

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 6 日現在

機関番号：14602

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14243

研究課題名(和文) 異種金属を導入した銅ヒドリド多核錯体による二酸化炭素のメタノールへの還元

研究課題名(英文) Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Using Heterometal-doped Copper Hydride Clusters

研究代表者

中前 佳那子 (Nakamae, Kanako)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：20757231

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)：本研究は、二酸化炭素(CO₂)の高効率な再資源化とエネルギー媒体として取り扱い易い甲酸やメタノールを基盤とする維持可能な循環型物質社会の構築を念頭に、これまでに達成されたことのない卑金属の分子性銅クラスターで行うCO₂の水素化を目的とした。隣接した位置に複数の金属イオンを柔軟に配置可能な四座ホスフィンを用いることで、CO₂との反応性を操ることのできる多様な構造の銅ヒドリドクラスターを開発した。なかでも、速度論的に生成する銅8核クラスターを単離し、CO₂と容易に反応するこの錯体を触媒に用いたCO₂の水素化へと展開できたことは特筆すべき点である。多核骨格を保持して反応が進行した初めての例である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題は、原子を操りモノづくりを行う立場から元素戦略を提案するものでもあり、分子レベルの設計に基づく安価な卑金属を用いた貴金属代替材料開発を目指した。今回開発した銅ヒドリドクラスターは、いらない二酸化炭素から有用物質への変換の仲介役を務めるものとして重要で、さらに、複数の金属イオン間で起こる反応の分子としての解析は、不均一系触媒表面上のモデルとなり、機構解明への知見を与えるものと期待される。本研究は、水素と化学エネルギーの供給が依然課題として残ってはいるものの、甲酸やメタノールなどを中心に維持可能な循環型物質社会の構築を目指す学際的に不可欠な取り組みへの一翼を担うものと位置づけられよう。

研究成果の概要(英文)：By using a linear tetrachosphine, meso bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methane (dpmpm), nona- and hexadecanuclear copper hydride clusters, [Cu₉H₇(μ₃-dpmpm)₃]²⁺ and [Cu₁₆H₁₄(μ₄-dpmpm)₄]²⁺ were synthesized and characterized. They form copper hydride cages of apex truncated supertetrahedral {Cu₉H₇}²⁺ and square face capped cuboctahedral {Cu₁₆H₁₄}²⁺ structures. The hydride positions were estimated by DFT calculations to be facially dispersed around the copper frameworks. A kinetically controlled synthesis gave an unsymmetrical Cu₈H₆ cluster, [Cu₈H₆(μ₃-dpmpm)₃]²⁺, which readily reacted with CO₂ to afford linear Cu₄ complexes with formate bridges, leading to an unprecedented hydrogenation of CO₂ into formate catalyzed by {Cu₄(μ₂-dpmpm)₂} platform. The results demonstrate that new motifs of copper hydride clusters could be established by the tetrachosphine ligands, and the structures influence their reactivity.

研究分野：化学

キーワード：銅ヒドリド 金属クラスター 貴金属代替材料 二酸化炭素 ホスフィン 水素化触媒 ナノ分子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅ヒドリドクラスターは貴金属代替材料として水素化触媒や水素吸蔵剤の観点から近年注目を集めている。1818年に Stryker's reagent として知られる $[\text{CuH}(\text{PPh}_3)]_6$ が報告されて以来大きな進展はなかったが、最近になって C. W. Liu らによりカルコゲンを支持配位子に用いた銅 3 核ヒドリド錯体 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7214) や T. W. Hayton らによりトリフェニルホスフィンで安定化した銅 2 5 核ヒドリド錯体 (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13319) といった巨大クラスターの合成が報告された。これら大きな金属骨格は幾何学的に美しく、その周りや内部に多様な架橋様式で存在する複数のヒドリドの位置をも中性子線回折を用いて詳細に決定されており非常に興味深い。このようなヒドリドをうまく反応に利用したものは見出されていない。

2. 研究の目的

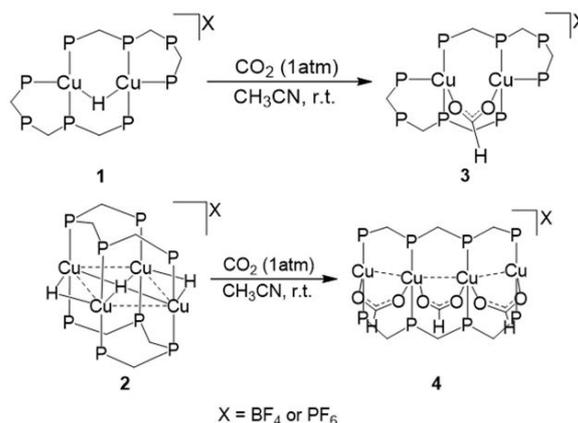
本研究では、二酸化炭素の高効率な再資源化とエネルギー媒体として取り扱い易いギ酸やメタノールを基盤とする維持可能な循環型物質社会の構築を念頭に、これまでに達成されたことのない分子性金属クラスターで行う二酸化炭素の水素化を目的とする。貴金属代替材料開発の観点から銅ヒドリドクラスターに着目し、効率的に二酸化炭素を有用な物質に変換するために、ひとつの分子内の複数の銅イオンに跨り存在する複数のヒドリドの秘めた能力を引き出す。

3. 研究の方法

供与原子となる 4 つのリンをすべてメチレン鎖で架橋した直鎖型四座ホスフィン bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methane (dpmpm) は、金属-金属結合で一次元に連結した 4 つの金属を支持できるように設計したものであるが、鎖状構造だけでなく柔軟に多核中心を支持することができる。本研究では、dpmpm のメソ体を用い、合成法を工夫することで様々な核数の銅ヒドリドクラスターを合成し、構造や電子状態の違いが二酸化炭素との反応性に及ぼす影響について計算も含めて詳細に調べる。また、二酸化炭素と良好な反応性を示したクラスターを用いて触媒的な二酸化炭素の水素化へと展開する。

4. 研究成果

まず、*meso*-dpmpm と $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ を 1:1 または 1:2 の比で NaBH_4 と反応させることで、銅 2 核および 4 核ヒドリド錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-H})(\textit{meso}\text{-dpmpm})_2]\text{X}$ (1: $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$), $[\text{Cu}_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-H})_2(\textit{meso}\text{-dpmpm})_2]\text{X}$ (2: $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) が得られ、その構造を明らかにした。2 核を含めて少核数の銅ヒドリド錯体で構造が明らかにされたものは極めて限られている。さらに、これらヒドリド錯体は温和な条件で CO_2 (1 atm) と速やかに反応しホルマト錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HCOO})(\textit{meso}\text{-dpmpm})_2]\text{X}$ (3: $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$), $[\text{Cu}_4(\mu\text{-HCOO})_3(\textit{meso}\text{-dpmpm})_2]\text{X}$ (4: $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) を与えた (Scheme 1)。特に、銅 2 核ヒドリド錯体の反応については、DFT 法を用いた反応経路計算を行い、架橋ヒドリドが外圍型で CO_2 の炭素を求核攻撃する機構が示された。



Scheme 1

架橋ヒドリドが外圍型で CO_2 の炭素を求核攻撃する機構が示された。2 核骨格を保持して反応が進行した銅ヒドリド錯体のはじめての例である。また、不均一系触媒を用いた二酸化炭素からメタノール合成で提唱される過程の初段階で生じるギ酸イオンは、2 つの金属にまたがる $\mu\text{-}1, \text{-}1$ -型で配位することがわかっており、錯体 1 の反応はバルクを切り出した最小単位で起こる反応を再現したものと見なせることから興味深い。銅 4 核ヒドリド錯体の反応機構は定かではないが、 CO_2 との反応に伴い平面正方状の Cu_4 核骨格が直鎖状の Cu_4 核鎖に変化する点が特徴的である。

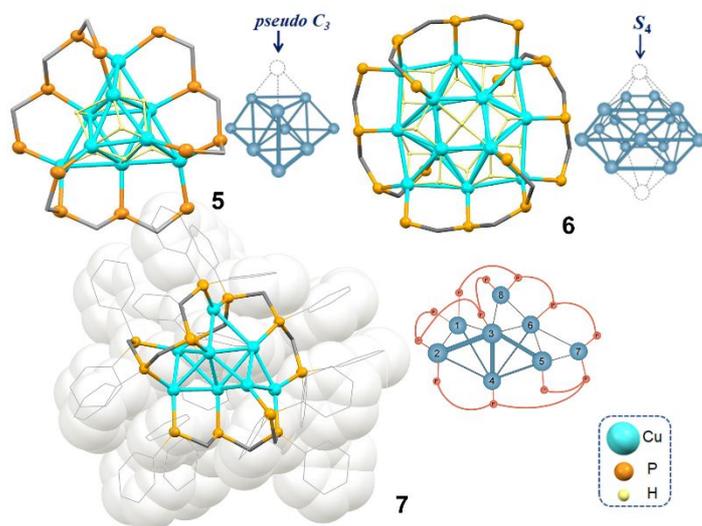


Figure 1. 錯体5-7の骨格構造。

さらに合成法を工夫することで *meso*-dpmpm を支持配位子とする Cu_9H_7 クラスタ $[\text{Cu}_9(\mu\text{-H})_7(\textit{meso}\text{-dpmpm})_3]^{2+}$ (5) および $\text{Cu}_{16}\text{H}_{14}$ クラスタ $[\text{Cu}_{16}(\mu\text{-H})_{14}(\textit{meso}\text{-dpmpm})_4]^{2+}$ (6) を合成し、その構造を明らかにした(Figure 1)。ヒドリドの位置は DFT 法を用いた理論計算により推定した。錯体 5 は一頂点を欠いた超四面体構造をとり、ヒドリドはすべて Cu_3 三角平面をキャップしている。また、錯体 6 は二頂点を欠いた超八面体構造を有し、14 個のヒドリドのうち 2 つは 4 個の Cu を架橋し、残る 12 個は Cu_3 を面キャップしている。両者とも Cu 骨格の内部にヒドリドは存在しないものと推定される。 $[\text{Cu}_6\text{H}_6(\text{PPh}_3)_6]$ を用いた異なる合成法では Cu_6H_6 錯体 $[\text{Cu}_6\text{H}_6(\textit{meso}\text{-dpmpm})_3]^{2+}$ (7) が速度論的に生成し(Figure 1)、さらに CuH 種と反応して Cu9 核ヒドリド錯体 5 に変換することを確認した。錯体 7 は CO_2 (1 atm) と速やかに反応しギ酸錯体 $[\text{Cu}_4(\text{HCOO})_3(\textit{meso}\text{-dpmpm})_2]^+$ (4) を与え、また、錯体 7 は二酸化炭素の水素化反応を触媒することも見出した。これに対し、かご型ヒドリドクラスタ 5 および 6 は安定で反応性に乏しい。このように、*meso*-dpmpm は多様な銅ヒドリド多核骨格を安定化し、それら構造に応じて反応性が大きく変化することがわかった。

なお、同様の四座ホスフィンで中央のメチレンが 4 個の *meso*-dpmpb (= $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{PPh}_2$) を用いた場合には、ヒドリド錯体の CO_2 との反応性は低いものの、ギ酸の CO_2 と H_2 への分解反応の触媒活性は非常に高いことを報告しており、多座ホスフィンの選択でも銅ヒドリド錯体の構造と性質を大きく変化できることに面白みを見出している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9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 0件）

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Kamiryo Yoshia, Hachiken Kanae, Nakamae Kanako, Ura Yasuyuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Tri- and Tetranuclear Copper Hydride Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11005 ~ 11018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01628	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 -
1. 著者名 Tanase Tomoaki, Urabe Mari, Mori Natsumi, Hatada Satoko, Noda Sayo, Takenaka Hiroe, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 879
2. 論文標題 N-Acyclic carbene complexes supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmppm) as an asymmetric pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 47 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2018.10.005	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 -
1. 著者名 Tanase Tomoaki, Urabe Mari, Takenaka Hiroe, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 883
2. 論文標題 A decanuclear Pt complex comprised of an unbridged Pt ₄ chain capped by two Pt ₃ A-frame units supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 41 ~ 46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.01.010	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Tanase Tomoaki, Mori Natsumi, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 888
2. 論文標題 Synthesis and characterization of iridium hydride complexes with meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmppm) as an unsymmetric pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 54 ~ 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.03.010	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Tanase Tomoaki, Tanaka Miho, Hamada Mami, Morita Yuka, Nakamae Kanako, Ura Yasuyuki, Nakajima Takayuki	4. 巻 25
2. 論文標題 Alloyed Tetranuclear Metal Chains of Pd ₄ -nPtn (n =0-3) Scaffolded by a New Linear Tetrphosphine Containing a PNP Bridge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 8219 ~ 8224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901701	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Kamiryō Yoshia, Kishimoto Masayo, Imai Kaho, Nakamae Kanako, Ura Yasuyuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 141
2. 論文標題 Synergistic Cu ₂ Catalysts for Formic Acid Dehydrogenation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8732 ~ 8736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b03532	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Nakamae Kanako, Hatano Rika, Imai Kaho, Harada Masafumi, Ura Yasuyuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 48
2. 論文標題 Tetra-, hexa- and octanuclear copper hydride complexes supported by tridentate phosphine ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12050 ~ 12059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02467K	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Tanase Tomoaki, Otaki Risa, Okue Ayumi, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 2019
2. 論文標題 Dinuclear Copper Complexes Triply Bridged by a Tetrphosphane, rac-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3993 ~ 4005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201900785	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki, Ura Yasuyuki, Kitagawa Yasutaka, Tanase Tomoaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Facially Dispersed Polyhydride Cu ₉ and Cu ₁₆ Clusters Comprising Apex Truncated Supertetrahedral and Square Face Capped Cuboctahedral Copper Frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2262 ~ 2267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913533	査読の有無 無
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17件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 ト部万里, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィンmeso-dpppmを用いた白金多核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本雅世, 上領美彩, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 直鎖状四座ホスフィン配位子に支持された銅(I)ヒドリド多核錯体の合成及び構造
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中美帆, 濱田磨美, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する新奇直鎖状四座ホスフィンに支持された遷移金属多核錯体
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秦野莉佳, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 多座ホスフィン配位子を用いた銅ヒドリド多核錯体の合成
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森菜摘, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィンmeso-dpppmで支持したイリジウム(Ⅰ)単核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Nakajima, Yoshia Kamiryo, Kanae Hachiken, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Tri- and Tetranuclear Copper Hydride Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands
3. 学会等名 The 43st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Miho Tanaka, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Bunsho Kure, Takayuki Nakajima, and Tomoaki Tanase
2. 発表標題 A Fluxional Cu ₈ H ₆ Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO ₂
3. 学会等名 The 43st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kanao Nakamae, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Chiral Octapalladium Chains
3. 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kanao Nakamae, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Hydrogenation of CO ₂ Catalyzed by Dinuclear Copper Hydride Complexes
3. 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miho Tanaka, Kanao Nakamae, Yasuyuki Ura, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Linear Mixed-Metal Pd ₄ -nPt _n (n = 0-3) Tetranuclear Complexes Supported by Imino-bridged Tetrphosphines, rac-dmpmpan
3. 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田侑希, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する新奇四座ホスフィン配位子に支持されたRh二核錯体の合成とHClとの反応性
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井香歩, 中前佳那子, 浦康之, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 非対称銅二核錯体触媒を用いたギ酸の分解反応機構
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田侑希, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する四座ホスフィンに支持されたRh二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田優花, 田中美帆, 濱田磨美, 中前佳那子, 浦康之, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 PNP架橋を有する新奇直鎖状四座ホスフィンに支持されたPd/Pt混合金属4核錯体の合成と反応
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田侑希, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子に支持された非対称Ir二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田優花, 藤澤良実, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子に支持されたPd/Pt混合金属四核錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田窪瑞季, 今井香歩, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子に支持されたMCu異種金属二核錯体 (M = Ni, Pd, Pt) の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020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