

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17942

研究課題名(和文)再生可能な有機ヒドリド供与体として機能する多孔性固体材料の創製

研究課題名(英文)Synthesis of Novel Porous Materials bearing Renewable Organic Hydride Donors

研究代表者

梶原 隆史(Kajiwara, Takashi)

京都大学・高等研究院・特定研究員

研究者番号：80422799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：低環境負荷な還元反応系を開発する観点から、生体内で酸化還元反応に関与するNAD(P)Hに興味を持たれている。

本研究では、NAD(P)Hモデル部位を含有する新規なジカルボン酸化合物を合成し、これを架橋配位子として用いることで、マイクロ孔を有する固体材料である多孔性配位高分子の骨格中に固定化した複合材料の合成に成功した。

この複合材料の反応性について検討を行い、還元反応に対して活性を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To develop a novel reduction system with less energy, much attention has been paid to a biological system involving nicotinamide adenine dinucleotide (phosphate) (NAD(P)H). In this study, a series of 1,4-dihydropyridine derivatives with various kinds of substituents was synthesized as NADH model compounds.

The NADH model compounds were successfully incorporated into porous coordination polymers which are microporous solid materials.

The reactivity of the new hybrid materials thus obtained was investigated to find they are active for the reduction.

研究分野：錯体化学・有機金属化学・有機典型元素化学

キーワード：有機ヒドリド 多孔性配位高分子 NAD(P)Hモデル

1. 研究開始当初の背景

人類はこれまで、石炭・石油・天然ガスといった化石燃料からエネルギーを取り出し用いることで、高度な文明を築き上げてきた。しかし化石燃料は有限の資源であるため、今後の人類の持続可能な発展のためには、再生可能エネルギーの活用が不可欠であることは論を俟たない。地球上にありふれた資源としては水・二酸化炭素・窒素などが挙げられ、還元反応によってそれぞれ水素・C1化合物・アンモニアなどの有用物質への変換が可能であるが、現在これらの変換は低効率であるか莫大なエネルギーを消費するプロセスであるかという問題を抱えている。低環境負荷な還元、特に多電子還元系を構築するためには、再生可能な還元剤を開発することが最重要課題であると言える。

生体内には NAD (ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド) および NADP (ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリジン酸) が補酵素として存在し、酸化還元系において重要な役割を担っている。すなわち、生物は酸化型である NAD(P)^+ を再生可能な酸化剤として、還元型である NAD(P)H を再生可能な還元剤 (有機ヒドリド供与体) として利用していると見なすことができる。これをモデル化した BNAH (1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド) をはじめとする種々の有機ヒドリド供与体が開発されてきたが、そのほとんどは再生不可能であり、当量以上の試薬を必要とするものである。これは、反応中間体であるラジカル種が不安定で、二量化などの副反応を起こすためである。このことから、BNAH 類縁体を再生可能なものとする新たな戦略の開発が求められている。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では再生可能な有機ヒドリド供与体の創製を目的として、BNAH 類縁体を多孔性配位高分子 (PCP) と複合化させるという戦略を掲げた。

PCP は金属イオンと有機配位子との組み合わせからなる固体材料であり、その構成要素 (金属・有機配位子)、細孔サイズ・形状、結晶サイズ・形状を高度に設計可能である特長を有することから様々な機能が報告されている。なかでも触媒反応への応用は、均一系触媒 (分子触媒) と不均一系触媒 (固体触媒) との双方の長所を併せ持つ材料であるとの観点から近年特に活発に研究が行われており、実際に均一系反応においては速やかに失活してしまうような反応活性種が PCP 骨格に固定化することにより安定化・長寿命化されるという報告がなされている。この PCP の高度な設計性と安定化効果を利用して、BNAH 類縁体を PCP 骨格中に固定化させれば副反応であるラジカル二量化を抑制できると考え、その合成に取り組んだ。また、酸化還元反応を促進する触媒反応点も同時に固定

化させることができれば、ヒドリド移動や電子移動・プロトン移動を効率よく行うことができると考え、このような高次の複合材料の合成についても検討した。

3. 研究の方法

BNAH 類縁体を複合化させる母体の PCP としては、化学反応条件に耐えうる高度な安定性を有すること、BNAH 類縁体を取り込んだ後にさらに化学反応を行えるだけの十分な細孔空間を有すること、が前提条件として必要になる。このような条件を満たす PCP の選定を行った。

BNAH 類縁体を PCP 骨格中に固定化する手法として、BNAH 類縁体を部分構造として有する有機配位子を構成要素とする PCP を合成することと、BNAH 類縁体を PCP の細孔内にゲスト分子として内包することを検討した。

得られた PCP 複合体の同定は、1) 粉末 X 線回折 (PXRD)、2) 熱重量分析 (TGA)、3) ガスおよび蒸気吸脱着測定、4) 核磁気共鳴分光 (NMR)、により行った。ヒドリド供与体としての性質を調べるために電気化学測定およびモデル基質との化学反応を検討した。

4. 研究成果

(1) 母体となる PCP 骨格の選定

まず、どのような PCP を母骨格として用いるかの選定を行った。これまでに数万種類の PCP が報告されているが、化学反応を行うのに適した安定性と空間を併せ持つものは限られる。さらに、本研究では母体の PCP 自身ではなく BNAH との複合体を研究対象とするものであるため、簡便にかつ大量に合成可能であるものが望ましい。このような観点から、既報の PCP の文献調査を行い、条件を満たす PCP を選定した。その中から本研究期間内には UiO-67 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_6]$, bpdc = biphenyl-4,4'-dicarboxylate; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.) および MIL-140C ($[\text{ZrO}(\text{bpdc})]$; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267.) の二種類の PCP に対して複合化を行うことに成功した。

(2) BNA^+ /BNAH 類縁体の合成

次に、用いる BNAH 類縁体の設計・合成を行った。複合化の手法のひとつであるゲスト分子として内包させる方法は、簡便ではあるものの反応中の溶液への溶出が問題となり得る。特に BNAH はヒドリド供与により自身は酸化型である BNA^+X^- へと変化し溶媒への親和性も大きく変わるため、中性分子の還元型 BNAH とイオン性化合物の酸化型 BNA^+ とをとともに安定に保持するような PCP 骨格の設計は容易ではない。このことから、BNAH 類縁体を部分構造として有する有機配位子を構成要素とする PCP の合成を検討することとした。

上記(1)で選定した PCP を構成している有機配位子に注目し、その中からピフェニルジカルボン酸 (H_2bpdc) が BNAH 誘導化に適当

であると判断した。市販の試薬から既報に従い二段階で 2-(プロモメチル)ピフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジメチルを合成し、これと各種ピリジン誘導体とを反応させることにより前駆体エステル化合物 $\text{Me}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ ($\text{R} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{Ac}, \text{Me}, \text{H}$) を新規に合成した (図 1)。これを酸性または弱アルカリ性条件で加水分解することで、 BNA^+ 類縁体を含有するジカルボン酸化合物 $\text{H}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ を得た。一方、 $\text{Me}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ を定法により還元することで BNAH 類縁体を含有するエステル化合物 $\text{Me}_2\text{L-R}^{\text{red}}$ を合成し、これをアルカリ加水分解することにより $\text{Li}_2\text{L-R}^{\text{red}}$ を得ることに成功した (図 1)。

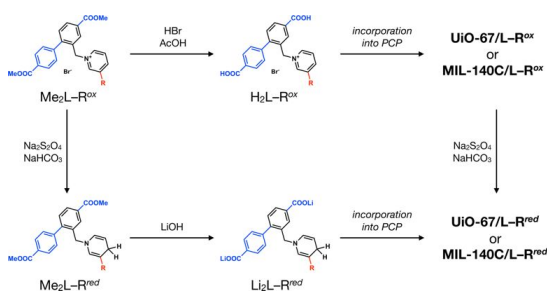


図 1 BNA^+ / BNAH 含有新規有機配位子の合成および PCP への固定化のスキーム

(3) PCP- BNA^+ / BNAH 複合体の合成

上記(2)で合成した新規有機配位子を、(1)で選定した PCP 骨格中へと固定化することを検討した。PCP 合成時にこの配位子を添加しておく手法が考えられるが、PCP 合成が一般的に高温条件であり反応の進行とともに強酸性になっていくことを考慮すると、この手法は望ましくない。そこで、あらかじめ bpdc 配位子からなる PCP を合成しておき、これに対して配位子交換反応により BNA^+ / BNAH 配位子を導入することを検討した (図 1)。水中または水/ N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) 混合溶媒中で、PCP と $\text{H}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ または $\text{Li}_2\text{L-R}^{\text{red}}$ とを混合することにより、室温で容易に配位子交換反応が進行し、目的の PCP 複合体を合成することに成功した。また、酸化型 L-R^{ox} の形で配位子交換を行ってから複合体の状態還元反応により還元型へと変換できることも明らかにした (図 1)。

得られた PCP 複合体の PXRD は、母体の PCP と同様のパターンを示し、骨格構造に変化が起きていないことが確認された。また、TGA では有機配位子自身に由来する重量減少が見られなかったことから、ゲスト分子としての取り込みではなく、骨格中に組み込まれていることが示された。PCP 複合体の窒素吸脱着測定を行ったところ、母体 PCP と同様の吸脱着挙動を示し、母体よりもやや少ない吸着量であったことから、複合体においても母骨格の細孔構造が維持されており、 BNA^+ / BNAH 部位の導入による立体障害の分だけ細孔が塞がった状態であることが明らかとなった。

PCP 複合体をフッ酸 (HFaq)/重ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO-}d_6$) 溶媒に含浸させると骨格崩壊・溶解が起こり、得られた均一溶液の NMR 測定を行うことで、PCP- BNA^+ 複合体の場合には H_2bpdc と $\text{H}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ の双方のシグナルが確認され、その積分強度比から $\text{H}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ の含有量を決定することができた。一方、PCP- BNAH 複合体の場合には同様の操作により BNAH 部位の分解が起きるために含有量の決定には至らなかったが、一部 $\text{H}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ 由来のシグナルが見られたことから配位子導入を支持する結果となった。

(4) PCP- BNA^+ / BNAH 複合体の性質

エステル体 $\text{Me}_2\text{L-R}^{\text{ox}}$ の電気化学測定を行ったところ、ピリジン環上の置換基 R の種類によって酸化還元電位の大きなシフトが見られたことから、この部位の選択によって PCP/ BNAH 複合体のヒドリド供与能を制御できることが示唆された。また、PCP/ BNA^+ 複合体をカーボンペーストと混合して作用電極として用いることにより、複合体の CV も観測することができた。対応するエステル体と比較して負側に波が観測されたことから、PCP 骨格への固定化によって還元力が増大することが示唆された。

PCP/ BNAH 複合体を電子不足オレフィンと反応させたところ、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の還元が進行することが明らかになった (図 2)。酸化型の PCP/ BNA^+ 複合体ではこの反応は進行せず、また、PCP 母骨格を BNAH で処理後洗浄した材料を用いても反応の進行が見られなかったことから、PCP/ BNAH 複合体が有機ヒドリド供与能を有すること、およびその活性部位は PCP と BNAH との反応により生じたものではなく配位子として導入した L-R^{red} 部位自体であることがわかった。



図 2 PCP/ BNAH 複合体の反応性

(5) PCP- BNA^+ -遷移金属錯体複合体の合成

PCP 骨格に BNA^+ / BNAH 類縁体を固定化することに成功したので、より高次の複合体の創製を目指して、触媒活性を持つ Ru^{II} -ポリピリジル錯体を同様にジカルボン酸体へと誘導し、同時に複合化させた。各種測定により実際に BNA^+ と Ru 錯体の両方が組み込まれた複合体であることを確認した。

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 3 件)

- (1) Katsuaki Kobayashi, Take-aki Koizumi, Debashis Ghosh, Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, "Electrochemical behavior of a Rh(pentamethylcyclopentadienyl) complex bearing an NAD⁺/NADH-functionalized ligand," *Dalton Trans.*, 査読有, 47 巻, 2018, 5207-5216, DOI: 10.1039/c7dt04594h.
- (2) Takashi Kajiwara, Hideyuki Higashimura, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, "Design and Synthesis of Porous Coordination Polymers with Expanded One-dimensional Channels and Strongly Lewis-acidic Sites," *ChemNanoMat*, 4 巻, 2018, 103-111, DOI: 10.1002/cnma.201700256.
- (3) Debashis Ghosh, Katsuaki Kobayashi, Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, "Catalytic Hydride Transfer to CO₂ Using Ru-NAD-Type Complexes under Electrochemical Conditions," *Inorg. Chem.*, 56 巻, 2017, 11066-11073, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01427.

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) 梶原隆史, 「金属有機構造体 (MOF) を用いた二酸化炭素の再資源化」第 2 回「日本ガス協会 低炭素技術研究会」, 2018.
- (2) Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, "Design and Synthesis of Lanthanoid-based Porous Coordination Polymers with One-dimensional Channels and Strongly Lewis-acidic Sites," JST ACCEL R&D Project International Symposium on The Nanospace Science of PCP for Molecular Control, Application and Development, 2017.
- (3) Takashi Kajiwara, Miyuki Ikeda, Shuhei Mine, Susumu Kitagawa, "A Porous Coordination Polymer-based Catalyst for Capture and Conversion of Low Concentrations of CO₂," International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (NENCS), 2017.
- (4) 梶原隆史, 「多孔性配位高分子 (PCP) を用いた二酸化炭素の再資源化」第 5 回「二酸化炭素を原料とした物質・エネルギー変換技術研究会」, 2017.
- (5) Debashis Ghosh, Katsuaki Kobayashi, Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, "Synthesis, characterization and electrochemical properties of new Ru-NAD type cyclic complexes," 錯体化学会第 67 回討論会, 2017.
- (6) 梶原隆史・峯修平・北川進, 「光増感サイトと触媒活性サイトの双方を固定化した多孔性配位高分子による CO₂ 光還元反応」, 第 119 回触媒討論会, 2017.

(7) 峯修平・梶原隆史・北川進, 「種々の多孔性配位高分子を担体とする Ru-CO 錯体複合触媒を用いた CO₂ 還元反応」, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

(8) Miyuki Ikeda, Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, "Product Selectivity for the CO₂ Photoreduction in a Porous Coordination Polymer-Ruthenium Complex Hybrid Catalyst," 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

(9) Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, "Synthesis of Porous Coordination Polymers bearing NADH Model Compounds," 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

(10) Takashi Kajiwara, Miyuki Ikeda, Shuhei Mine, Susumu Kitagawa, "Photochemical reduction of CO₂ with porous coordination polymers-ruthenium complex hybrid catalysts," 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), 2017.

(11) 梶原隆史・峯修平・池田美幸・北川進, 「遷移金属錯体を含有する多孔性配位高分子による CO₂ 光還元反応」, 第 28 回配位化合物の光化学討論会, 2016.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 還元剤及びそれを用いたギ酸の製造方法

発明者: デバシス ゴッシュ・梶原隆史・北川進・田中晃二

権利者: 田中晃二

種類: 特許

番号: 特願 2018-45671

出願年月日: 2018 年 3 月 13 日

国内外の別: 国内

名称: ヒドリド供与基を有する多孔性配位高分子及びその前駆体

発明者: 梶原隆史・樋口雅一・田中晃二・北川進

権利者: 京都大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-167599

出願年月日: 2017 年 8 月 31 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

(1) 梶原隆史, 「多孔性配位高分子 (PCP) 触媒による CO₂ の再資源化」, nano tech 2018 第 17 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 (出展者: 京都高度技術研究所), 2018.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶原 隆史 (KAJIWARA, Takashi)

京都大学・高等研究院・特定研究員

研究者番号: 80422799