

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05806

研究課題名(和文) 光再生可能な有機ヒドリドの自在制御に基づく二酸化炭素多電子還元錯体触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Carbon Dioxide Multi-Electron Reduction Complex Catalysts Based on Exquisite Control of Light-Regenerated Organic Hydrides

研究代表者

大津 英揮 (Hideki, Ohtsu)

富山大学・学術研究部理学系・准教授

研究者番号：80433697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究「光再生可能な有機ヒドリドの自在制御に基づく二酸化炭素多電子還元錯体触媒の開発」では、新しい分子設計に基づく新規NAD⁺型配位子やNADH型配位子を有するルテニウム錯体の合成・X線結晶構造・分光学的性質・電気化学的特性を明らかにしただけではなく、NAD⁺型ルテニウム錯体からNADH型ルテニウム錯体への特異な光有機ヒドリド貯蔵反応機構の解明もすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

補酵素の機能を範とした光エネルギーを化学エネルギー(有機ヒドリド)として貯蔵可能な新しい錯体分子を合成単離することができ、可視光照射によるNAD⁺型からNADH型ルテニウム錯体への光有機ヒドリド貯蔵反応に関して知見を得ることができた。これらの研究成果は、二酸化炭素を多電子還元し得る高活性な錯体触媒の開発につながり、学術的に大きなインパクトを与えるに留まらず、資源・環境・エネルギー問題の抜本的解決にも多大な貢献が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have not only clarified the synthesis, X-ray crystal structure, spectroscopic properties, and electrochemical properties of Ruthenium complexes with novel NAD⁺-type or NADH-type ligands based on a new molecular design, but also successfully elucidated the unique photo-driven organic hydride storage reaction mechanism from the NAD⁺-type Ruthenium complex to the NADH-type Ruthenium complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体 二酸化炭素多電子還元反応 有機ヒドリド 光エネルギー変換 再生可能エネルギー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石エネルギーの消費のみで支えられた現代社会を持続的かつ発展的な社会へと変革するため、再生可能エネルギーの筆頭であり地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光のエネルギーを用い、地球温暖化の主因の1つである二酸化炭素を有用な有機化合物へと変換する人工光合成の開発が希求されている。特に、太陽光エネルギーの約半分は可視光領域にあるため、可視光照射により駆動する二酸化炭素還元錯体触媒の開発は、喫緊の最重要課題となっている。

本研究代表者は、これまでに、生体内における補酵素 NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) における NAD^+/NADH 型の再生可能な有機ヒドリド生成能に着眼し、光エネルギーによって再生可能なヒドリド源を配位子内に組み込んだ様々な金属錯体を合成し、二酸化炭素再資源化反応の開発に取り組んできた。特に、光エネルギーを有機ヒドリドとして貯蔵可能な NADH 型ルテニウム (Ru) 錯体が塩基存在下において二酸化炭素をギ酸へとヒドリド還元する能力を持つ世界初の錯体分子であることを見出し、種々の物理化学的・速度論的手法を駆使することによる詳細な反応メカニズムの解明にも世界に先駆けて成功している。しかしながら、光エネルギーにより錯体内に貯蔵されたヒドリド源のヒドリド供与能を高め、自在制御する方法は未だ不明のままであり、確立することができれば、二酸化炭素からギ酸への変換だけでは止まらず、ギ酸をもヒドリド還元し、さらなる二酸化炭素多電子還元物質であるメタノールへの変換が期待できる。

2. 研究の目的

本研究「光再生可能な有機ヒドリドの自在制御に基づく二酸化炭素多電子還元錯体触媒の開発」では、NAD モデル配位子の π 共役系に着目した新しい分子設計を施した NAD モデル配位子を有する Ru 錯体による、可視光エネルギーにより再生する有機ヒドリドのヒドリド供与能自在制御に基づく高効率な二酸化炭素からメタノールへの6電子還元反応の創成を志向し、合成化学的手法や各種分光学・光化学・電気化学的測定等の多面的な測定手法を利用したヒドリド供与能制御技術や光エネルギーによる有機ヒドリド貯蔵技術の確立を行い、二酸化炭素を多電子還元し得る高活性な錯体触媒の開発を行う。

3. 研究の方法

配位子の π 共役系を小さくすることによる高電子密度化によるヒドリド供与能制御を考え、新規 pnHH (pnHH = 2-methyl-6-(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,5-naphthyridine) 配位子を有する NADH 型錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pnHH})]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine)、および、対応する新規 NAD^+ 型錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pn})]^{2+}$ (pn = 2-methyl-6-(pyridin-2-yl)-1,5-naphthyridine)、を合成し、これら錯体の結晶構造、各種分光学・光化学的性質や電気化学的特性、光有機ヒドリド貯蔵反応や二酸化炭素のヒドリド還元反応特性を検討した。

4. 研究成果

pn 配位子は、2-chloro-6-methyl-1,5-naphthyridine と 2-(tributylstannyl)pyridine との Migita-Kosugi-Stille カップリング反応により合成した。 NAD^+ 型 Ru 錯体に関しては、pn と $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 1:1 で反応させ、得られた粗生成物を $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ で再結晶することで、赤紫色結晶の $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pn})]^{2+}$ (**1**) を得ることに成功した。**1** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、図 1 に示すように、Ru に 1 つの pn と 2 つの bpy が配位した 6 配位八面体構造をとっていることが明らかになった。分光学的性質を検討するために、 CH_3CN 中で **1** の吸収スペクトル、発光スペクトルを室温で測定したところ、480 nm 付近に Ru から pn への電荷移動遷移 (MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)) 由来と考えられる吸収帯と、685 nm 付近に $^3\text{MLCT}$ 由来と帰属できる発光帯 (77 K では 658 nm) を持つことがわかり、その発光寿命と発光量子収率は、それぞれ、368 ns と 0.37% であった。さらには、電気化学的性質を検討するため、 CH_3CN 中における **1** の Cyclic voltammetry を行ったところ、 $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$, pn/pn^+ , $(\text{bpy})_2/(\text{bpy}, \text{bpy}^-)$, $(\text{bpy}, \text{bpy}^-)/(\text{bpy}^-)_2$ と帰属できる可逆な酸化還元波がそれぞれ、1.38, -1.00, -1.44, -1.67 V (vs. Ag/AgCl) に観測された。

以上の物性結果から、**1** の励起状態の還元電位は、0.88 V と見積もることができた。この値は、広く犠牲還元試薬として用いられている TEOA (triethanolamine) や TEA (triethylamine) の酸化電位 (TEOA: 0.80 V (vs. SCE), TEA: 0.66 V (vs. SCE)) よりも高電位であることから、**1** は、犠牲還元試薬存在下 NAD^+ 型から NADH 型への光有機ヒドリド貯蔵反応が進行する可能性が十分あることが示唆された。そこで、 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEOA}$ (4/1 v/v) 溶液に可視光 ($\lambda > 420$ nm) を照射しながら吸収スペクトル変化を追跡した。その結果、2段階の吸収スペクトル変化が観測された (図 2)。1段階目において ESR スペクトルを測定した結果、常磁性種のシグナル ($g = 1.999$) が観測されたことから、1000 nm 付近の吸収帯は、**1** が TEOA を酸化することで生成した反応中間体 ($[\text{Ru}$

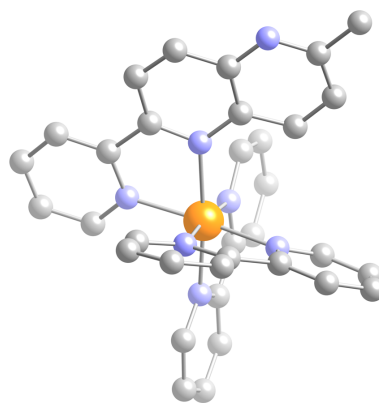


図 1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pn})]^{2+}$ の結晶構造

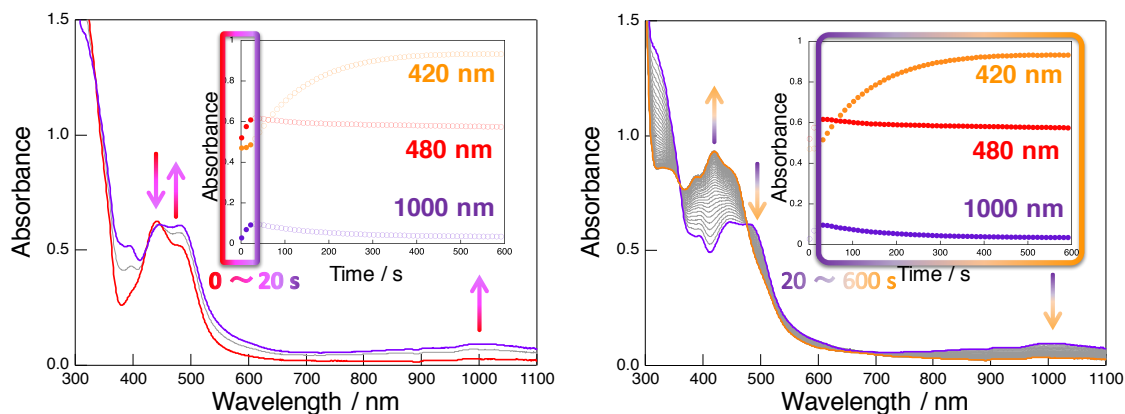


図2 TEOA 存在下での **1** から **1•HH** への NAD^+/NADH 型光変換反応における吸収スペクトル変化

($\text{bpy})_2(\text{pnH}^+)]^{2+}$ 由来だと考えられる。その後の2段階目の反応では、この反応中間体由来だと考えられる吸収帯が減少に転じ、新たに 420 nm 付近の吸収帯が増大するという結果が得られた。光反応終了後の反応生成物である Ru 錯体の合成単離にも成功し、その錯体の ESI-MS 測定をしたところ、 $m/z = 782$ にシグナルが観測され、**1** のアイトープパターンを保ったまま、 $m/z = 780$ から 2 シフトしていた。さらに、 ^1H NMR 測定の結果より、NADH 型

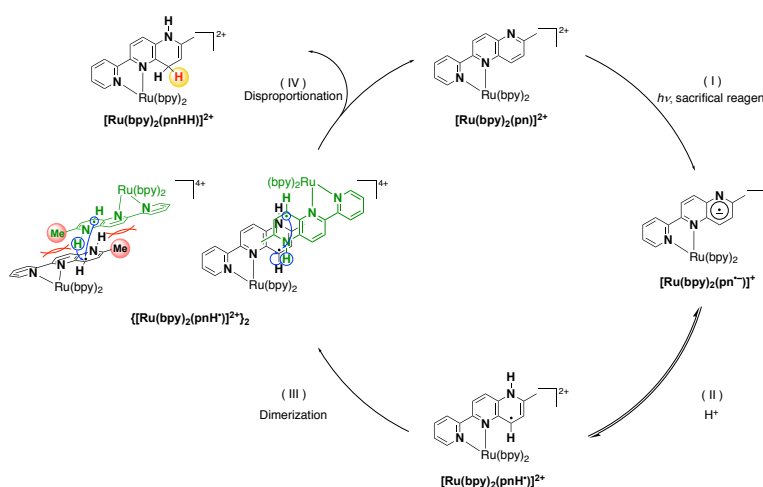


図3 **1** から **1•HH** への NAD^+/NADH 型推定光変換反応機構

である 1,4-ジヒドロピリジン骨格の水素由来だと帰属できるシグナルが 2.35 ppm と 3.35 ppm に観測された。これらの測定結果から、**1** の光変換反応において可視光照射することにより NAD^+/NADH 型光変換反応が進行し、**1** の pn が 2 プロトン 2 電子還元された NADH 型配位子である pnHH (pnHH = 6-methyl-2-(pyridin-2-yl)-5,8-dihydro-1,5-naphthyridine) を有する NADH 型錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pnHH})]^{2+}$ (**1•HH**) へと光変換されることが明らかになった。既報である $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ (pbn = 2-(pyridin-2-yl)benzo[*b*][1,5]naphthyridine) の $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$ (pbnHH = 2-(pyridin-2-yl)-5,10-dihydrobenzo[*b*][1,5]naphthyridine) への NAD^+/NADH 型光変換反応においては、同様反応条件ではラジカル反応中間体は観測されず反応が進行することや、pn 配位子と pbn 配位子の構造特性を踏まえると、pn 配位子メチル基の立体障害によりラジカル反応中間体同士の 2 量化が妨げられるため上述のような測定結果が得られたと考察でき、図 3 に示すようなメカニズムで **1** から **1•HH** への光有機ヒドリド貯蔵反応が進行することを示唆できた。

さらには、新たな NAD^+ 型配位子である Ph-pn 配位子 (Ph-pn = 2-phenyl-6-(pyridin-2-yl)-1,5-naphthyridine) を合成でき、この配位子を有する Ru 錯体の合成・X 線結晶構造解析に成功するだけでなく、 NAD^+/NADH 型光変換反応が進行することもわかり、 NAD^+ 型から NADH 型への光有機ヒドリド貯蔵反応の多様化が十分期待できることがわかった。今後、この詳細を明らかにすることは勿論のこと、NADH 型 Ru 錯体の各種特性や二酸化炭素還元能の実験結果を踏まえ、ヒドリド供与能を向上させ自在制御する方法論や光有機ヒドリド貯蔵技術の探求・確立に直往邁進する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ohtsu Hideki, Saito Tsubasa, Tsuge Kiyoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 A Novel Photo-Driven Hydrogenation Reaction of an NAD ⁺ -Type Complex Toward Artificial Photosynthesis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 580;1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fchem.2019.00580	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sugimoto Satoshi, Ohtsu Hideki, Tsuge Kiyoshi	4. 巻 353
2. 論文標題 Luminescent mixed-ligand iodido copper(I) coordination polymers having antenna effect	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 602~611
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochem.2017.08.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計32件（うち招待講演 2件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Kiyoshi Tsuge, Taiki Kuwahara, Tsubasa Yoshioka, Shinpei Yasuhara, Hideki Ohtsu
2. 発表標題 Modification and Creation of Luminescent Silver(I) Coordination Units through Mixed-crystal Formation with Non-luminescent Hosts
3. 学会等名 23rd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑原大貴、吉岡 翼、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ピペラジン架橋非発光性銀(I)配位高分子へのピラジンおよびアミノピラジンの導入による発光ユニットの合成
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内漱汰、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ピペラジンドーピングによる(ピリジル)エタン銅(I)配位高分子の発光性制御
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田拓郎、齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 NAD ⁺ /NADHモデル配位子を有するルテニウム錯体の性質と光化学反応
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内漱汰、山田優太、杉本賢志、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ビス(ピリジル)エタン-ビス(ピリジル)エチレン混合架橋銅(I)配位高分子の発光に対する配位子分率の影響
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑原大貴、吉岡 翼、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ピペリジンおよびピペラジンを架橋配位子とする非発光性銀(I)配位高分子の合成と混晶化による発光ユニットの導入
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田拓郎、齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 NADモデルRu錯体の物性とNAD ⁺ /NADH型光変換反応
3. 学会等名 令和1年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Tsuge, Taiki Kuwahara, Tsubasa Yoshioka, Shinpei Yasuhara, Hideki Ohtsu
2. 発表標題 Modification and Creation of Luminescent Silver(I) Coordination Units by a Solid Solution Approach
3. 学会等名 18th Asian Chemical Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田拓郎、齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 NAD+モデル配位子Ph-pnを含むRu錯体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taiki Kuwahara, Ryuichi Nakagawa, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge
2. 発表標題 Synthesis of Luminescent Silver(I) Halogenido Coordination Polymers with Pyrazine, Methylpyrazine, and Aminopyrazine
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大津英揮
2. 発表標題 天然のヒドリド試薬NAD補酵素を範とした新規CO2光再資源化メカニズムの創出
3. 学会等名 第12回平成30年度富山第一銀行奨学財団研究助成セミナー研究成果発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内漱太、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ビス(4-ピリジル)エタンとビス(4-ピリジル)エチレンで架橋された銅(I)臭化物配位高分子におけるエネルギー移動と発光
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsubasa Yoshioka, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge
2. 発表標題 Synthesis of Luminescent Silver(I) Complex Units Bearing Pyrazine Derivatives by Utilizing a Weakly Luminescent Coordination Polymer as a Host Framework
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kiyoshi Tsuge, Tsubasa Yoshioka, Shinpei Yasuhara, Hideki Ohtsu, Masaaki Dosen, Masako Kato
2. 発表標題 Modification of Luminescent Properties of Halogenido Silver(I) Coordination Polymers through Mixed-Crystal Formation
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Ohtsu, Tsubasa Saito, Kiyoshi Tsuge
2. 発表標題 A Novel Photo-Driven Hydrogenation Reaction of an NAD ⁺ -type Complex for Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 光化学反応によるNADH型Ru錯体の合成
3. 学会等名 平成30年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内漱汰、山田優太、杉本賢志、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ビス(ピリジル)エタンおよびビス(ピリジル)エチレンで混合架橋されたハロゲン銅(I)配位高分子の発光挙動に及ぼす配位子分率の効果
3. 学会等名 平成30年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑原大貴、吉岡 翼、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ピラジンおよびアミノピラジンを導入したピペラジン架橋銀(I)配位高分子混晶の合成と発光性
3. 学会等名 平成30年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kiyoshi Tsuge, Taiki Kuwahara, Tsubasa Yoshioka, Hideki Ohtsu
2. 発表標題 Modification of Luminescent Properties of Silver(I) Coordination Polymers with {Ag ₂ (μ-X) ₂ } Dimeric Units
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Coordination Ionic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 NADモデルRu錯体におけるNAD ⁺ /NADH型光変換反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内漱汰・大津英揮・柘植清志
2. 発表標題 ピペラジンとの異形混晶化によるビス(ピリジル)エタン銅(I)配位高分子の発光性制御
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taiki Kuwahara, Tsubasa Yoshioka, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge
2. 発表標題 Synthesis of Luminescent Mixed-Crystals Having Pyrazine Derivatives by Utilization of Piperazine Bridged Silver(I) Coordination Polymer
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Tsuge, Satoshi Sugimoto, Shinpei Yasuhara, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki
2. 発表標題 Energy Migration and Antenna Effect in Mixed-Ligand Cu(I) Coordination Polymers
3. 学会等名 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹内漱太、吉岡 翼、杉本賢志、大津英揮、柘植清志
2. 発表標題 ビスピリジルエタンを含む架橋配位子混合型錯体の発光挙動
3. 学会等名 第29回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 手塚陽介、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 NADモデル亜鉛錯体におけるNAD ⁺ /NADH型光変換反応に伴った物質変換
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 Ru-Mepn錯体におけるNAD ⁺ 型からNADH型への光変換反応
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Saki Shibata, Shun Takagi, Ryo Imamura, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge
2. 発表標題 Synthesis and Dioxygenation of Chromium(V) Nitrido Complexes with Catecholato Ligands
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 手塚陽介、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 NAD ⁺ /NADH型変換能を組み込んだZnII錯体による光物質変換反応
3. 学会等名 平成29年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 齋藤 翼、柘植清志、大津英揮
2. 発表標題 光駆動型NAD ⁺ /NADH変換能を持つRu錯体の物性と変換挙動
3. 学会等名 平成29年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kiyoshi Tsuge, Satoshi Sugimoto, Shinpei Yasuhara, Hideki Ohtsu
2. 発表標題 Luminescent Properties of Mixed-Ligand Halogenido Copper(I) Coordination Polymers
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Coordination Ionic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tsubasa Yoshioka, Satoshi Sugimoto, Sota, Takeuchi, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge
2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of Silver(I) Coordination Polymers with 4,4' -Bipiperidine and 4,4' -Bipyridine
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大津英揮
2. 発表標題 金属錯体の光刺激による小分子活性化
3. 学会等名 分子研研究会「刺激と応答-金属錯体は何を結ぶか」(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 錯体化学会	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 1000
3. 書名 錯体化合物事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

教員紹介 http://www3.u-toyama.ac.jp/chemweb/ja/research/faculty-members/physical-chemistry/tsuge-group/hideki-ohtsu/index.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----