

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288024

研究課題名(和文)水の酸化と二酸化炭素還元反応を目指した再生可能な2電子酸化剤と2電子還元剤の開発

研究課題名(英文)Studies on renewable two-electron reductant and oxidant aimed at water oxidation and CO<sub>2</sub> reduction

研究代表者

田中 晃二 (TANAKA, KOJI.)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・研究員

研究者番号：00029274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：自然エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換させる反応系の構築は、現代社会にとって極めて重要な研究課題である。化学結合生成・開裂には、少なくとも分子間で2電子の授受が必要であるが、光及び電気化学的反應での電子移動は1電子過程であり不安定ラジカル中間種が形成され易く選択的分子変換が困難になっている。

本研究では、光1電子還元体へのプロトン化で中性ラジカル配位子を持つ金属錯体を形成させ、分子間不均化反応で2電子還元体を形成させCO<sub>2</sub>を行った。また、アクア-及びアミノ金属錯体からのプロトン解離で生成する負電荷を配位に収容させることで、オキシル及びアミノラジカル錯体を形成させて、酸化反応を開発した。

研究成果の概要(英文)：This study is to construct NADH/NAD redox models as renewable two-electron oxidant and reductant for water oxidation and CO<sub>2</sub> reduction. Electrochemical reduction of Ru-NADH model in CO<sub>2</sub> saturated aqueous solutions catalytically produced HCOO<sup>-</sup>. This is the first example of catalytic CO<sub>2</sub> reduction mediated with renewable organic hydride donor catalyst.

Ru-dioxolene frameworks exhibit very strong d-p interaction between Ru t<sub>2g</sub> and ligand π\*. Deprotonation of aqua- and amino-Ru-dioxolene complexes further expands π-electron delocalization, which effectively stabilizes unusual oxyl and amino radicals. Oxidative activation of two oxyl radicals derived from dimeric aqua-Ru-dioxolene complexes resulted in O-O bond formation at the stage prior to O<sub>2</sub> evolution in water oxidation. Oxidative activation of the aniliny radical complex brought about intermolecular N-C bond formation through radical coupling between aniliny radical and para-position of phenyl ring of aniline.

研究分野：Coordination Chemistry

 キーワード：water oxidation CO<sub>2</sub> reduction NAD/NADH model Renewable reductant oxyl radical complexes  
Amino radical complexes

## 1. 研究開始当初の背景

前世紀中期以降の地球規模での工業化による天然資源消費の爆発的な増大により引き起こされた資源枯渇、環境破壊、地球温暖化等は、これからの人類の存亡に拘わる難問であり、その解決策を見いだすことが喫緊の研究課題となっている。太陽光発電および風力発電の効率向上と大規模化は化石燃料の節約に大きな貢献を行っているが、エネルギーの大量貯蔵と長距離輸送を目指した光および電気エネルギーを化学エネルギーに変換するための触媒開発は極めて重要な研究課題である。現在、水の光分解による水素・酸素発生は活発な研究が行われているが、化学エネルギー変換としての二酸化炭素還元による有機物・燃料合成は再生可能社会の構築の観点から大きな期待がかけられている。

## 2. 研究の目的

循環型社会の実現には光エネルギーあるいは電気エネルギーを効率よく化学エネルギーに変換し、必要に応じて化学エネルギーを他のエネルギー形態に変換出来る反応系の構築が必要不可欠である。化学エネルギー変換のための化学結合の生成・開裂には少なくとも分子間で2電子の授受が必要である。一方、電子移動は1電子過程であり、特に有機物へ(or から)の電子移動は通常大きな活性化エネルギーを必要とし、たとえ進行しても必然的に不安定ラジカル中間種を形成し副反応を起こし易い。したがって、自然界を範とする物質変換と共役した化学エネルギー変換を確立するために、不安定中間種を形成させることなく、小さな過電圧で駆動する再生可能な2電子還元剤および2電子酸化剤として機能する触媒の開発を行い水の酸化反応と二酸化炭素の多電子還元反応を行い、物質循環と共役したエネルギー変換を目指した反応系の構築を目的とする。

## 3. 研究の方法

生体系の NAD/NADH の2電子酸化還元対の機能モデルとして、再生可能な有機ヒドリドを有する配位子を持つ金属錯体を合成し、光および電気化学的に二酸化炭素への触媒的なヒドリド移動反応を検討した。二核 Ru ジオキソレン-アクア錯体を触媒とする水の4電子酸化反応の効率の改善を目指して反応の律速過程を電気化学的に検討した。

## 4. 研究成果

pbn (pbn = pyridylbenzophenanthridine) 配位子を有する Ru-pbn 錯体では、1光子励起で2電子還元反応が進行し、Ru-pbnHH を与え、Ru-pbnHH を塩基で処理することでヒドリド供与剤として機能し、二酸化炭素をギ酸に還元した。pbn (pbn = pyridylbenzophenanthridine) と類似の構造を有する 1,10-フェナントロリン型の配位子 bpp(benzo[b]pyrido[3,2-f]-

[1,7]-phenanthroline) を有する Ru-bpp 錯体も Ru-pbn 錯体同様に、光2電子還元反応を受けて Ru-bppHH 錯体を与えるが、Ru-bppHH は H<sup>+</sup> 供与能がなく、CO<sub>2</sub> の還元能は示さず、酸素分子の2電子還元により H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を与えた。この結果は NAD、NADH モデルによる2電子の酸化還元剤の開発には、含窒素芳香環配位子の窒素原子の位置が極めて重要であることを示した。さらに、Ru-pbnHH 錯体に適当な配位子を導入すると、錯体の1電子還元反応 (Ru-pbnHH(L)/Ru-pbnHH(L)<sup>-</sup>) を駆動力として、CO<sub>2</sub> への触媒的な H<sup>+</sup> 供与が可能となり、再生可能な有機ヒドリドとして機能した。NaH, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlH<sub>4</sub><sup>-</sup> 等の無機ヒドリドは水中では水素発生し分解し易く、加水分解後の酸化物から無機ヒドリド再生に莫大なエネルギーを消費する。一方、有機ヒドリド試薬は水中で光あるいは電気化学的反應で再生可能であり、生体系の NAD/NADH に匹敵する機能の発現が期待でき、生体系同様に、水を水素源とする有機合成反応への展開が期待出来る。

Ru-ジオキソレン錯体は金属の d (t<sub>2g</sub>) 軌道とジオキソレンの \*軌道のエネルギーレベルが接近しており、非常に強い d-p 共鳴系を形成する。Ru-ジオキソレン錯体に活性水素を有する配位子を導入し、酸塩基平衡で活性水素をプロトン解離させると、配位子上に形成された負電荷から Ru-ジオキソレン骨格への1電子移動が誘発され、p-d-p 相互作用で、より拡大された共鳴系が形成される。その結果として、脱プロトン化で生成するアニオン性配位子の1電子酸化体(ラジカル種)の安定化が起こる。たとえば、OH<sub>2</sub> 配位子の脱プロトンではヒドロキシラジカル、オキシラジカル、あるいはアミノ配位子の脱プロトンではアミノラジカル、ナイトレン配位子が形成される。通常の反応では安定化が非常に困難な、このような化学種の生成が酸塩基平衡反応を利用することで可能となった。アミノラジカル-Ru-セミキノンはアルコールの2電子酸化機能を示した。一方、ピリジン Ru ジオキソレン錯体でも最初のプロトン解離でピリジノラジカル Ru セミキノ錯体が生成し、再度、ピリジノラジカル配位子を塩基処理でプロトン解離に共役した酸化反応を行うと(PCET)、前例のない分子間での非対称 C-N カップリング生成物のみが選択的に形成した。反応中間体としては、2段階のピリジン配位子からのプロトン解離に共役させたセミキノ配位子の酸化反応でナイトレン Ru-N: が生成し、分子間でピリジン環の4位の C-H 結合に挿入が起こり、C-N 結合が生成したことで非対称カップリング生成物は説明される。

アントラセン骨格で架橋したビス(アクア Ru(II)キノン)錯体は架橋配位子アントラセンと3座配位子ターピリジル間で電子の相互作用がなく、二つの平面は直交した構造となっている。2個の Ru 上のアクア配位子

からの4つのプロトン解離に引き続いた2個のセミキノンをキノンへの酸化、2個のRu(II)をRu(III)に酸化で、2分子の水から酸素発生に必要な $4H^+/4e^-$ が除去され、(キノン) $Ru^{III}-O-O-Ru^{III}$ (キノン)骨格が形成される。しかしながら、電気化学的に同一の電子状態を持つ2核錯体を調整しても、酸素発生は観測されない。一方、電気化学的に(キノン) $Ru^{III}-O-O-Ru^{III}$ (キノン)と、アントラセンカチオンラジカルを取る電子構造の2核錯体が $O_2$ 発生の前駆体であることが明らかになった。その理由はアントラセン架橋とターピリジル配位子が直交した(キノン) $Ru^{III}-O-O-Ru^{III}$ (キノン)の骨格構造ではRu(III)への水の求核攻撃は、立体的に困難であるのに対して、電子不足となったアントラセンカチオンラジカルはターピリジンとの電子共役系の相互作用を生み出し、両平面の直交性が破壊され、炭素-炭素結合軸周りにねじれが駆動力となり、Ru-O-O-Ru架橋のRu-O結合の機械的開裂が引き起こされる。その際、協奏的に生成したRu-O-Oからアントラセンカチオンラジカルへの電子移動が起こり、Ru-O-Oと中性アントラセンが形成することで説明できる。この系は電子共役系の拡大による運動エネルギーが化学結合の開裂に用いられた、全く新しいメカノケミカル反応をkey stepとする水の酸化反応であり、平衡反応を非可逆的に進行させるためのメカノケミカル反応の開発に結びつくことが期待できる。

## 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 17 件)

- 1) T. Kikuchi, K. Tanaka, Mechanistic approaches to Molecular Catalysts for Water Oxidation, *J. Inorg. Chem.*, **査読有** 2014, 607-618. DOI 10.1002/ejic.201300716
- 2) K. Kobayashi, K. Tanaka, Approach to multi-electron reduction beyond two-electron reduction of  $CO_2$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **査読有** 2014, 2240-2250. DOI 10.1039/c3cp52635f
- 3) Y. Matsubara, S. E. Hightower, J. C. David, C. Grills, D. E. Polyansky, J. T. Muckerman, K. Tanaka and E. Fujita, Reactivity of a *fac*- $ReCl(\alpha\text{-diimine})(CO)_3$  complex with an  $NAD^+$  model ligand toward  $CO_2$  reduction, *Chem. Commun.*, **査読有** 50, 2014, 728-730, DOI 10.1039/c3cc47699e
- 4) K. Kobayashi, T. Kikuchi, Susumu Kitagawa, K. Tanaka, Selective Generation of Formamides through Photocatalytic  $CO_2$  Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **査読有** 53, 2014, 11813-11817. DOI 10.1002/anie.201406553
- 5) H. Isobe, K. Tanaka, J. R. Shen, K. Yamaguchi, Water Oxidation Chemistry of a Synthetic Dinuclear Ruthenium Complex Containing Redox-Active Quinone Ligands, *Inorg. Chem.*, **査読有** 2014, 3973-3984. DOI: 10.1021/ic970908z
- 6) J. Patel, K. Majee, E. A. Comining, D. Below, K. Tanaka, S. K. Padhi,  $[Ru^V(NCN-Me)(bpy)(=O)]^{3+}$  Mediates Efficient C-H bond Oxidation from NADH Analogs in Aqueous Media rather than Water Oxidation, *Dalton Trans.*, **査読有** 2015, 920-923. DOI: 10.1039/C4DT02827A
- 7) T. Fukushima, R. Fukuda, K. Kobayashi, G. F. Caramori, G. Frenking, M. Ehara, K. Tanaka, Proton Induced Generation of Remote N-Heterocyclic Carbene-Ru Complexes, *Chem. Eur. J.*, **査読有** 21, 2015, 106-110. DOI 10.1002/chem.201404932
- 8) K. Kobayashi, K. Tanaka, Reactivity of  $CO_2$  Activated on Transition Metals and Sulfur Ligands, *Inorg. Chem.*, **査読有** 54, 2015, 5085-5095. DOI: 10.1021/ic502745u
- 9) H. Ohtsu, K. Tsuge, K. Tanaka, Remarkable accelerating and decelerating effects of the bases on  $CO_2$  reduction using a ruthenium NADH model complex, *J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry*, **査読有** 313, 2015, 163-167. DOI 10.106030/313
- 10) K. Kobayashi, H. Ohtsu, K. Nozaki, S. Kitagawa, K. Tanaka, Photochemical properties and reactivity of Ru compound containing NAD/NADH functionalized 1,10-phenanthroline ligand, *Inorg. Chem.*, **査読有** 55, 2016, 2076-2084. DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b02390
- 11) T. Kajiwarra, M. Fujii, M. Tsujimo, K. Kobayashi, M. Higuchi, K. Tanaka, S. Kitagawa, Photochemical Reduction of Low Concentrations of  $CO_2$  in a Porous Coordination Polymer with a Ruthenium(II)-CO Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **査読有** 55, 2016, 2697-2700. DOI 10.1002/anie.201508941
- 12) M. Yamamoto, L. Wang, F. Li, T. Fukushima, K. Tanaka, L. S. Sun, H. Imahori, Visible light-driven water oxidation using a covalently-linked molecular catalyst-sensitizer dyad assembled on a  $TiO_2$  electrode, *Chem. **査読有** Sci.*, 7, 2016, 1430-1439.
- 13) M. Yamamoto, K. Tanaka, Artificial Molecular Photosynthetic Systems: Toward Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation, *ChemPlusChem.*, **査読有** 81, 2016, 1028-1044. DOI: 10.1002/cplu.201600236220
- 14) T. Kikuchi, K. Kobayashi, K. Tsuge, S. Kitagawa, K. Tanaka, Asymmetric Dimerization

of Aniline-Ruthenium-Dioxolene Complex driven by stepwise PCET, *Dalton Trans.*, **査読有** 45, 2016, 14030 – 14034. DOI:

10.1039/C6DT02573K

15) H. Ohtsu, S. Fujii, K. Tsuge, and K. Tanaka, Novel Synthesis of a Four-Electron-Reduced Ruthenium(II) NADH-Type Complex under Water-Gas-Shift Reaction Conditions, *Dalton Trans.*, **査読有** 45, 2016, 16130-16133. DOI:

10.1039/C6DT02759H

16) T. Fukushima, D. Ghosh; Kobayashi, K. Katsuaki; H. Ohtsu; S. Kitagawa; K. Tanaka, Four electron reduction of new Ru-dicarbonyl complex having two NAD model ligands through decarboxylation in water" *Inorg. Chem.*, **査読有** 2016, 55 (22), pp 11613–11616. DOI

10.1021/acs.inorgchem.6b01619

17) D. Ghosh, T. Fukushima, K. Kobayashi, S. Sen, S. Kitagawa, T. kato and K. Tanaka, Base assisted C-C coupling between carbonyl and polypyridyl ligands in Ru-NADH type carbonyl complex, *Dalton Trans.*, **査読有** 46, 2017, 4373 – 4381

DOI: 10.1039/c7dt00312a

〔学会発表〕(計 24 件)

1) Takashi Kikuchi, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Radical Activation of Amine Ligands Embedded on a Ruthenium-Dioxolene Complex, International Conference on Coordination Chemistry, Suntec International Convention & Exhibition Center, シンガポール, 2014, 8, 6-8.

2) 小林克彰、田中晃二, Ru カルボニル錯体を触媒とする光化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応による選択的ホルムアミド及びギ酸生成反応、第 26 回配位化合物の光化学討論会、首都大学東京, 2014, 8, 6-8.

3) 小林克彰、田中晃二, シクロメタル化した NAD<sup>+</sup>型の配位子を持つルテニウム錯体の合成および性質、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学, 2014, 9, 18-20.

4) 小林克彰、田中晃二, NAD<sup>+</sup>/NADH の機能を付加したフェナントロリン-ルテニウム錯体の光化学的酸化還元反応、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学, 2014, 9, 18-20.

5) 藤井翔、小林克彰、田中晃二, NAD<sup>+</sup>/NADH 型配位子を有する新規金属錯体の合成とその性質、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学, 2014, 9, 18-20.

6) 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、中央大学, 2014, 9,

18-20.

7) Koji Tanaka, Katsuaki Kobayashi, Photochemical CO<sub>2</sub> Reduction Aimed at Production of a C1 Building Block of Organic Materials, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, Aawaji Yumebutai International Conference Center, 2014, 11, 24-28.

8) 福島貴、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、日本大学船橋キャンパス, 2015, 3, 26-29 日.

9) 小林克彰、菊池貴、田中晃二, CO<sub>2</sub> 加圧下での電気化学的な H<sub>2</sub> または CO 発生反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス, 2015, 3, 26-29.

10) 菊池貴、小林克彰、田中晃二, CO<sub>2</sub> 加圧下での電気化学的なカルボニル化合物の水還元反応、日本化学会第 95 春季年会、NAD<sup>+</sup>/NADH 型配位子を有するルテニウム錯体の合成とその特性、日本大学船橋キャンパス, 2015, 3, 26-29.

11) 藤井 翔、田中 晃二, NAD<sup>+</sup>/NADH 型配位子を有するルテニウム錯体の合成とその特性、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス, 2015, 3, 26-29.

12) 田中晃二, 持続性社会の構築を目指した化学エネルギー変換反応の開発、電気化学および境界領域の深化、熊本大学, 2015, 4. 30.

13) Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Photochemical property and reactivity of Ru Complexes Bearing an NAD<sup>+</sup>/NADH Functionalized Ligand, 錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学, 2015, 9, 21-23.

14) Takashi Fukushima, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Covalent Immobilization of Ruthenium Complexes Aimed at Water Oxidation on an ITO Electrode, 錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学, 2015, 9, 21-23.

15) Takashi Fukushima, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Proton Induced Generation of Remote N-heterocyclic Carbene-Ru Complexes, PACIFICHEM2015、ホノルル, 2015, 12, 15-20.

16) Koji Tanaka, Pathway for oxygen-oxygen bond formation and O<sub>2</sub> release in water oxidation catalyzed by dinuclear Ru Complex, PACIFICHEM2015、ホノルル, 2015, 12, 15-20.

18) Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Hydrogen peroxide generation using NAD/NADH functionalized Ru compounds, 日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス, 2016, 3, 24-27.

19) Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Hydrogen peroxide generation using NAD/NADH functionalized Ru compounds,

日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田  
辺キャンパス, 2016, 3, 24-27.

20) 福嶋貴、小林克彰、田中晃二, 水の酸  
化触媒能を持つルテニウム錯体と ITO 電極  
の共有結合による複合化、日本化学会第 96  
春季年会、同志社大学京田辺キャンパス,  
2016, 3, 24-27.

21) Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka,  
Photochemical property and  
reactivity of NAD<sup>+</sup>/NADH  
functionalized Ru complexes, (42<sup>nd</sup>  
International Conference on  
Coordination Chemistry, Brest,  
France, 2016, 7, 3-8.

22) Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka,  
Synthesis and characterization of Rh  
compound bearing NAD/NADH  
functionalized ligand, 錯体化学会第 66  
回討論会、福岡大学, 2016, 9, 10-12.

23) Takashi Fukushima, Katsuaki  
Kobayashi, Koji Tanaka, Covalent  
Immobilization of Ruthenium Complexes  
Aimed at Water Oxidation on an ITO  
Electrode, 錯体化学会第 66 回討論会、福  
岡大学, 2016, 9, 10-12.

24) Debashis Ghosh, Takashi Fukushima,  
Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, Base  
assisted unusual C-C coupling between  
carbonyl and polypyridyl ligands in  
Ru-NADH type carbonyl complex, 錯体化学  
会第 66 回討論会、福岡大学, 2016, 9,  
10-12.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中晃二 (TANAKA, Koji)  
京都大学・物質-細胞統合システム拠点 研  
究員

研究者番号：  
00029274

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )