

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410067

研究課題名(和文)再生型有機ヒドリド供給能を有する金属錯体を用いた二酸化炭素の多電子還元反応

研究課題名(英文)CO<sub>2</sub> Multi-Reduction Reaction by Using Metal Complexes Having Regenerative Hydride Donor Ability

研究代表者

大津 英揮 (Hideki, Ohtsu)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准教授

研究者番号：80433697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、生体内における補酵素NAD(Nicotinamide Adenine Dinucleotide)の再生可能なヒドリド能に着眼し、この機能を配位子内に組み込んだ新奇錯体分子の開発や二酸化炭素多電子還元反応への展開研究を行った。その結果、以下の研究成果を得た；(1)メチル基による構造特性に起因する二酸化炭素からギ酸への還元反応の加速効果を見いだした。(2)本反応のトリガー物質である塩基の塩基性度によって二酸化炭素還元反応速度を制御できることがわかった。(3)水性ガスシフト反応を利用した特異な錯体合成手法を見出した。

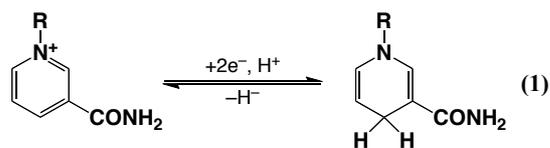
研究成果の概要(英文)： In this study, we have paid attention to the biological function of the NAD<sup>+</sup>/NADH redox couple playing a crucial role as a generator and/or a reservoir of hydride ion in coenzyme NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) and developed photo-driven CO<sub>2</sub> multi-reduction system by utilizing coordination compounds having the NAD function. As a result, we have got the following results; (1) we have found accelerating effect on the rate of CO<sub>2</sub> reduction caused by the difference in the structural properties of the NADH model complexes derived from the methyl substituent group, (2) we have succeeded in control over the CO<sub>2</sub> reduction rate by tuning of the basicity of the bases, (3) we have found novel synthetic method of NADH model complexes utilizing water-gas-shift-reaction condition.

研究分野：化学

キーワード：金属錯体 二酸化炭素多電子還元 有機ヒドリド 再生可能エネルギー 光還元反応

## 1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は、生体内における補酵素 NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) における  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  型のヒドリド生成能(式 1)



$\text{NAD}^+$  に着眼し、この再生可能なヒドリド源を配位子内に組み込んだ金属錯体を合成・開発することで、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多電子還元反応の開拓を行ってきた。これまでに、 $\text{NAD}^+$ モデル配位子である、pbn (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 (*Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11526. Selected as a *Dalton Transactions* Hot Article and a Front Cover Picture.)。さらには、 $\text{NADH}$  型 pbnHH 配位子を有するルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine) は、二酸化炭素雰囲気下、塩基として安息香酸イオンと相互作用することにより、二酸化炭素をギ酸イオンへとヒドリド還元する機能が発現することが明らかとなり、可視光を利用した光触媒的二酸化炭素還元にも成功している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9792.)。これらの特筆すべき研究成果を基盤とし、さらに高効率な二酸化炭素からギ酸イオンへの触媒的光還元反応を達成するとともに、二酸化炭素からギ酸への変換で満足することなく、メタノールへの変換を目指し、本申請研究を遂行した。

## 2. 研究の目的

本研究「再生型有機ヒドリド供給能を有する金属錯体を用いた二酸化炭素の多電子還元反応」に基づき、(1) 光エネルギーを利用した二酸化炭素の触媒的ヒドリド還元反応系の高効率化、(2) 基質結合部位を有する新規金属錯体の合成とその光・電気還元反応特性の解明および二酸化炭素還元中間物質との反応性の検討、(3) 複数のヒドリド源を組み込んだ新規二酸化炭素多電子還元錯体触媒の開発を行った。

## 3. 研究の方法

本反応系において、さらに高効率な二酸化炭素からギ酸イオンへの触媒的光還元反応を達成するためには、ヒドリドの還元力を高める、すなわち、ヒドリド供給部位であるジヒドロベンゾナフチリジン環の電子密度をあげる分子設計が求められる。そこで、ピリジン環とジヒドロベンゾナフチリジン環との

Twist 構造に起因する  $\pi$  共役系切断によるジヒドロベンゾナフチリジン環の高電子密度化を考え、pbnHH 配位子のピリジン環の 3 位にメチル基を導入した新奇  $\text{NADH}$  モデル配位子 3Me-pbnHH (3Me-pbnHH = 2-(3-methylpyridin-2-yl)-5,10-dihydrobenzo[*b*][1,5]naphthyridine) を合成し、この配位子を有するルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  の合成を行い、その結晶構造、各種分光学・光化学的性質や電気化学的特性、二酸化炭素へのヒドリド還元特性を検討することで触媒的光還元反応のさら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が挙げられる。そこで、pbnHH 配位子のヒドリド供給部位であるジヒドロ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ルテニウム錯体の合成・単離手法を確立し、その分光学・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複数のヒドリド生成部位を持ち得る  $\text{NAD}^+$ モデル配位子 bbnp (bbnp = 2,2'-(4-(*tert*-butyl)pyridine-2,6-diyl)bis(benzo[*b*][1,5]naphthyridine)) 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

pbnHH 配位子のピリジン環の 3 位にメチル基を導入した 3Me-pbnHH を有するルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  の合成・単離に成功しただけではなく、単結晶 X 線構造解析 (図 1) をも行うことができた。その結果、この  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  のピリジン環部位とジヒドロベンゾナフチリジン環部位との二面角は、 $-13.6(3)^\circ$  であることがわかった。メチル基のない pbnHH 配位子を有する  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$  の場合、両部位がほぼ同一平面上 ( $0.9(4)^\circ$ ) にあるのに対して、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  における 3Me-pbnHH

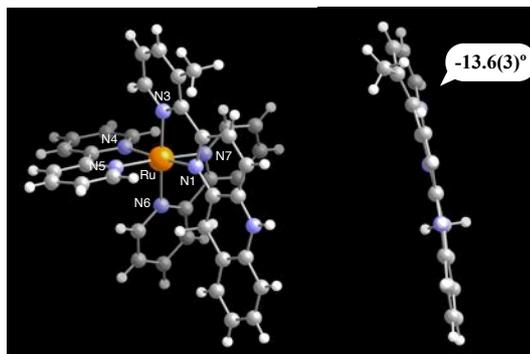


図 1 :  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  錯体の結晶構造

配位子が上述のようにねじれた原因としては、ピリジン環のメチル基とジヒドロベンゾナフチリジン環の水素との間で立体的な干渉・反発があるためであると考えられる。このような配位子構造の違いは、二酸化炭素の還元特性に多大な効果を与えることが明らかとなった。両錯体である  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  や  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$  は、二酸化炭素雰囲気下、アセトニトリル溶液中、塩基として安息香酸イオンを添加することにより、二酸化炭素をギ酸へとヒドリド還元するが、それらの二酸化炭素還元反応速度は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Me-pbnHH})]^{2+}$  ( $k_{\text{obs}} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) の方が  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$  ( $k_{\text{obs}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) よりも速く反応が進行することが判明した。

また、安息香酸イオンの  $\text{p}K_{\text{a}}$  値 (21.5) よりも高い塩基である酢酸イオン ( $\text{p}K_{\text{a}} = 23.5$ ) を用いた場合、二酸化炭素還元反応速度は約 10 倍速くなり、安息香酸イオンの  $\text{p}K_{\text{a}}$  値よりも

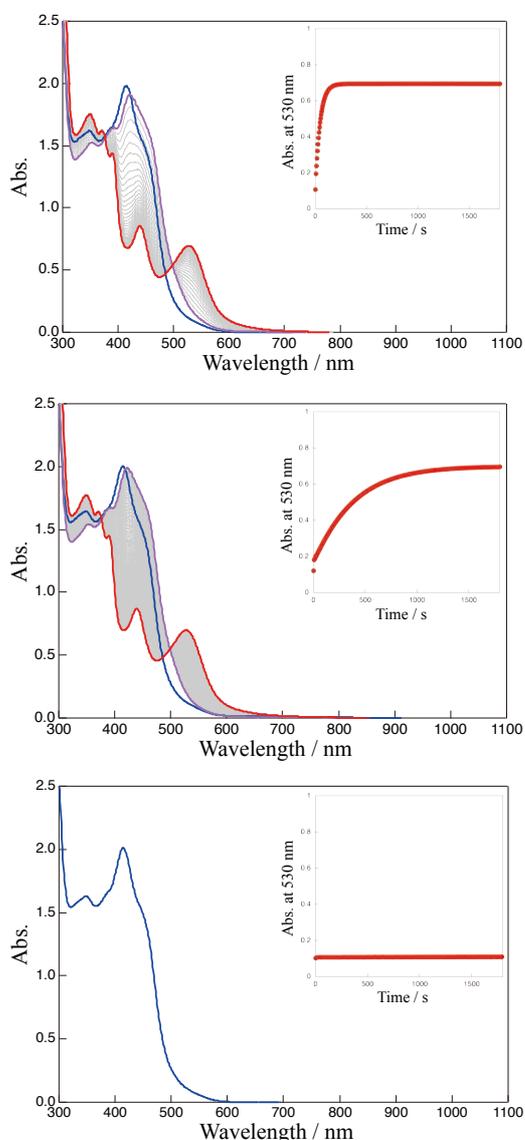


図 2: 酢酸イオン (上)、安息香酸イオン (中)、トリフルオロ酢酸イオン (下) 添加による  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnHH})]^{2+}$  を用いた二酸化炭素還元反応における吸収スペクトル変化

低い塩基であるトリフルオロ酢酸イオン ( $\text{p}K_{\text{a}} = 12.7$ ) を用いた場合、二酸化炭素還元反応は全く進行しないことがわかった (図 2)。このように、塩基の  $\text{p}K_{\text{a}}$  値の違いによっても二酸化炭素のヒドリド還元反応特性を制御できることを見出した。

二酸化炭素をさらに多電子還元する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が考えられる。そこで、pbnHH 配位子のヒドリド供給部位であるジヒドロベンゾナフチリジン環部位の 8 位の水素近傍に基質である二酸化炭素の 2 電子還元物質である一酸化炭素が配位したルテニウム錯体の合成・単離手法の検討を行った。その結果、水性ガスシフト反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) における水由来のプロトンから水素への還元反応に代わり pbn から pbnHH 配位子への還元反応が進行し、 $[\text{Ru}(\text{pbnHH})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  が生成することがわかった。これまでに、水性ガスシフト反応を触媒する分子性金属錯体の報告例は数多くあるが、水素発生する代わりに有機化合物を還元する反応の報告例は殆どなく、大変興味深い成果が得られた。また、このような水性ガスシフト反応環境下では、bbnp 配位子を用いた場合でも配位子還元反応は起こり、4 電子還元された  $[\text{Ru}(\text{bbnpH}_4)(\text{CO})_2\text{Cl}]^+$  が合成可能であることを見いだした。

以上、本研究は、光エネルギーをヒドリドとして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る。今後、さらに大きく飛躍・発展させるべく研究に取り組み、学術的に大きなインパクトを与えるに留まらず、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 6 件)

- (1) Katsuaki Kobayashi, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, Photochemical Properties and Reactivity of a Ru Compound Containing an NAD/NADH-Functionalized 1,10-Phenanthroline Ligand, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2076-2084., 査読有  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02390
- (2) Shuqiang Yin, Kenji Takai, Daishiro Minato, Kenji Sugimoto, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Yuji Matsuya, Construction of *cis*-Fused Hydrindane Skeleton with a Lactone Tether Utilizing Intramolecular Diels-alder Reaction, *Heterocycles* **2016** in press., 査読有  
DOI: 10.3987/COM-15-S(T)34
- (3) Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Koji Tanaka, Remarkable Accelerating and Decelerating Effects of the Bases on  $\text{CO}_2$  Reduction Using a Ruthenium NADH Model Complex, *J.*

- Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, *313*, 163-167.、査読有  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.05.011
- (4) Satoshi Iwashita, Yoshiaki Saito, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Synthesis, Structures, and Stability of Amido Gold(III) Complexes with 2,2':6',2''-Terpyridine, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15719-15722.、査読有  
DOI: 10.1039/c4dt02279c
- (5) Miki Hasegawa, Hideki Ohtsu, Daisuke Kodama, Takeshi Kasai, Shoya Sakurai, Ayumi Ishii, Kengo Suzuki, Luminescence Behaviour in Acetonitrile and in the Solid State of a Series of Lanthanide Complexes with a Single Helical Ligand, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1225-1234.、査読有  
DOI: 10.1039/c3nj00910f
- (6) Ryota Hashiguchi, Kazuya Otsubo, Hideki Ohtsu, Hiroshi Kitagawa, A Novel Triangular Macrocyclic Compound, [(tmeda)Pt(azpy)]<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub>•13H<sub>2</sub>O (tmeda: Tetramethylethylenediamine, azpy: 4,4'-Azopyridine), *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 374-376.、査読有  
DOI: 10.1246/cl.2013.374
- [学会発表] (計 29 件)
- (1) 手塚陽介・大津英揮・柘植清志、NAD モデル配位子を有する新規亜鉛錯体の合成と物性、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 (京都)、2016 年 3 月
- (2) 佐藤正樹・鈴木竜也・大津英揮・柘植清志、Synthesis and Luminescent Properties of Halobenzenethiolato Copper(I) Complexes with Pyridine and Phosphine Derivative Ligands、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 (京都)、2016 年 3 月
- (3) Kiyoshi Tsuge, Tatsuya Suzuki, Masaki Sato, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Synthesis of Luminescent Thiolato Copper(I) Complexes with Bis-Pyridyl Ligands、2015 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2015)、Honolulu (U.S.A.)、2015 年 12 月
- (4) Kiyoshi Tsuge, Satoshi Iwashita, Yoshiaki Saito, Tetsuya Yada, Hideki Ohtsu, Synthesis and Properties of Amido- and Imido-Gold(III) Complexes Having Polypyridyl Ligands、2015 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2015)、Honolulu (U.S.A.)、2015 年 12 月
- (5) Satoshi Sugimoto, Naozumi Ogawa, Shoma Yamashita, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Kiyoshi Tsuge, Luminescent Properties of Copper(I) Iodido Coordination Polymers Containing Two Bridging Amine Ligands、2015 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2015)、Honolulu (U.S.A.)、2015 年 12 月
- (6) Mikio Takaoka, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Koji Tanaka, Synthesis and Characterization of Copper(I) Complexes Having NAD Model Ligands、2015 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2015)、Honolulu (U.S.A.)、2015 年 12 月
- (7) 手塚陽介・大津英揮・柘植清志、三座型 NAD モデル配位子を有する亜鉛錯体の合成と性質、平成 27 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会、金沢大学 (金沢)、2015 年 11 月
- (8) 矢田哲也・岩下 聖・大津英揮・柘植清志、アニリド配位子を持つ金(III)ターピリジン錯体の合成と性質、錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学 (奈良)、2015 年 9 月
- (9) 日南達也・今村 嶺・大津英揮・柘植清志、カテコラト配位子を持つクロム(V)ニトリド錯体の合成と性質、錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学 (奈良)、2015 年 9 月
- (10) 高岡幹生・大津英揮・柘植清志・田中晃二、Zn-pbn 錯体を用いたアルコールの光酸化反応、錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学 (奈良)、2015 年 9 月
- (11) 杉本賢志・安原慎平・山下翔馬・大津英揮・野崎浩一・柘植清志、同形混晶化を利用した二種類の N-ヘテロ環架橋配位子を含むヨード銅 (I) 配位高分子の合成と発光性、第 27 回配位化合物の光化学討論会、佐渡インフォメーションセンター (あいぼーと佐渡) (新潟)、2015 年 8 月
- (12) 杉本賢志・小川直純・山下翔馬・大津英揮・野崎浩一・柘植清志、ヨード架橋複核銅 (I) ユニットとビス (ピリジル) 型架橋配位子からなる配位子混合型配位高分子の合成と発光性、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 (船橋)、2015 年 3 月
- (13) 大津英揮・高岡幹生・柘植清志・田中晃二、NAD モデル配位子含有亜鉛錯体によるアルコールの光酸化反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 (船橋)、2015 年 3 月
- (14) 高岡幹生・大津英揮・柘植清志・田中晃二、NAD モデル配位子を含む亜鉛錯体の合成と物性、日本化学会第 95 春季年会、日本大学 (船橋)、2015 年 3 月
- (15) Satoshi Sugimoto, Shoma Yamashita, Naozumi Ogawa, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Kiyoshi Tsuge, Synthesis and Luminescent Properties of Mixed-Ligand Halogenocopper(I) Coordination Polymers、Vietnam Malaysian International Chemical Congress, Hanoi (Vietnam)、2014 年 11 月
- (16) Kiyoshi Tsuge, Seiko Shibata, Masaaki Dosen, Shoma Yamashita, Satoshi Sugimoto, Hideki Ohtsu, Yoichi Sasaki, Noboru Kitamura, Masako Kato, Energy Migration in Luminescent Mixed-Metallic or Mixed-

- Ligand Copper(I) and Silver(I) Coordination Polymers, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis、淡路夢舞台国際会議場 (淡路)、2014 年 11 月
- (17) Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, An Organic Hydride Transfer Reaction Converting Carbon Dioxide into Formate by a Ruthenium NAD Model Complex, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis、淡路夢舞台国際会議場 (淡路)、2014 年 11 月
- (18) 高岡幹生・大津英揮・大浦嵩裕・柘植清志・田中晃二、NAD モデル配位子を有する亜鉛錯体の合成と性質、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学 (東京)、2014 年 9 月
- (19) 岩下 聖・大津英揮・柘植清志、電子求引性置換基を利用したアミド配位子を持つ金(III)ターピリジン錯体の合成、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学 (東京)、2014 年 9 月
- (20) 杉本賢志・山下翔馬・小川直純・大津英揮・柘植清志、混晶形成を利用した架橋配位子混合型ハロゲン銅(I)配位高分子の合成と発光性、第 26 回配位化合物の光化学討論会、首都大学東京 (東京)、2014 年 8 月
- (21) 鈴木竜也・石山高徳・大津英揮・柘植清志・野崎浩一、ビピリジンおよびビスピリジルエチレンを配位子とする芳香族チオラト銅(I)錯体の合成と発光性、第 26 回配位化合物の光化学討論会、首都大学東京 (東京)、2014 年 8 月
- (22) Yoshiaki Saito, Satoshi Iwashita, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Synthesis and Interconversion of Imido- and Amido-Gold(III) Dinuclear Complexes Having Bipyridine Ligands, 26th International Conference on Organometallic Chemistry、札幌 (北海道)、2014 年 7 月
- (23) 高岡幹生・大津英揮・柘植清志・田中晃二、NAD モデル配位子を有する銅錯体の合成と性質、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学 (名古屋)、2014 年 3 月
- (24) 西村美咲・水戸康文・大津英揮・柘植清志、ジイミンおよびジケトナト配位子を持つクロム(V)ニトリド錯体の合成、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学 (名古屋)、2014 年 3 月
- (25) 齊藤桂頭・岩下 聖・大津英揮・柘植清志、金(III)ビピリジン錯体上でのイミドアミド配位子変換反応に及ぼす置換基の影響、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学 (沖縄)、2013 年 11 月
- (26) 水戸康文・西村美咲・大津英揮・柘植清志、ジアミン系キレート配位子を持つジクロロニトリドクロム(V)錯体の合成と性質、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学 (沖縄)、2013 年 11 月
- (27) 大津英揮・大浦嵩裕・高岡幹生・柘植清志、田中晃二、NAD モデル錯体を用いた二酸化炭素還元反応における配位子の置換基効果、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学 (沖縄)、2013 年 11 月
- (28) 小川直純・前田佳苗・北村洋将・大津英揮・柘植清志、トリトリルホスフィンを配位子とする二核および四核ハロゲン架橋銀(I)錯体の合成と発光性、第 25 回配位化合物の光化学討論会、唐津ロイヤルホテル (佐賀)、2013 年 8 月
- (29) Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, Twisted Distortion Effect on Photo-Driven Hydrogenation Reactions of Ruthenium NAD Model Complexes, 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, Traverse City (USA)、2013 年 7 月

## 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