexes”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福嶋 貴 (FUKUSHIMA, 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：40580072