

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05536

研究課題名（和文）所望のヒドリド中間錯体構築を突破口とした水素化反応の環境負荷低減化

研究課題名（英文）An environmentally benign hydrogenation reaction through constructions of desired hydride intermediate complexes

研究代表者

大山 大 (Oyama, Dai)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：20292451

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：移動水素化反応を持続循環型へ転換するため、環境負荷の低い水素ドナーを水素源とするヒドリド（水素化物イオン）錯体について研究した。中心金属ルテニウムにヒドリドが直接結合した金属ヒドリド錯体や有機配位子上に構築される有機ヒドリド錯体に加え、これらのヒドリドが同一分子中に形成した金属・有機複合ヒドリド錯体の生成及び反応性に関する研究を実施した。同位体標識された水素ドナーを用いた実験や多様な錯体での実験結果を基に、各種ヒドリド錯体の形成プロセスや反応性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石資源に依存しない水素社会の実現に向け、水素に関する直接的・間接的な活用技術の開発が急務である。不飽和結合を含む様々な有機化合物に水素を導入する水素化反応は、最も基本的かつ重要な化学反応の一つである。危険性を伴う高圧水素ガスを使用しない水素化反応として注目されている移動水素化反応について、本研究で得られた新たな水素ドナーや反応プロセスに関する研究成果を応用することで、移動水素化反応が環境適合性の高い持続循環型へ転換できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：A series of hydrido complexes with hydride ion using environmentally benign hydrogen sources as hydrogen donor have been studied to convert transfer hydrogenation reactions to the sustainable system. In addition to the ruthenium hydrido and organic hydrido complexes, the formation and reactivities of metal/organic hybrid hydrido complexes were investigated in the identical molecular system. The formation process and reactivity of each hydrido complex was clarified based on the experimental results using isotope-labeled hydrogen donors and various complexes.

研究分野：無機化学

キーワード：金属錯体化学 合成化学 再生可能エネルギー 水素

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 資源の乏しい日本において、日本政府は水素社会の実現に向けた様々な取組み、例えば水素に関する直接的・間接的な利活用技術の研究開発等を促している。様々な工業製品や医薬品等の製造工程において、不飽和結合を含む原料物質に水素を導入する水素化反応は最も基本的かつ重要な変換反応の一つである。水素化は現在、高圧水素ガスを用いる直接的な水素化と、水素ガス以外の物質を水素源とする移動水素化に大別される。後者の移動水素化は、危険性の高い高圧水素ガスを使用しないため実験系を設計しやすい等の理由から、多様な化合物への適用を目指した反応系の開拓が進められている^[1]。しかしながら、いまだ持続循環型移動水素化の実現には至っていない。

(2) 申請者は、金属錯体の特性を活かし、これまでに有機物及び無機物単独では達成不可能な新奇化学反応を創出してきた。例えば、生体内で基質を水素化する補酵素 NAD(ニコチンアミド・アデニンジヌクレオチド)の水素移動反応を、遷移金属ルテニウム(Ru)錯体上で再現することに成功した^[2]。さらに、類似のルテニウム錯体上に結合様式が異なる3種類の水素化物イオン(ヒドリド)を高効率かつ選択的に形成させることにも成功した。

2. 研究の目的

本研究では、ルテニウム上に構築した3種類のヒドリド(金属ヒドリド、有機ヒドリド、及び金属・有機複合ヒドリド)を基盤とし、各ヒドリド錯体の生成機構、ヒドリド間の性質・反応性の比較、さらに水素化反応の適性を明らかにすることで、従来の移動水素化を環境適合性の高い持続循環型へと転換させる。この目的を達成するため、以下の研究を実施した。

(1) エタノール等、環境適合性の高い水素ドナーからルテニウム錯体への水素移動反応機構を解明し、所望のヒドリド錯体を得るための再生可能な水素ドナーを分類する。

(2) 3種類のヒドリド錯体を用いて、水素受容能が既知の物質(水素アクセプタ)へ水素移動反応を行い、それぞれのヒドリド種の水素供与能を序列化する。

(3) 上記により適切に分類された水素ドナーとルテニウム錯体を組合せ、基本的な不飽和有機化合物を基質として移動水素化を行い、生成物の検出・定量に基づき触媒性能を評価する。

3. 研究の方法

(1) 遷移金属ルテニウム上に構築される金属ヒドリド錯体について、水素ドナーとしてエタノールを用いたときのヒドリド生成条件を検討した。また、新たな水素ドナーの探索を行った。

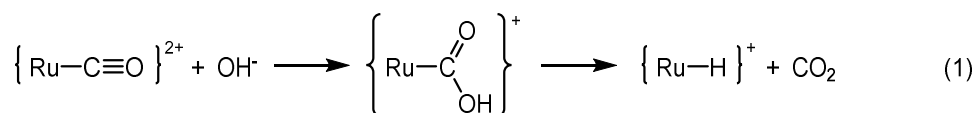
(2) ルテニウム錯体上に構築される有機ヒドリドについて、水素ドナーとして水素原子を含む弱塩基を用いて、ヒドリド生成条件を検討した。反応中間体の単離・同定実験に加え、同位体標識化合物を用いて実験を行い、ヒドリド源の特定を含む反応プロセスを検討した。

(3) 金属・有機複合ヒドリド錯体について、軸配位子によるヒドリド錯体の生成や反応性への影響を検討するため、電子的及び立体的な効果が異なる2種類のリン配位子(トリフェニルホスフィン;PPh₃及びトリシクロヘキシルホスフィン;PCy₃)を導入した複合ヒドリド錯体を合成し、反応性について検討した。

4. 研究成果

(1) エタノールを水素ドナーとする金属ヒドリド生成条件について検討した結果、加熱条件下でのみ反応が進行すること、エタノールの脱プロトン化により生成するエトキシイオンの形成が反応のトリガーとなっていることが分かった。また、類似の分子骨格を有するルテニウム錯体では同条件下でヒドリドが形成しなかったことから、エタノールを水素ドナーとする金属ヒドリドの形成には配位カルボニルの親電子性が特に重要であると結論づけた。

次に、エタノール以外の水素ドナーを探索するため、塩基性水溶液中でヒドリド生成反応を試みた。その結果、エタノールを用いたときと同様に金属ヒドリド錯体が生成した。これにより、水分子が水素ドナーとして機能することが明らかとなった。さらに、反応中間体の単離・同定実験に基づき反応プロセスを検討したところ、反応系中に存在する水酸化物イオンによる配位カルボニルへの求核攻撃がトリガーとなり、それに続いて熱的に不安定な中間体のベータ水素脱離反応を経由して、金属ヒドリドが生成することを明らかにした(式1)。以上の実験結果より、求核剤の塩基性強度がヒドリド形成に大きく関与していることから、溶媒と錯体間の酸塩基反応がヒドリド生成反応の駆動力となっていることが示唆される。



(2) 上記の研究で得られた成果を踏まえ、水素原子を含む弱塩基（ナトリウムメトキシド及びナトリウムエトキシド）を水素ドナーとして実験を行った。その結果、予想していた金属ヒドリドではなく、代わりに錯体中の有機配位子が水素化された有機ヒドリドが選択的に生成することが分かった。この反応について、反応中間体の単離・同定実験から反応プロセスを検討したところ、反応系中のメトキシまたはエトキシイオンによる配位カルボニルへの求核攻撃が起こり、対応するメトキシカルボニル（-CO(O)Me）またはエトキシカルボニル（-CO(O)Et）配位子の形成を確認した。

これら単離した中間錯体を用いて、さらに対応する塩基と反応させた。その結果、最終的に有機ヒドリド錯体に変換されることが分かった。さらに、この反応における水素源を特定するため、同位体標識された各溶媒（重メタノール、重エタノール、及び重アセトニトリル）を用いて実験したところ、生成物の質量分析結果から通常の質量/電荷比と一致したことから、溶媒であるアルコールは水素源となっていないことが確認された。以上の結果から、有機ヒドリド形成においては塩基として用いたアルコキシド化合物が求核剤及び還元剤として機能していることが示唆された。

(3) これまでの研究では、軸配位子として PPh₃ を用いてきた。中心金属周りの電子状態及び立体的なスペースの相違を考慮し、新たに PCy₃ を軸配位子としたルテニウム錯体を合成した。軸配位子の異なるルテニウム錯体から同様の反応を行ったところ、PPh₃ 錯体系と異なり、PCy₃ 系では金属ヒドリド錯体を經由して金属・有機複合ヒドリド錯体が生成することが確認された。

さらに、金属・有機複合ヒドリド錯体の反応性に与える軸配位子の影響を検討した。その結果、PPh₃ 系では溶液中（室温）で可視光に反応しなかったのに対し、対応する PCy₃ 系では有機ヒドリド部位から選択的にヒドリドイオンが脱離し、徐々に金属ヒドリド錯体に変換されることが分かった。この反応プロセスの解明には至らなかったが、ヒドリド供与能が錯体中の軸配位子に依存する可能性が示唆された。したがって、本研究で用いた錯体系の利用により移動水素化反応が持続循環型へ転換できるものと期待される。

< 引用文献 >

- [1] D. Wang, D. Astruc, "The Golden Age of Transfer Hydrogenation" *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.
- [2] D. Oyama, T. Hamada, N. Ukawa, R. Mochizuki, T. Takase, "Isolation and Structural Characterization of a Metallacyclic Compound by Selective Protection of a Single CO Ligand in a Ruthenium Complex" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1572-1574.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 8件）

1. 著者名 Iwasaki Chihiro, Hishinuma Ken, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 9
2. 論文標題 Crystallographic evidence for the stereoselective substitution of equatorial pyridyl ligands in ruthenium(III) complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Heliyon	6. 最初と最後の頁 e14876 ~ e14876
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.heliyon.2023.e14876	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 CHONAN Koki, TAKASE Tsugiko, OYAMA Dai	4. 巻 91
2. 論文標題 Manganese(I) Diimine(tricarbonyl) Complexes with a Redox-active Free Catechol Unit: Redox-induced Molecular Conversion of Catechol to Quinone by Electrochemical Redox Reactions on the Complex	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 112009 ~ 112009
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.23-67075	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 Oyama Dai, Kanno Takatoshi, Takase Tsugiko	4. 巻 50
2. 論文標題 Hydroquinone/quinone electro- and photochemical interconversion in isolable polypyridylruthenium(<sc>ii</sc>) complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7759 ~ 7767
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1dt00678a	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 Kanno Takatoshi, Takase Tsugiko, Oyama Dai	4. 巻 25
2. 論文標題 Effects of Chemically-Modified Polypyridyl Ligands on the Structural and Redox Properties of Tricarbonylmanganese(I) Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules25245921	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 -

[学会発表] 計32件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 岩崎千紘, 高瀬つぎ子, 菅原大地, 和田亨, 大山大
2. 発表標題 Synthesis of stable Ru(III)-aqua complexes and effect of supporting ligands on their reactivities
3. 学会等名 日本化学会東北支部80周年記念国際会議(国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩崎千紘, 高瀬つぎ子, 和田亨, 大山大
2. 発表標題 Ru(III) - アクア錯体のプロトン解離を鍵とするサイドオン型Ru(IV) - ペルオキシ錯体の形成
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田村千尋, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, 大山大
2. 発表標題 アンカー基を有する可視光応答型ルテニウム光増感剤の開発とチタニアへの吸着性能評価
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長南光紀, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 フリーのヒドロキノンまたはカテコール部位を含むマンガン(II)錯体上でのPCET反応
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森原麻斗, 伊藤敬哉, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 金属及び有機配位子の両方が水素化されたRu(II)錯体に及ぼす軸配位子の影響
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Chihiro Iwasaki, Ken Hishinuma, Tsugiko Takase, Dai Oyama
2. 発表標題 Evidence for Stereoselective Substitution of Pyridine Derivatives (PY) in mer-{RuIII(PY)3}3+ Units
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎千紘, 菱沼憲, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 分子内水素結合に基づくRu(III)アクア錯体の安定化
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 染野雄斗, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 弱塩基を用いたRu錯体中での有機ヒドリド形成: パラからオルト位への分子内ヒドリド移動反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小椋準也, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 支持配位子を駆使した単核/二核マンガ(Ⅰ)カルボニル錯体の選択的合成と反応性比較
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩崎千紘, 菱沼憲, 高瀬つぎ子, 菅原大地, 和田亨, 大山大
2. 発表標題 Ru(Ⅲ)アクア錯体を用いた種々の反応性に対する支持配位子の影響
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 染野雄斗, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 ルテニウム錯体上での配位カルボニルの塩基によるヒドリドへの変換
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 馬場大輔, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 補酵素NAD活性部位を有するルテニウム錯体上での有機ヒドリド生成反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長南光紀, 菅野貴敏, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 フリーのカテコール部位を導入したポリピリジルマンガ(Ⅰ)錯体の合成と諸性質の比較
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野貴敏, 高瀬つぎ子, 大山大
2. 発表標題 マンガ(Ⅰ)錯体上でのキノン及びカテコール部位の酸化還元に誘起された相互変換
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅野貴敏, 高瀬つぎ子, 藁谷朱里, 高貝慶隆, 大山大
2. 発表標題 マンガ(Ⅰ)錯体における酸化還元誘起の相互変換を利用した反応系の構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属錯体, 金属錯体の製造方法, 水の酸化触媒	発明者 大山大, 岩崎千紘, 菱沼憲	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-33958	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

福島大学教育研究業績管理システム
<https://search.adb.fukushima-u.ac.jp/Profiles/3/0000216/profile.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
研究協力者	高瀬 つぎ子 (Takase Tsugiko)		

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
---------	---------