

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：特別推進研究

研究期間：2008 -2011

課題番号：20002005

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical Energy and Electrical One

研究代表者：田中 晃二（TANAKA KOJI）

分子科学研究所・生命錯体分子科学研究領域・教授

研究者番号 00029274

研究成果の概要（和文）：

Ru 錯体を用いて、始めて水を水素源として炭素-水素結合生成を伴う光誘起 2, 4, 6 電子還元反応に成功した。二核 Ru 錯体による水の 4 電子酸化反応において共鳴ラマンスペクトルで $\nu(\text{Ru-O-O-Ru})$ 吸収帯を検出し、2つの水分子による O-O 結合生成過程を明らかにした。Ru^{III}-オキシラジカル錯体の O⁻ と Ru^{III} は水素原子引き抜きと 1 電子受容体として機能し、不安定ラジカル中間体を経由しない CH₃OH の 2 電子酸化反応を開発した。

研究成果の概要（英文）：

Irradiation of visible light to newly prepared Ru^{II} complexes enabled C-H bond formation using water molecules as the hydrogen source. The process for O-O bond formation through a coupling reaction of two water molecules was detected for the first time by the Resonance Raman spectra of a dinuclear Ru complex that has an ability to catalyze four electron oxidation of water. An Ru^{III}-oxyl radical complex showed novel functionalities in the oxidation of methanol as hydrogen atom acceptor and one electron receiver, respectively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	36,800,000	11,040,000	47,840,000
2009 年度	40,400,000	12,120,000	52,520,000
2010 年度	32,200,000	9,660,000	41,860,000
2011 年度	17,400,000	5,220,000	22,620,000
	0	0	0
総計	126,800,000	38,040,000	164,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：二酸化炭素還元、化学エネルギー変換、有機ヒドリド試薬、光誘起多電子還元反応、NAD/NADH モデル配位子

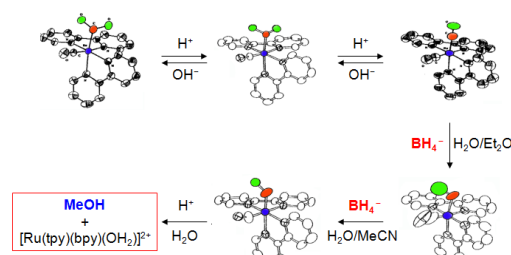
1. 研究開始当初の背景

再生過程がなく天然資源と化石燃料の大量消費で発展してきた社会の近代化は、必然的に地球規模の環境破壊とエネルギー・資源不足をもたらした。自然界の環境は生体系が関与した物質循環と共役したエネルギー変換反応により保たれている。したがって、人類が持続可能な社会を実現するには太陽光などの自然エネルギーを駆動力として無機小分子を有機分子に還元することで、自然エネルギーを化学エネルギーとして蓄積し、得られた有機物の酸化反応で放出される自由エネルギーを他のエネルギー形態に変換しうる反応系の開発が必要不可欠である。化学結合の組み替えを伴わない無機金属イオンの酸化還元反応は大きな活性化エネルギーを必要としないことから、2次電池として広く利用されている。そのような2次電池は規模の拡大で多量の電気エネルギーの貯蔵・放出が可能であるが、金属イオンの重量当たりエネルギー密度が小さいことと輸送の安全性から長距離輸送（海洋を超えて）には不向きである。また、エネルギー密度の大きな水素分子では貯蔵・輸送のコスト・安全性から現状では解決しがたい問題を抱えている。したがって、自然エネルギーを駆動力とした分子変換を通して「安定でエネルギー密度の大きな分子」に化学エネルギーを貯蔵し、必要な場所と時間に必要量の電気エネルギーを取り出さうる化学エネルギー変換反応の開発が必要である。以上の観点から光あるいは電気エネルギーを用いて、二酸化炭素の多電子還元による有機化合物合成と、その逆反応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こそ、現代社会にとって最優先の研究課題と思われる。

2. 研究の目的

申請者は1983年に、水溶液中、ポリピジル配位子を有するRu-CO錯体は溶液のpHに従ってRu-C(O)OH, Ru-CO₂錯体と平衡系で存在することを明らか

にした。また、Ru-CO錯体は2電子還元を受けるとRu-CO結合が還元的に切断されCOが発生する。副成する低原子価、5配位Ru錯体は、CO₂気流下ではCO₂と反応してRu-CO₂を経由してRu-CO錯体を再生することを見出し、二酸化炭素の2電子還元反応を統一的に説明した。さらにRu-CO錯体は



スキーム1 Ru上でのCO₂からCH₃OHへの分子変換

無機水素化試薬と反応して、速やかにRu-CHO, Ru-CH₂OHを経由してCH₃OHを与えることを、全ての反応中間体の単結晶X線構造解析を行うことで明らかにした（スキーム1）。この事実は生体系のNAD/NADH系に匹敵する再生可能な水素化試薬を開発することで、二酸化炭素の6電子還元による触媒的メタノー生成が実現可能であることを示している。また、O₂/H₂ および O₂/CH₃OH系での燃料電池では電極には希少金属Ptを主成分とする固体触媒が用いられている。固体触媒では表面でしか化学反応を触媒しないのに対して、分子触媒を用いた酸化反応では全ての金属が反応に関与することから、希少金属の使用を劇的に減少させた反応系による化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換が可能となると期待される。具体的には

(1)電気あるいは光化学的に再生可能で水には安定であるが、特定の条件下ではヒドリド供与能をもつ試薬の開発による二酸化炭素の多電子還元反応への展開。

(2)有機化合物の持つ化学エネルギーを安定的に電気エネルギーに変換させるための再生可能な2電子酸化触媒の開発。

(3) 自然エネルギーを用いた二酸化炭素固定の電子源としての水の4電子酸化反応を熱力学平衡電位近傍で行わせるための活性化エネルギーの低減化と、合理的酸素—酸素結合生成経路の確定を行う。

3. 研究の方法

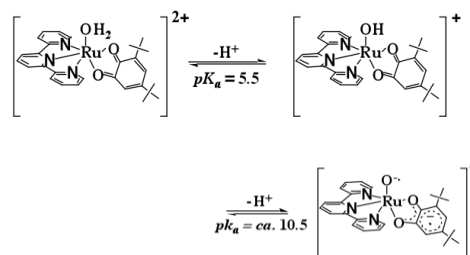
太陽光エネルギーを化学エネルギーとして固定・貯蔵することの難しさは、分子間電子移動が1電子過程であるのに対して、安定な分子変換には少なくとも2電子の移動が必要なことに起因している。しかも、CO₂, N₂, H₂O等の無機小分子を資源化するには4電子以上の還元が必要である。1電子移動の繰り返して多電子還元反応を行うとすると、大きな活性化エネルギーを必要となり、たとえ1電子移動が起こっても不安定ラジカル中間種が生成し、副反応を併発し易くなる。したがって、不安定ラジカル中間種を経由することなく基質の多電子酸化還元反応を進行させるには、触媒と基質間でプロトン移動を伴った効率の良い電子移動反応を実現する方法論の確立が必要である。

酸化還元反応を駆動力とする無機および有機化合物の安定的な物質変換反応には2電子の移動が必要なことから、筆者は再生可能なヒドリド試薬(2電子授受能)の創成こそ、物質循環と共役したエネルギー変換に基づく持続性社会構築の一里塚を与えるとの信念から補酵素 NAD⁺/NADHの酸化還元機能を目指して pbn 配位子(pbn: 2-ピリジル-1, 5-ベンゾナフチリジン)および、その誘導体を配位子とする一連の Ru 錯体を開発し、ヒドリド供給能を検討した。

メタノールが持つ化学(結合)エネルギーを直接電気エネルギーに変換するには、水中あるいは水存在下、極めて温和な条件で炭素—水素結合の酸化的開裂を伴う2電子酸化剤の開発が必要である。その観点から、[Ru(trpy)(q)(OH)]²⁺(trpy=ターピリジル; q = ジブチルキノン)([q-Ru-OH]²⁺)のプロトン解離で生じる負電荷を分子内電子移動でキノンに移す結果生じる3重項 Ru(セミキノン)(オキシル

ラジカル)錯体([sq-Ru-O^{•-}]⁰)の2電子酸化体によるメタノールの酸化反応を行った(スキーム2)。

水の4電子酸化反応に関しては、[sq-Ru-O^{•-}]⁰



スキーム2. Ru-アquaとRu-オキシルラジカルの溶液内平衡反応

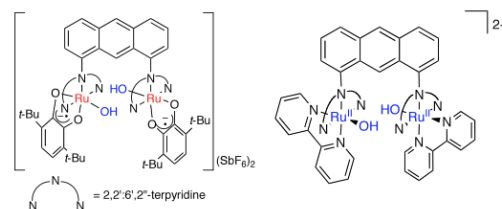
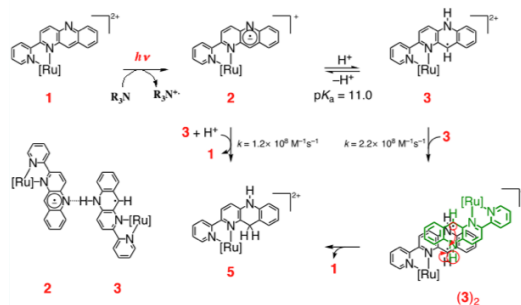


図1. 水の4電子酸化触媒能を有する二核 Ru 錯体

骨格を2つ持つ二量体を利用して二つの酸素ラジカル同志のカップリング反応による酸素—酸素結合生成を経由したO₂発生を行った。さらに酸化還元活性なキノン配位子の代わりに単純なジピリジル配位子を導入した二核錯体を用いて反応機構を検討した。

4. 研究成果

光誘起多電子還元反応: 新規ポリピリジル配位子(pbn: 2-ピリジル-1, 5-ベンゾナフチリジン)を持つ Ru-pbn 錯体(1)を開発し、犠牲試薬存在



スキーム3. Ru-pbn 錯体の光誘起2電子還元反応

下、可視光照射すると配位子が2電子還元を受けた還元型錯体(Ru-pbnHH) (5)が生成した。その反応機構はRu-pbn錯体(1)の電荷移動吸収帯の可視光励起により、pbn配位子が1電子還元されたRu-pbn⁻(2)が生成し、2の未配位窒素へのプロトン化で中性ラジカル配位子を持つRu-pbnH錯体(3)が生成する。3の不对スピンを有するpbnH配位子は、分子間でππ付加体((3)₂)を形成する。(3)₂内の二つのpbnHラジカル配位子間でプロトン移動を伴った電子移動が起こると酸化型のRu-pbn錯体(1)の再生を伴いながら、2電子還元体Ru-pbnHH錯体(5)が生成する(スキーム3)。スキーム3の反応は1光子の可視光励起で水を水素源として炭素-水素結合生成を伴った2電子還元体が生成する初めての光誘起2電子還元反応である。また還元型錯体は化学的および電気化学的酸化反応で2電子とプロトンを出して定量的に酸化体を再生する。Ru(pbn)₂およびRu(pbn)₃型の錯体では効率良く光誘起4電子、6電子還元(二つ、三つのC-H結合生成)が起こり、Ru(pbnHH)₂およびRu(pbnHH)₃型の錯体が生成する。D₂O中での[Ru(bpy)₂(pbn)]²⁺の光還元反応を行うと、pbn配位子の8位炭素への水素化(2電子還元)はほぼ完全に

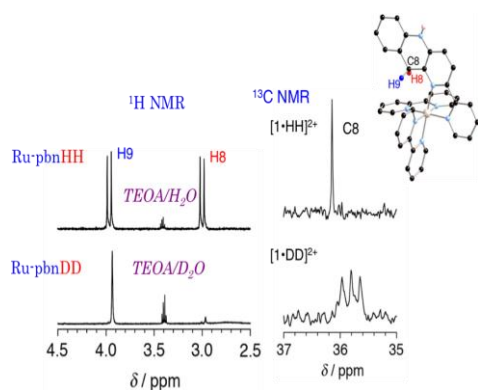


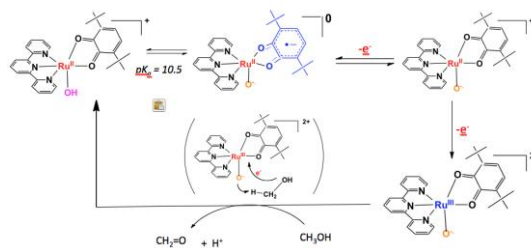
図2. H₂OおよびD₂O中での[Ru(bpy)₂(pbn)]²⁺の光誘起2電子還元反応による不斉水素化反応

立体特異的に起こっており(図2)、π-π複合体内で1電子移動と共役してN-Hプロトンが移動しC-H結合が生成していることを証明した。以上の結果は、Ru-pbn錯体は補

酵素NAD/NADH同様にプロトン移動を伴うに2電子酸化還元反応が可能な錯体であることを示している。

光化学的あるいは電気化学的に生成させたRu(pbnHH)錯体はCO₂とは反応しないが、有機溶媒中、適当な塩基存在下ではCO₂と反応してギ酸を生成した。Ru(pbnHH)錯体によるCO₂還元反応速度は、同条件でのRu(pbnDD)錯体に比べてギ酸生成速度は4.5倍大きいことから、再生可能な有機ヒドリドからCO₂への初めてのヒドリド移動反応である。

アルコール酸化反応: [Ru^{II}(trpy)(q)(OH₂)]²⁺(q = ジブチルキノン)から二つのプロトンが解離すると(pK_a = 5.5, 10.5)、Ru-O²⁻からキノンへの電子移動が起こり、オキシルラジカル錯体[Ru^{II}(trpy)(sq)(O^{·-})]⁰(sq = ジブチルセミキノン)が生成する(スキーム2)。



スキーム4. Ru^{III}-オキシルラジカルを反応活性種とするメタノールの2電子酸化反応

[Ru^{II}(trpy)(sq)(O^{·-})]⁰の1電子酸化体[Ru^{II}(trpy)(q)(O^{·-})]⁺は安定で有機化合物の酸化能力を有しない。一方、2電子酸化体[Ru^{III}(trpy)(q)(O^{·-})]²⁺のO^{·-}とRu(III)はそれぞれ、CH₃OHの水素原子引き抜きと1電子受容体として機能(2電子酸化)し、ラジカル中間体を経由することなくメタノールをホルムアルデヒドに酸化し[Ru^{II}(trpy)(q)(OH⁻)]⁺を再生する。この結果は、金属-アqua錯体の酸-塩基平衡反応で生成させたオキシルアニオンラジカル錯体は安定であるが、その2電子酸化体はアルコールの良好な2電子酸化体と機能することが明らかとなった。

水の4電子酸化反応:アントラセン架橋を用いて3重項オキシルラジカル錯体, [Ru(trpy)(sq)(O^{·-})]⁰(スキーム2)の2核

化を行い、極めて高活性な水の酸化触媒 $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{q})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ (TON ca. 35,000: Tanaka catalyst) を開発したが、酸素発生の前駆体である 2 分子の水からの酸素—酸素結合生成過程は検出できなかった。光合成の酸素発生の活性中心 CaMn_4O_5 クラスタでは四つの Mn サイトの酸化還元反応が水の 4 電子酸化反応の中心的役割を担っている。水の 4 電子酸化反応に対する $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{q})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ の触媒活性が他の金属錯体に比して大きな理由の一つに、天然の CaMn_4O_5 クラスタ同様に 4 つの酸化還元サイト(二つの $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ と二つのキノン/セミキノン酸化還元対)を有していることが考えられる。反応機構の解明のため $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{q})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ の電子伝達系を簡略する目的でキノン配位子をジピリジル配位子に置換した 2 核錯体 $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{bpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ を合成した(図 1)。 $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{bpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ の電気化学的酸化種による水の 4 電子酸化反応速度は、 $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{q})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ の酸化体に比べて、その速度は数百分の 1 程度に減少したが、 $[\text{Ru}_2(\text{btpyan})(\text{bpy})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ の共鳴ラマンスペクトルで H_2^{16}O と H_2^{18}O の 4 電子酸化反応で $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ 発生の前駆体に帰属される $\nu(\text{Ru}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}-\text{Ru})$ と $\nu(\text{Ru}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}-\text{Ru})$ の吸収帯を、それぞれ 824 cm^{-1} と 780 cm^{-1} に観測した。この成果は 2 分子の水からの酸素—酸素結合生成過程を見いだした初めての研究である。

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 20 件)

- (1) Similarities of Artificial Photosystems by Ruthenium Oxo Complexes and Native Water Splitting Systems between Artificial and Native Water Splitting Systems, K. Tanaka, H. Isobe, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, *PNAS in press*. 査読有り
- (2) Photo- and Electrochemical Redox Behavior of Ru(II) Complexes having Cyclometalated 3-Phenylbenzo[b][1,6]-naphthyridine (phbn) Ligand, S. K. Padhi, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 51, 5386-5392 (2012). 査読有り
- (3) Catalytic Four-Electron Oxidation of Water

via Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of Bis(ruthenium-bipyridine) Complex, T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, 18, 2374-2381 (2012).

査読有り

(4) Drastic Difference in the Photo-Driven Hydrogenation Reactions of Ruthenium Complexes Containing NAD Model Ligands, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Commun.*, 48, 1796-1798 (2012). 査読有り

(5) Photo- and electrochemical redox behavior of cyclometalated Ru(II) complexes having a 3-phenylbenzo[b][1,6]-naphthyridine ligand, P. S. Kumar; K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 50, 10718-10723 (2011). 査読有り

(6) Deprotonation/protonation of coordinated secondary thioamide units of pincer ruthenium complexes: Modulation of voltammetric and spectroscopic characterization of the pincer complexes, T. Teratani, T. Koizumi, T. Yamamoto, K. Tanaka, T. Kanbara, *Dalton Trans.*, 40, 1-8 (2011). 査読有り

(7) Substituents dependent capability of bis(ruthenium-dioxolene-terpyridine) complexes toward water oxidation, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Dalton Trans.*, 40, 2225-2233 (2011). 査読有り

(8) Photoinduced four- and six-electron reduction of mononuclear ruthenium having NAD^+ analogous ligands, T. Fukushima, T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Dalton Trans.*, 39, 11526-11534 (2010). 査読有り

(9) Photochemical stereospecific hydrogenation of a Ru complex with an NAD^+/NADH -type ligand, T. Fukushima, E. Fujita, J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 48, 11510-11512 (2009). 査読有り

(10) Characterization of redox states of $\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{Q})(\text{tpy})^{2+}$ (Q = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone, tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) and related species through experimental and theoretical studies, M.-K. Tsai, J. Rochford, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorg. Chem.*, 48, 4372-4383 (2009). 査読有り

(11) Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energy Intended to Construct a Sustainable Society, K. Tanaka, *The Chemical Record*, 9, 169-186 (2009). 査読有り

(12) Synthesis and electrochemical reduction of a ruthenium complex bearing an N,N-bis[(benzo-[g][1,5]-naphthyridin-2-yl)methyl]propane-2-amine ligand as an NAD^+/NADH -type redox site, M. Kimura, K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 9768-9771 (2008). 査読有り

(13) Water Oxidation by a ruthenium complex with

noninnocent quinone ligands: Possible formation of an O-O bond at a low oxidation state of the metal, J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, *Inorg. Chem.*, 47, 1787-1802 (2008). 査読有り

(14) Mechanism of hydride donor generation using a Ru(II) complex containing an NAD⁺ model ligand: Pulse and steady-state radiolysis studies, D. E. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, T. Fukushima, K. Tanaka, E. Fujita, *Inorg. Chem.*, 47, 3958-3968 (2008). 査読有り

[学会発表] (計 64 件)

(1) K. Tanaka, “Photo-induced Multi-electron Transfer and Water Oxidation Aimed to Build a Sustainable Society”, France-Japan Coordination Chemistry Symposium, Rennes University (France), June 29, 2011. (招待講演)

(2) K. Tanaka “Four-electron Oxidation of Water Catalyzed by Dinuclear Ru Complexes” Inaugural (1st) International Conference on Molecular and Functional Catalysts, Singapore, July 12, 2010. (招待講演)

(3) K. Tanaka “Development of Metal Complexes Aimed at Storage and Conversion of Chemical Energy”, 240th Annual Meeting of American Chemical Society, Boston, Aug. 27, 2010. (招待講演)

(4) K. Tanaka “Electronic structures of dinuclear Ru-dioxolene complexes and reactivity toward four-electron oxidation of water,” 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences EuAsC₂S-11. Jordan, Oct. 8, 2010. (招待講演)

(5) K. Tanaka “Conversion between chemical and electrical energies aimed to construct sustainable society, Symposium of Coordination Chemistry, Taiwan University, May 30, 2009. (招待講演)

(6) K. Tanaka “Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energy Intended to Build a Sustainable Society,” Pre-symposium of 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Tokyo, July 3, 2009. (招待講演)

(7) K. Tanaka “Approach to Six-electron Redox Reactions between CO₂ and CH₃OH Intended to Build a Sustainable Society,” Japan-Canada Joint Symposium of Coordination Spheres, Banff, Canada, July 10, 2009. (招待講演)

(8) K. Tanaka “Multi-electron Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Homogeneous Catalyst,” The First Chemical Sciences and Society Symposium, Kloster Seon, Germany, July 24, 2009. (招待講演)

(9) K. Tanaka “Photochemical multi-electron redox reactions to build a sustainable society”, The 59th Annual Meeting of Coordination Chemistry, Nagasaki University, Sept. 26, 2009. (招待講演)

(10) K. Tanaka “Approach to Metal Catalyzed Conversion between Carbon Dioxide and Methanol through Six-electron Redox Reactions”, The 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Nagoya University, Oct. 9, 2009. (招待講演)

(11) K. Tanaka “Reduction of Carbon Dioxide and Oxidation of Methanol through Six-electron Redox Reactions Intended to Build a Sustainable Society” (招待講演) The 2nd Asian International Conference on Coordination Chemistry, Nanjing, Nov. 3, 2009. (招待講演)

(12) K. Tanaka “Reversible conversion between CO₂ and CH₃OH through six-electron redox reaction aimed to construct a sustainable society,” Singapore International Chemical Conference 6, Singapore, Dec. 17, 2009. (招待講演)

(13) K. Tanaka “Oxidation of Alcohols Aimed at Power Generation from Chemical Energy in Homogeneous Reactions”, 235rd ACS National Meeting, New Orleans, USA, April 9, 2008. (招待講演)

(14) K. Tanaka “Water Oxidation through Ru(II)-oxyl Radical Coupling,” 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Hokkaido University, October 22, 2008. (招待講演)

[その他]

ホームページ等

[http:// sakutai.ims.ac.jp/lab/tanaka-G/](http://sakutai.ims.ac.jp/lab/tanaka-G/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 晃二 (TANAKA KOJI)

分子科学研究所・生命錯体分子科学研究領域・教授

研究者番号：00029274