

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750069

研究課題名（和文） 金属錯体による光駆動型二酸化炭素多電子還元システムの創出

研究課題名（英文） Creation of Photo-Driven CO₂ Multi-Reduction System by Using Metal Complexes

研究代表者

大津 英揮（OHTSU HIDEKI）

富山大学・大学院理工学研究部（理学）・准教授

研究者番号：80433697

研究成果の概要（和文）：本申請研究「金属錯体による光駆動型二酸化炭素多電子還元システムの創出」では、生体内における補酵素NAD（Nicotinamide Adenine Dinucleotide）の再生可能なヒドリドに着眼し、この機能を配位子内に組み込んだ錯体分子による二酸化炭素の光触媒的多電子還元反応の開発を行った。その結果、以下の研究成果を得た；（1）NADモデル配位子に置換基を導入することによる構造制御を達成し、光還元反応特性の制御にも成功した。（2）基質結合部位を有する新規金属錯体の合成・単離を行い、可視光照射により有機ヒドリドを複数貯蔵することができることを見いだした。（3）二酸化炭素還元反応の更なる高効率化を視野に入れた新規金属錯体の合成・単離やX線結晶構造解析に成功し、特異な錯体生成メカニズムに関しても知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：In this study entitled “Creation of Photo-Driven CO₂ Multi-Reduction System by Using Metal Complexes”, we have paid attention to renewable hydride in coenzyme NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) and developed photo-driven CO₂ multi-reduction system by utilizing coordination compounds having the NAD function. As a result, we have got the following results; (1) successful control over the structures of NAD model complexes has been accomplished by introducing a substituent group into the ligand, and we have also succeeded in control over the photo-driven hydrogenation reaction properties in these complexes, (2) we have successfully synthesized and isolated a new NAD model complex having a substrate binding site, and this complex can store multiple organic hydrides upon irradiation of visible light, (3) we have succeeded in the synthesis of a novel metal complex with a view to further high efficiency of CO₂ reduction and also gained insights into a unique formation mechanism of the complex.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

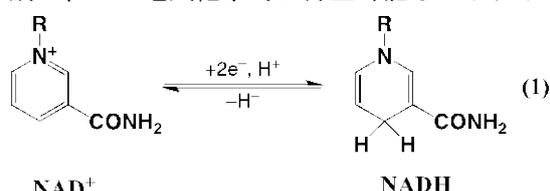
キーワード：金属錯体・二酸化炭素還元触媒・有機ヒドリド・光還元反応・多電子還元システム

1. 研究開始当初の背景

現代社会における再生過程のないエネルギー消費の増大が続いた結果、地球規模で深刻な資源・環境・エネルギー問題が起こって

いる。これらの問題を解決し、持続性有する社会へと変革するためには、唯一無二の持続可能な自然エネルギー源である太陽光を化学エネルギーとして貯蔵し、直接、電気エネ

ルギーへと変換する、次世代型化学・電気エネルギー変換システムの構築が必要不可欠である。現在のところ、太陽光エネルギーの化学エネルギー固定には、水素あるいはメタノール生産が最も合理的であり、それらを電極活物質とする燃料電池に衆望が集まっている。特に、メタノールに関しては、その安全性や貯蔵・輸送の点において水素よりも圧倒的に優位ではあるが、メタノールは、現状として石油から生産されており、また、温室効果ガスの一つである二酸化炭素を放出するため、根本的な資源・環境・エネルギー問題の解決に至らないのは明らかである。しかしながら、排出物である二酸化炭素を光エネルギーを用い、「再び」メタノールへと6電子還元するという、燃料再生過程を組み込んだ化学・電気エネルギー相互変換システムの構築ができれば、エネルギー自給型社会が実現可能となり、その波及効果は計り知れない。さらには、地球温暖化を緩和し、低炭素化社会に一刻も早く辿り着かなければならないという現状をふまえると、光エネルギーにより再生可能な二酸化炭素を多電子還元する触媒の開発こそが、始めに着手すべき課題であると考えられる。本申請者は、これまでに、生体内における補酵素NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) における NAD^+/NADH 型の再生可能なヒドリド生成能(式1)に着眼し、この電気化学的に再生可能なヒドリド



NAD^+ 源を配位子内に組み込んだ様々な金属錯体を合成し、光エネルギーを利用した二酸化炭素からメタノールへの高効率な触媒的二酸化炭素還元能の発現を志向してきた。最近、特筆すべき研究成果として、NADモデル配位子である、pbn (2-(pyridin-2-yl)benzo[b][1,5]naphthyridine) 配位子を複数個含むルテニウム単核錯体において、可視光照射による高効率なpbn配位子の光還元反応が進行(2電子還元体である、 pbnH_2 が生成)することを見だし、pbn配位子を二つ有する単核錯体の場合は4電子、三つのpbn配位子を有する単核錯体は6電子還元される、すなわち、光エネルギーを一錯体分子内に(ヒドリド源として)多電子貯蔵できることを初めて明らかにした(*Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11526. Selected as a *Dalton Transactions* Hot Article and a Front Cover Picture.)。本申請研究では、上記の研究成果を基盤とし、光エネルギーにより錯体内に貯蔵されたヒドリド源による二酸化炭素の光駆動型多電子還元反応を達成すべく、本申請研究を遂行する。

2. 研究の目的

本研究課題は、非定期的な自然エネルギーである太陽光エネルギーをそのまま使用するのではなく、エネルギー貯蔵物質として二酸化炭素を使用し、自然エネルギーを化学エネルギー(メタノールの生成)として貯蔵し、適宜、化学エネルギーから電気エネルギーを取り出す方法論、さらには、自然エネルギーを利用した化学エネルギー貯蔵(有機ヒドリドの生成)型二酸化炭素還元触媒の創生手法を確立することを目的としている。そこで、NADモデル錯体による高効率な二酸化炭素からメタノールへの光駆動型6電子還元反応の創成を志向し、(1)光還元反応の更なる高効率化を目指したNADモデル配位子の置換基効果の検討、(2)基質結合部位を有する新規金属錯体の合成とその光還元反応特性および二酸化炭素との反応性の検討、(3)更なる高効率化を目指した光駆動型二酸化炭素多電子還元反応の開発、を行った。

3. 研究の方法

本申請者は、これまでに、NADモデル配位子である、pbn (2-(pyridin-2-yl)benzo[b][1,5]naphthyridine) 配位子を複数個含有するルテニウム単核錯体において、可視光照射による高効率なpbn配位子の光還元反応が進行することを見だし、光エネルギーを一錯体分子内に(ヒドリド源として)多電子貯蔵できることを初めて明らかにしてきた。この研究成果を基盤とし、更に高効率なNADモデル配位子の光還元反応を達成するため、NADモデル配位子の置換基効果の検討を行う。具体的には、 NAD^+ モデル配位子におけるピリジン環とベンゾナフチリジン環とのねじれ構造に起因する π 共役系切断によるベンゾナフチリジン環の高電子密度化を考え、pbn配位子のピリジン環の3位にメチル基を導入した新規 $3\text{Me}_1\text{-pbn}$ (2-(3-methylpyridin-2-yl)benzo[b][1,5]naphthyridine) 配位子を設計・合成し、この配位子を有する金属錯体($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me}_1\text{-pbn})]^{2+}$ (bpy: 2,2'-bipyridine))の合成や構造解析、各種分光・光化学的性質や電気化学的特性の解明を行い、光還元反応の更なる高効率化を目指す。また、二酸化炭素をさらに多電子還元し、メタノールを生み出すための分子設計指針として、基質結合部位を錯体内に導入することを考え、光還元反応により生成するpbnや $3\text{Me}_1\text{-pbn}$ 配位子の2電子還元体(pbnH_2 や $3\text{Me}_1\text{-pbnH}_2$ 配位子)のヒドリド源となり得るベンゾナフチリジン環部位の8位の水素近傍に基質結合部位を有する新規金属錯体 $[\text{Ru}(\text{pbnH}_2 \text{ or } 3\text{Me}_1\text{-pbnH}_2)_2\text{L}_2]^{2+}$ ($\text{L} = \text{CO}_2, \text{CO}$)を合成し、その分光・光化学・電気化学的物性や二酸化炭素との反応性の検討を行い、ヒドリド能

の評価や、光によるヒドリド源の再生能力、反応中間体の同定など、詳細な反応機構の解明を目指す。さらには、二酸化炭素還元反応の高効率化をも視野に入れ、配位子内に光エネルギーにより再生可能な二つのヒドリド生成部位を持つbbnp配位子 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7112.) を有し、基質結合部位をも有するよう設計した新規ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bbnp})\text{L}_2\text{X}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{CO}$ 等、 $\text{X} = \text{CO}_2, \text{CO}$) を合成し、各種物性の検討とともに二酸化炭素の光駆動型6電子還元反応の開発に取り組む。

4. 研究成果

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ や $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me}_1\text{-pbn})]^{2+}$ を合成・単離し、各種物性の比較・検討を行った。これら両Ru錯体の単結晶X線構造解析の結果(図1)、Ru-N_{av}の結合距離(pbn錯体:

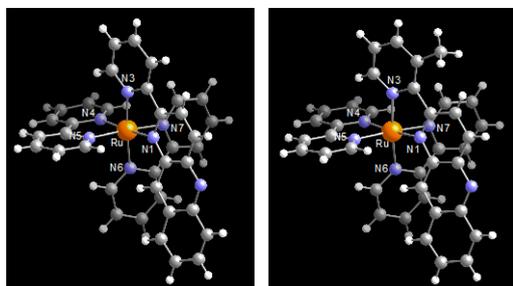


図1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ (左)、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me}_1\text{-pbn})]^{2+}$ (右)の結晶構造

2.068 Å, 3Me₁-pbn錯体: 2.068 Å) に関しては、両錯体において殆ど差異は見られなかった。しかしながら、pbn錯体におけるpbn配位子や3Me₁-pbn錯体における3Me₁-pbn配位子において、ピリジン部位とベンゾナフチリジン部位との二面角は、それぞれ、0.41°、7.07°であり、pbn配位子は、両部位がほぼ同一平面上にあるのに対し、3Me₁-pbn配位子は、ねじれている事が明らかとなった。これは、3Me₁-pbn配位子のピリジン環のメチル基が、ベンゾナフチリジン環の水素と立体的に干渉し、反発したためであると考えられる。このねじれ構造は、光還元反応に多大な効果を与えることが明らかとなった。すなわち、図2に示すように、犠牲還元試薬存在下、420 nm以降の可視光を照射することにより、pbn錯体の場合、2電子還元体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$ (pbnHH: 2-(pyridin-2-yl)-5,10-dihydrobenzo[b][1,5]naphthyridine) へと変化していくが、3Me₁-pbn錯体の場合、全く吸収スペクトルの変化は観測されず、光還元反応は全く進行しないことが判明した。この結果は、発光特性と大きな相関があり、光還元反応が進行するpbn錯体の方が3Me₁-pbn錯体よりも強く³MLCT発光する。これは、X線結晶構造解析によって明らかになった通り、

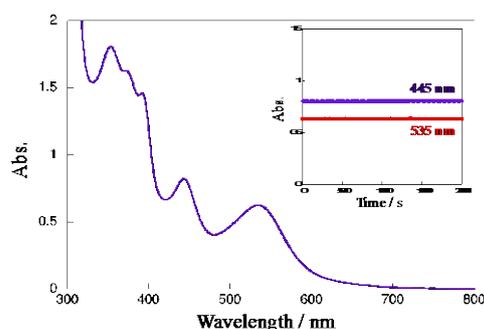
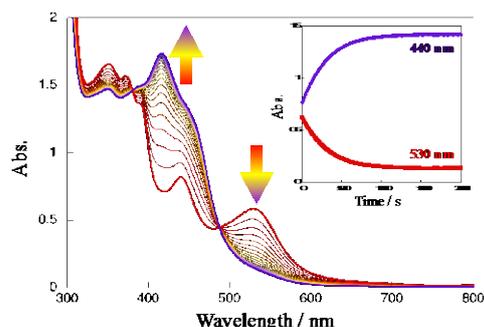


図2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ (上)、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me}_1\text{-pbn})]^{2+}$ (下)の光還元反応における吸収スペクトル変化

3Me₁-pbn錯体は、ねじれ構造を有しているため、その分、無輻射失活しやすく、発光強度がpbn錯体よりも弱くなったものと考えられる。

これまでの知見により、基質結合部位を有する新規ルテニウム錯体である $([\text{Ru}(\text{pbnHH})_2(\text{CO})_2]^{2+})$ は、CO配位子の炭素とジヒドロベンゾナフチリジン環部位の8位の水素との距離が、約2.40 Åと近接しており、CO配位子をヒドリド還元し、CHOやCH₂OH錯体へと変換可能であることが十分期待できる。そこで、 $[\text{Ru}(\text{pbnHH})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ の四電子酸化体である $[\text{Ru}(\text{pbn})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ の合成・単離を行い、光還元反応に対する評価を行った。その結果、 $[\text{Ru}(\text{pbnHH})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ とDDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone)との反応により、4電子酸化体である

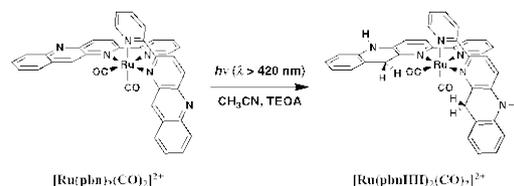


図3 $[\text{Ru}(\text{pbn})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ から $[\text{Ru}(\text{pbnHH})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ への光還元反応

$[\text{Ru}(\text{pbn})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ を合成・単離することに成功し、この $[\text{Ru}(\text{pbn})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ は、犠牲還元試薬存在下、可視光照射することにより、二つ

のpbn配位子が両方とも還元された4電子還元体である[Ru(pbnHH)₂(CO)₂]²⁺へと光多電子還元反応が進行することを見だし(図3)、本系においても有機ヒドリドとして光エネルギーを貯蔵でき得ることが明らかとなった。

二酸化炭素をメタノールに還元するためには、基質ヒドリド還元を二回繰り返すことが必要であるため、反応の効率性が乏しい事が懸念される。そこで、さらなる高効率化を目指し、二つのヒドリド生成部位がほぼ同時に還元を受け、二つのヒドリド源を一度に生成させることが可能である光・電気駆動型二酸化炭素多電子還元反応を開発するため、配位子内に光・電気エネルギーにより再生可能な二つのヒドリド生成部位を持つbbnp配位子 (bbnp = 2,6-bis(benzo[b]-1,5-naphthyridin-6-yl)-4-tert-butylpyridine) を有し、基質結合部位をも有するよう設計した新規ルテニウム錯体、[Ru(bbnp)L₂X]²⁺ (L = Cl⁻, CO等、X = CO₂, CO) を合成し、各種物性の検討を行った。[Ru(CO)₂Cl₂]とbbnpを2-methoxy-ethanol/H₂O溶液中、CO圧力下130℃で反応させると、bbnp配位子が4電子還元されたbbnpH₄配位子 (bbnpH₄ = 2,6-bis(5,10-dihydrobenzo[b][1,5]naphthyridin-6-yl)-4-tert-butylpyridine) を有する新規ルテニウム錯体 ([Ru(bbnpH₄)(CO)₂Cl]⁺) が得られることが判明し、そのX線結晶構造解析にも成功した(図4)。このように4電子還元された錯

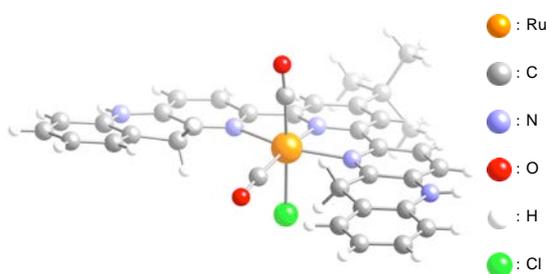


図4 [Ru(bbnpH₄)(CO)₂Cl]⁺の結晶構造

体が得られた理由として、水性ガスシフト反応が起きたためであると考えられる。水性ガスシフト反応は、CO + H₂O → CO₂ + H₂、であるが、プロトンから水素への還元反応に代わり、bbnp配位子の還元反応が進行し、[Ru(bbnpH₄)(CO)₂Cl]⁺が得られたものと考察できる。

以上のように、本研究は、二酸化炭素改質による化学・電気エネルギー相互変換システムを念頭に置き、光エネルギーを化学的に貯蔵した錯体分子による二酸化炭素の触媒的多電子還元反応の開発を推進したものであり、価値ある大きな研究成果を得ることができたものと自負している。今後、上記研究成果を基盤とし、さらに大きく飛躍・発展させるべく、研究に取り組み、基盤学術における

格段の波及効果は基より、資源・環境・エネルギー問題の抜本的解決にも多大な貢献をすべく勇往邁進する。

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3件)

- 1 Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, An Organic Hydride Transfer Reaction of a Ruthenium NAD Model Complex Leading to Carbon Dioxide Reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, **2012**, 9792-9795.、査読有
DOI: 10.1002/anie.201204348
- 2 Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, Drastic Difference in the Photo-Driven Hydrogenation Reactions of Ruthenium Complexes Containing NAD Model Ligands, *Chem. Commun.*, **2012**, 1796-1798.、査読有
DOI: 10.1039/c2cc15886h
- 3 Tohru Wada, Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, Catalytic Four-Electron Oxidation of Water by Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of a Bis(ruthenium-bipyridine) Complex, *Chem. Eur. J.*, **18**, **2012**, 2374-2381.、査読有
DOI: 10.1002/chem.201102236

[学会発表] (計9件)

- 1 大津英揮・田中晃二、再生可能なNAD⁺/NADH型有機ヒドリド供給能を有するルテニウム錯体が示す二酸化炭素還元挙動、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日、富山大学(富山)
- 2 Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, Photo-Induced Hydrogenation Reactions Utilizing Ruthenium NAD Model Complexes、40 International Conference on Coordination Chemistry、2012年9月10-13日、Valencia (Spain)
- 3 高橋勇雄・小玉大典・大津英揮・長谷川美貴、溶液中で構造を保持するジャイロ型ランタニド錯体の開発とその発光挙動、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、慶應義塾大学(神奈川)
- 4 大津英揮・田中晃二、NAD型機能を有するルテニウム錯体のヒドリド供給能、日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶應義塾大学(神奈川)
- 5 小林克彰・大津英揮・田中晃二、NAD⁺/NADHの機能を付加したフェナントロリン配位子を有するルテニウム錯体の合成と光化学反応、錯体化学会第61回討論会、2011年9月18日、岡山理科大学(岡山)
- 6 大津英揮・田中晃二、再生可能有機ヒドリドを有するルテニウム錯体の反応特性、錯

体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 18 日、岡山理科大学（岡山）

- 7 小玉大典・吉村 優・大津英揮・高橋勇雄・長谷川美貴、ジャイロ型テルビウム錯体の低温における発光特性、錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 17 日、岡山理科大学（岡山）
- 8 小玉大典・吉村 優・大津英揮・高橋勇雄・長谷川美貴、ジャイロ型テルビウム錯体の発光強度の温度依存性、第 23 回配位化合物の光化学討論会、2011 年 8 月 5 日、信州大学（長野）
- 9 Hideki Ohtsu, Koji Tanaka、Substantial Contribution of the Twisted Distortion of NAD Model Ligand for the Photo-Induced Hydrogenation Reaction、France-Japan Coordination Chemistry Symposium、2011 年 6 月 30 日、Rennes (France)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大津 英揮 (OHTSU HIDEKI)

富山大学・大学院理工学研究部（理学）・

准教授

研究者番号：80433697