

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05100

研究課題名(和文)再生可能な有機ヒドリドの高活性化による高機能電解還元触媒の開発

研究課題名(英文)Development of high performance electroreduction catalyst by activation of renewable organic hydride

研究代表者

小泉 武昭 (Koizumi, Take-aki)

東京工業大学・物質理工学院・特任准教授

研究者番号：60322674

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、電気化学的に再生可能なヒドリドを生成可能な金属錯体を創製し、これを触媒に用いた電解還元反応システムの構築を目的とする。電気化学的な還元によりカルボニル配位子と相互作用しうる配位子であるdbanthを有する新規金属錯体の合成に成功し、その構造、溶液中での特異な挙動および電気化学的性質について新たな知見を得た。 $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{N-dbanth})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ を用いた定電位電解還元反応の結果、還元反応の進行が強く示唆され、且つNMRで還元生成物由来と考えられるシグナルを得ることに成功した。これらは、今後有機物および二酸化炭素の多電子還元系の構築を目指す上で重要な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、再生可能なヒドリドを創製できる金属錯体の開発、および有機物をより高効率に還元できるシステムの構築を目的とする。本研究では、再生可能なヒドリドを生成しうる化合物として最も有望な NAD^+/NADH 型酸化還元対の機能をもつ錯体の合成に取り組み、新しい構造・機能を有する数種類の金属錯体を得るに至った。さらに、電気化学的還元反応により、再生可能なヒドリドを含む NADH 型構造をもつ錯体が生成したと考えられる結果が得られた。本研究により、電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換システム構築に向けた新たな知見が得られたと考える。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop an electrocatalytic system that can reduce organic substrates with high efficiency by using renewable hydride. We succeeded in synthesizing new metal complexes having dbanth, which is a ligand that can interact with a carbonyl ligand by electrochemical reduction. New findings have been obtained about their structures, unique behavior in solution, and electrochemical properties. As a result of the controlled potential electrolysis using $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{N-dbanth})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$, the progress of the reduction is strongly suggested, and a signal considered to be derived from the reduction product is obtained by the measurement of $^1\text{H-NMR}$. These results provided important findings for the construction of a multi-electron reduction system for organics and carbon dioxide using renewable hydride in the future.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：再生可能なヒドリド 電気化学的還元 ルテニウム 1,9,10-アンチリジン イリジウム カルボニル錯体

1. 研究開始当初の背景

日本における自然エネルギー、すなわち太陽光、風力、水力、地熱などによる発電量は、2016年時点で全体の発電量のうち約15%を占めるまでになっており、その有効活用は、持続可能な社会を実現する為に不可欠である。他方、環境の保全、再生可能エネルギーの開発、炭素資源循環等の問題と関連して、二酸化炭素の削減および資源化の探索は喫緊の課題となっている。二酸化炭素から相当するC1化合物への還元による変換反応については、金属錯体を触媒とする電気化学的・光化学的還元が試みられ、報告されているものの、その生成物は二電子還元体である一酸化炭素、あるいはギ酸に留まっているのが現状である。

二酸化炭素の電気化学的手法による変換反応は広く研究されているが、二電子還元体より先の還元反応については進行した例はほとんどない。筆者らのこれまでの検討により、二酸化炭素の触媒的多電子還元の実現のためには、再生可能なヒドリド種を生成しうる触媒が必要となる。

以前、筆者らは、ヒドリドを供給しうる化合物として、生体の電子伝達系を担っている補酵素であるNAD⁺/NADH酸化還元対に着目し、この機能を組み込んだRu錯体の開発を行った。この錯体が、NAD⁺/NADH酸化還元対に相当する反応性を示すことを見出し、その機能を用いた有機物の触媒的還元反応を初めて達成できた。しかしながら、この還元反応は極めて進行が遅く、且つ低効率であった。生体中ではNADHからのヒドリド移動が容易に進行することから、このヒドリドをいかに効率よく基質に対して移動できるか、という点が解決すべき課題である。

2. 研究の目的

本研究は、「電気」と「水」から再生可能なヒドリドを生成できる有機配位子をもつ金属錯体を創製し、「有機ヒドリド」としての機能を強める反応系を構築することにより、有機物の高効率な還元、および二酸化炭素の多電子還元によるメタノール生成を実現するための技術を開発するものである。電気化学的に再生可能なヒドリドを生成しうる部位を配位子に組み込んだ、従来の錯体とは異なる構造を有する新規金属錯体を創製し、電気化学的に再生可能なヒドリドの生成の可能性を探るとともに、有機物の効率的還元および二酸化炭素の多電子還元ができる高機能触媒系へとつながる糸口を見出す。

3. 研究の方法

本研究は、以下に示す方法により遂行した。

(1) NAD⁺/NADH酸化還元対の機能をもつ配位子を組み込んだ金属錯体の設計および合成

NAD⁺/NADH酸化還元対の機能を持つ錯体として、ヒドリド発生部位であるピリジニウムのN原子の*p*-位が錯体の外側を向いた構造を組み込んだ化合物を設計した。金属上に、一酸化炭素と、Nの方向を同一にした2個以上のピリジンが縮環した構造をもつ配位子を含む金属錯体を設計した。配位子としては、1,8-ナフチリジン(napy) およびジベンゾ[*c,h*]-1,9,10-アンチリジン(dbanth)を、中心金属としてルテニウムを選択し、合成の検討を行った。合成した錯体については、X線結晶構造解析、NMRスペクトル測定等により、その構造を明らかにした。

(2) 錯体の化学的および電気化学的性質および反応性の解明

合成した錯体の紫外可視吸収スペクトル測定、電気化学測定等により、化学的および電気化学的性質を明らかにした。電気化学測定による詳細な検討として、非プロトン性の溶媒中における中心金属および配位子の酸化還元電位、酸化/還元を行った際の電気化学/化学的な可逆性、繰り返し掃引時の波形変化などに注目した測定を行い、電気化学的刺激に対する錯体の応答性・安定性に関する情報を得た。合成した錯体の温度可変NMRを測定し、動的挙動について検討した。

(3) 合成した錯体の電解還元反応によるNADH型錯体への変換

合成した各錯体の電気化学的性質に基づき、電解条件下での還元反応を行い、NADH型の構造を有する錯体への変換を検討した。溶媒としてアセトニトリル-AcOH/AcONa buffer 混合溶

媒、電解質として Me_4NPF_6 を用い、定電位電解還元を行った。生成物を溶解性の差を利用して分離し、NMR スペクトル測定および X 線結晶構造解析により同定した。

(4) 得られた結果のフィードバックによる錯体の再設計・合成

上記の検討により得られた結果に基づき、錯体の再設計を行い、水中で安定な触媒となることが知られている Cp^* 基を有するロジウムを中心金属とする新規錯体の合成を行った。構造は X 線結晶構造解析、NMR スペクトルにより同定し、溶液中での挙動、電気化学的挙動、一酸化炭素との反応について検討を行った。

4. 研究成果

本研究によって得られた成果を以下に示す。

(1) dbanth および一酸化炭素を配位子にもつルテニウム錯体に関する研究

CO と dbanth の双方の配位子を含む錯体を合成するために、前駆体として、一酸化炭素を配位子に有するルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ を選定し、dbanth との反応を試みた。その結果、黄橙色の固体が得られた。これを $\text{MeCN-Et}_2\text{O}$ から再結晶し、生成した淡黄色の微結晶およびやや濃い黄色のプリズム晶について、X 線結晶構造解析を行った。その結果、淡黄色の結晶が $[\text{RuCl}(\text{CO})(\kappa^2\text{-}N,N\text{-dbanth})(\text{PPh}_2\text{Me})_2](\text{PF}_6)$ (**[1]**(PF_6), Figure 1(a)、濃い黄色の結晶が $[\text{RuCl}(\text{CO})(\kappa\text{-}N,N\text{-dbanth})(\text{PPh}_2\text{Me})](\text{PF}_6)$ (**[2]**(PF_6), Figure 1(b))であることが明らかになった。

Ru に配位した CO の炭素原子と、最も近い位置にある Ru に配位していない dbanth の N 原子との距離は、**[1]**(PF_6) では 3.230 Å で

あったのに対し、**[2]**(PF_6) では 2.809 Å とかなり近くなっていることがわかった。

[1](PF_6) の電気化学的性質を明らかにするため、サイクリックボルタモグラム (CV) の測定を行った。溶媒として MeCN 、電解質として Bu_4NPF_6 を用いて測定した結果を Figure 2 に示す。**[1]**(PF_6) は $E_{\text{pc}} = -1.22 \text{ V}$, -1.96 V および -2.20 V (vs. Fc^+/Fc) に非可逆な還元波を示した。一段階目は dbanth の還元に基づく波であると考えられる。この還元波について、 -1.5 V (vs. Fc^+/Fc) で掃引を返すと、還元に相当する酸化波が観測された (Figure 2, red line) が、電流値としては 100% 戻ってはならず、dbanth 配位子に電子が注入されたことで CO 配位子との相互作用が生じていることが強く示唆された。一方、アセトンに溶媒を用いた場合でもほぼ同様の CV を示した。

これは、NMR スペクトルにおいてアセトン中では動的な挙動が抑えられていると考えられる結果が得られていることと対照的であるが、電気化学的な刺激 (電子の注入) を与えたことにより錯体分子の動的挙動が起こりやすくなっていると考えられることができる。**[1]**(PF_6) は再結晶後約 30% の収率で得られたが、**[2]**(PF_6) は非常に収率が低く (~3%)、その他の物性を測定することはできなかった。dbanth の量を増やせば **[2]**(PF_6) の選択性が上がると考え、反応を行ったところ、**[1]**(PF_6) とは異なった NMR スペクトルを示したが、明らかに混合物であり、単離・生成には成功していない。

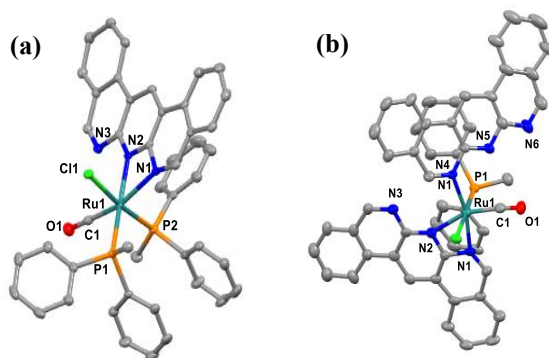


Figure 1. Molecular structures of (a) **[1]**(PF_6) and (b) **[2]**(PF_6). Hydrogen atoms, solvated molecules and PF_6^- anion are omitted for clarify.

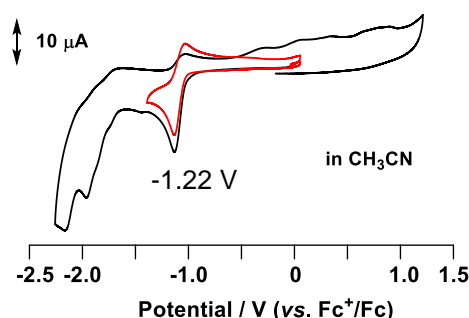


Figure 2. CV chart of **[1]**(PF_6) in MeCN .

次に、 $[\text{Ru}(\kappa^2N,N\text{-dbanth})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ を原料に用いてカルボニル錯体の合成を検討した。2-メトキシエタノールに溶解した $[\text{Ru}(\kappa^2N,N\text{-dbanth})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ をオートクレーブに入れ、5 atm の CO を 80 °C で 8 時間反応させたところ、橙褐色の溶液が黄色へと変化した。溶液を濃縮し、 NH_4PF_6 水溶液を加えることで、黄色い粉末を得た。MeCN-Et₂O から再結晶したところ、黄色い結晶が得られた。X 線結晶構造解析の結果、キレート配位していた dbanth の一方の Ru-N 結合が開裂し、CO が配位した錯体、 $[\text{Ru}(\text{CO})(\kappa N\text{-dbanth})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**[3]**(PF₆)₂) であることが明らかになった。**[3]**(PF₆)₂ の分子構造を Figure 3 に示す。N2-C1 間の距離は 2.770 Å であり、**[2]**(PF₆)₂ よりもさらに近くなっていることから、これらの原子間に対相互作用があることが示唆された。¹H-NMR スペクトルは芳香族領域に 27 種類のシグナルを示し、低磁場側 (δ10.94, 10.78) に dbanth の特徴的なシングレットのシグナルを示したことから、**[3]**(PF₆)₂ の生成を確認した。Figure 4 に**[3]**(PF₆)₂ のアセトニトリル溶媒で測定した CV チャートを示す。 $E_{\text{pc}1} = -1.47$ V (vs. Fc⁺/Fc) に第一還元波、 $E_{\text{pc}2} = -2.02$ V (vs. Fc⁺/Fc) に第二還元波が観測された。 $E_{\text{pc}1}$ は dbanth 配位子の還元、 $E_{\text{pc}2}$ は bpy 配位子の還元に基づくピークであると考えられる。 $E_{\text{pc}1}$ に対応する酸化波は -0.47 V (vs. Fc⁺/Fc) にブロードなピークとして現れた。これは、dbanth の還元により、N2 の電子密度が上昇し、CO 配位子の炭素原子に対して相互作用することで、メタラサイクル構造を形成していると考えられる。この構造を形成できれば、本研究の目的である NADH 型構造を有する錯体への変換が可能となることから、**[3]**(PF₆)₂ は理想的な構造をもっていると考えられる。

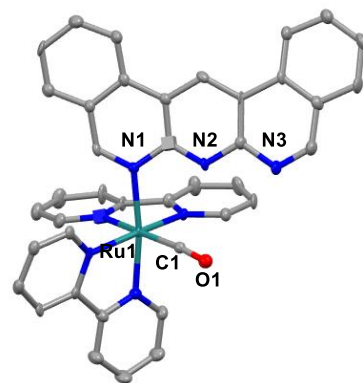


Figure 3. Molecular structure of **[3]**(PF₆)₂. Hydrogen atoms, solvated molecules and PF₆⁻ anions are omitted for clarify.

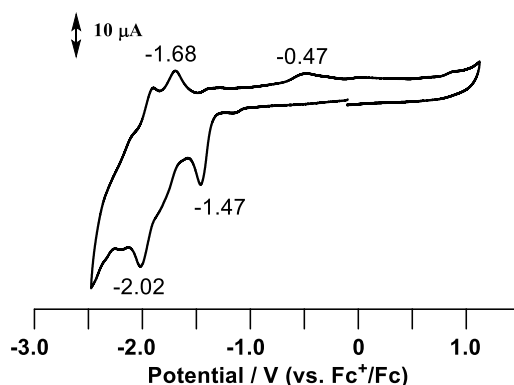


Figure 4. CV chart of **[3]**(PF₆)₂ in MeCN.

(2) dbanth および一酸化炭素を配位子にもつイリジウム錯体の合成に関する研究

ペンタメチルシクロペンタジエニル基 (Cp*) は有機金属錯体を合成する上で有用な配位子として働くことが知られている。特に、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}]$ ユニットを含む錯体は、空気中・水中でも安定なことが多く、三脚ピアノ脚型構造をとり、残りの配位子の配置をお互いに cis-位に置くことができること、Cp* の柔軟な配位による多様な反応性を示すことなどの特徴を有する。この特徴をもった触媒を考え、設計・合成を試みた。

前駆体である $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\kappa^2N,N\text{-dbanth})](\text{PF}_6)$ (**[4]**(PF₆)) は、ダイマー錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ と dbanth との反応により合成した。得られた橙色の粉末を MeCN-Et₂O およびアセトン-Et₂O から再結晶し、それぞれ X 線結晶構造解析を行い、構造を決定した。Figure 5 に MeCN-Et₂O から再結晶した**[4]**(PF₆) の分子構造を示す。dbanth は Ir に対してキレート配位した構造をとっている。MeCN-Et₂O から再結晶した場合は結晶溶媒として 1 分子の MeCN が含まれていることが明らかになった。この結果は、単核 Ru 錯体 $[\text{Ru}(\text{dbanth})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ が、MeCN に溶解した際に溶

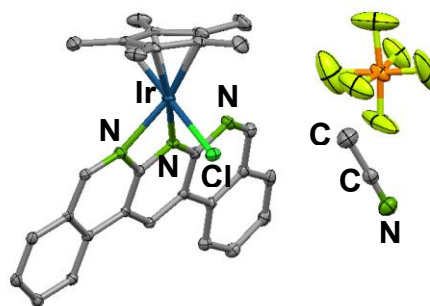
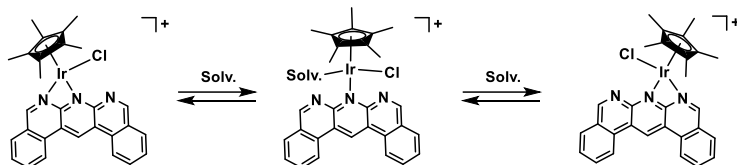


Figure 5. Molecular structures of **[4]**(PF₆) recrystallized from CH₃CN-Et₂O. Hydrogen atoms are omitted for clarify.

媒である MeCN の配位を受け、 $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-dbanth})(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ へとその構造を変化させたことと大きく異なっている。

[4](PF₆)は、アセトン-d₆ 中とアセトニトリル-d₃ 中で異なる ¹H-NMR スペクトルを与えた。

温度可変 NMR 等により詳細な検討を行った結果、[4](PF₆)



Scheme 1. Plausible dynamic behavior of [4](PF₆) in a solution.

が溶液中で Scheme 1 に示す動的挙動を示すことが強く示唆された。[4](PF₆)の MeCN 中における CV を Figure 6 に示す。還元側に電位を掃引していったところ、 $E_{pc} = -1.16 \text{ V (vs. Fe}^+/\text{Fe)}$ に非可逆な還元波が観測され、おそらく Ir^{III}/Ir^I に基づく還元波であると思われる。さらに、より負側に複数の還元波が現れた。一般に、金属に配位した dbanth の還元に基づくピークは凡そ -1.2 ~ -1.4 V に現れていることから、[4](PF₆)では Ir^{III}/Ir^I と dbanth/dbanth⁻ が強くカップリングしており、dbanth の還元がより負側にシフトしたものと考えられる。これは、本研究の目的

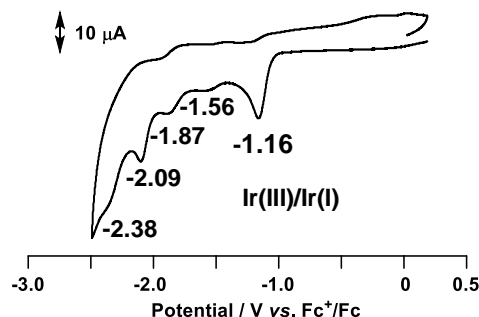


Figure 6. Cyclic voltammogram of [4](PF₆) in MeCN.

である NADH 型の錯体を構築する上で不利になってしまうため、好ましい結果とはいえない。そこで、[4](PF₆)中の Cl 配位子を CO へと変換する試みを行った。オートクレーブを使い、2-メトキシエタノール溶媒で一酸化炭素 5 気圧で反応を行ったところ、錯体の色が黄色から淡黄色へと変化した。しかしながら、NMR スペクトルの測定ではほとんど Cl から CO への変換は起こっていなかった。積極的な Cl 配位子の除去を行う等、さらなる検討が必要であると考えられる。

(3) dbanth および一酸化炭素を配位子にもつ錯体の電解還元による変換反応に関する研究

上記検討により、[3](PF₆)₂ が収率、構造、電気化学的性質等について本研究を行う上で最も都合が良いことがわかったため、これを用いて触媒となりうる錯体への変換を試みた。

電解還元反応は、Figure 7 に示す電解セルを用いて行った。溶媒として MeCN-AcOH/AcONa buffer 9:1、電解質として Me₄NPF₆ (0.1 M) を使い、陽極側に [3](PF₆)₂ を溶解させた。電極は、陽極：多孔質グラッシーカーボン、陰極：Pt wire を用いた。-1.8 V でプレ電解を行った後、-1.40 V で定電位電解を行った。時間が経過するにしたがって溶液の色が黄色から濃赤色へと変化した。電流値を確認しながら次第に電位を負側にシフトさせていき、最終的に -1.85 V まで電位を変化させ、電流値がほぼ 0 になるまで電解還元反応を継続した。反応終了後、電解溶液を窒素フローによりシュレンク管に採取し、溶媒を留去した。残渣にアセトンを加えて濾過することにより、電解質である Me₄NPF₆ を除去した結果、赤橙色の固体が得られた。不活性ガス下で MeCN-Et₂O から再結晶を行ったが、わずかに残存していた Me₄NPF₆ と思われる無色の結晶が析出したのみで、橙色の固体からは結晶は得られなかった。¹H-NMR スペクトルでは、原料である [3](PF₆)₂ が残存していることに加えて、4-5 ppm に新たなピークが小さいながらも観測された。還元が進行して目的とする構造が形成されたとすると、この領域にシグナルが現れることが期待される。したがって、電解還元による構造変換は進行していると考えられる。今後、より適切な反応条件の検討を行うことにより、再生可能ヒドリドを利用した電解還元触媒反応を達成したい。

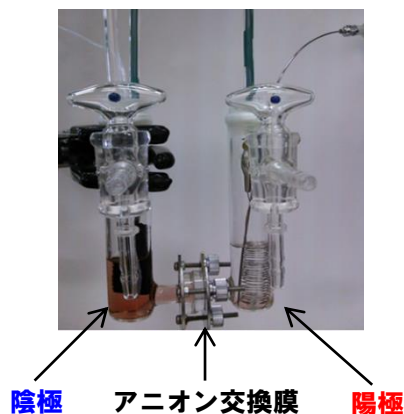


Figure 7. 電解還元セル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Take-aki Koizumi, Erika Tsuda, Da-Yang Zhou, Takeyuki Suzuki, Natsuko Uchida, Yukihiro Shimoï
2. 発表標題 Synthesis and catalytic activity of a [Cp*Ir] complex bearing a 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole ligand
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 小泉武昭・林英樹
2. 発表標題 1,9,10-アンチリジン誘導体を配位子にもつ新規イリジウム錯体の合成と構造
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	田中 晃二 (Tanaka Koji)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------