



「再生可能有機ヒドリドの創生と π 共役系の拡張を
駆動力とするメカノケミカル反応への展開」

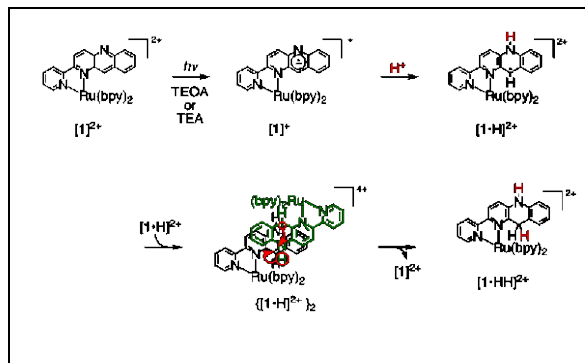
（平成 20～23 年度 特別推進研究（課題番号：20002005）
「金属錯体触媒による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換反応の開発」）

所属（当時）・氏名：分子科学研究所・生命錯体分子科学研究領域・
教授・田中 晃二
（現所属：京都大学・高等研究院・特任教授）

1. 研究期間中の研究成果

・背景（事象の初歩的な説明）

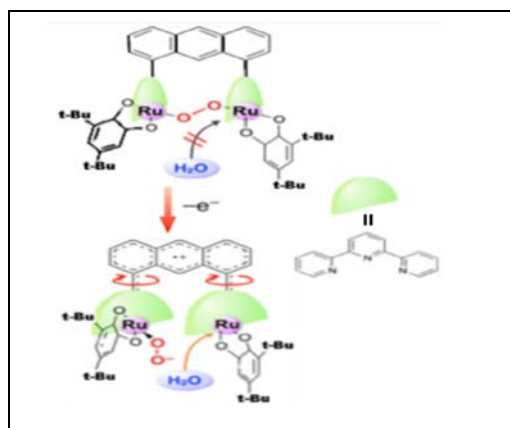
光エネルギーを高効率で化学エネルギーに変換するには、分子間での複数個の電子授受に引き続いて選択的分子変換を可能にする反応系の開発が不可欠である。補酵素 NAD/NADH の 2 電子酸化還元対は各種の生体物質の選択的な分子変換の中心的な役割を担っている。この観点から再生可能 2 電子酸化・還元剤の開発は高効率化学エネルギー変換システムの構築に多大な貢献をすることが期待できる。



・研究内容及び成果の概要

NAD モデルとしての Ru 錯体は、可視光照射で生成する配位子の 1 電子還元体へのプロトン化は分子間で π π 付加体形成を誘発し、2 電子還元体と酸化体へ不均化する。塩基存在下では還元型錯体から CO₂ へのヒドリド移動が起こりギ酸と酸化型錯体を再生する。

2 核（アクア Ru^{II} キノン）は 4 つのプロトンを解離し、2 核（オキシラジカル Ru^{II} セミキノ）を与える。反磁性の Ru^{II} を常磁性の Ru^{III} に酸化すると、その重原子効果で 2 つのオキシラジカルのスピンは triplet から singlet にスピン転移を起こし O-O 結合が形成される。



2. 研究期間終了後の効果・効用

・研究期間終了後の取組及び現状

新規 Ru-NADH 型錯体は電解条件下、水溶液中で CO₂ へのヒドリド移動を起こし、HCOO⁻のみが触媒的に生成した。2 核（アクア Ru^{II} キノン）錯体上では 2 分子の水から容易に Ru-O-O-Ru 結合が形成され、架橋配位子の酸化による π 共役系の拡大が Ru-O 結合を機械的に切断して O₂ 発生を引き起こす。

・波及効果

再生可能有機ヒドリドは水を水素源とする有機化合物合成への道を開きつつある。

芳香環の酸化が引き起こす π 共役系の拡張に伴う構造変化が引き起こした機械的結合開裂に基づく酸素発生は、メカノケミカル反応への道を開くことが期待できる。