

「分子複合系の構築と機能」

平成12年度採択研究代表者

田中 晃二

(自然科学研究機構分子科学研究所 教授)

「化学エネルギー変換素子の構築」

1. 研究実施の概要

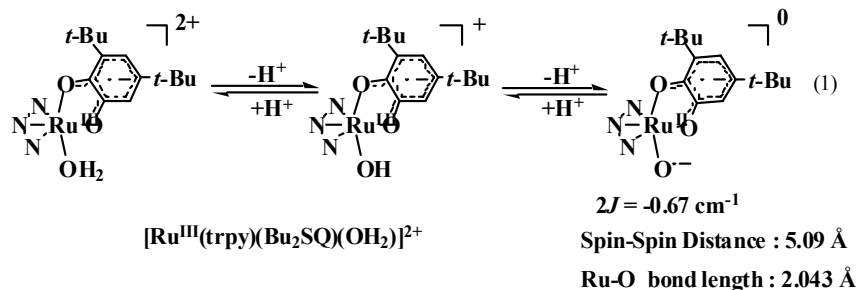
電気化学的二酸化炭素還元による有機物生成と、その逆反応である有機物の電気化学的酸化反応は電気エネルギーと化学（結合）エネルギーの相互変換である。蓄積が困難な電気エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵し、必要に応じて電気エネルギーに変換しうる反応系を構築することで、非定常的な自然エネルギーを定常的なエネルギー源として貯蔵・運搬することが可能となる。本研究は化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を起こしうる錯体触媒の開発を通してエネルギー自然エネルギーを定常的なエネルギーとして使用可能にすることを目的としている。

プロトン存在下で二酸化炭素が配位不飽和な還元型の金属錯体に炭素原子で求電子付加すると、二酸化炭素骨格の末端酸素の一つは容易に水として脱離し金属—カルボニル錯体が生成する。通常、金属—カルボニル錯体を電気化学的に還元すると、炭素—金属結合が還元的に切断され一酸化炭素を放出して、配位不飽和な還元型の金属錯体が再生される。したがって、電気エネルギーから化学エネルギーへの変換を目指した二酸化炭素還元反応では、二酸化炭素由来の金属—カルボニル結合を開裂させることなくカルボニル基の還元を行うことが必要であることから、金属—炭素間に架橋を形成させることで二酸化炭素を有機化合物に還元することを目指している。

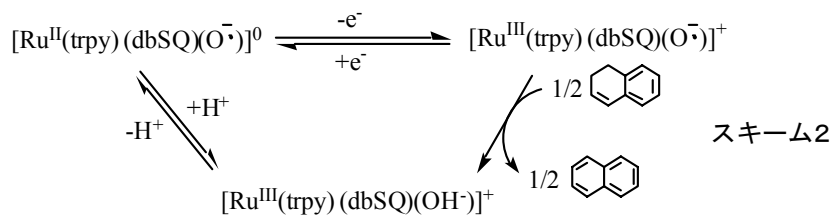
高原子価のオキソ金属錯体は各種の生体内酸化反応の活性中心として機能していることが知られている。しかしながら、化学的には酸素分子の還元的活性化による高原子価オキソ錯体の合成法は未だ確立されていない。以上のことから、我々は水分子の酸化的活性化によるオキソ金属錯体の合成とその反応性の検討を行っている。アクア金属錯体の酸化還元電位を適当な配位子を用いて調整すると、アクア配位子のプロトン解離平衡に金属錯体の酸化還元反応を共役させることが可能となる。その結果、溶液のプロトン濃度の調整でヒドロキシルラジカルあるいはオキシルラジカルを有する金属錯体が生成する。このようにして各種の単核および2核オキシルラジカル金属錯体を合成し、水分子の酸化的活性化に基づく有機化合物の酸化反応の検索を行う。これまでの研究により、極めて穏和な反応条件下で有機物の電気化学的酸化反応で触媒する反応系が見出されつつある。

2. 研究実施内容

ジブチルセミキノンを有する $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ のアクアプロトンは塩基存在下、容易に解離して (pK_a 5.5) ヒドロキシル錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{OH})]^+$ を与える。さらに強い塩基条件下ではヒドロキシプロトンの解離により生じるオキソダイアニオンから $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dnSQ})$ 骨格への分子内電子移動が起こり、 $\text{Ru}(\text{II})$ のオキシルラジカル錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{O}^\cdot)]^0$ が生成する (1式)。

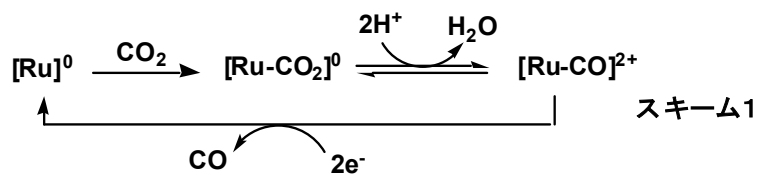


$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{O}^\cdot)]^0$ は末端金属—酸素単結合 (2.043Å) を持つ初めてのオキソ錯体である。低温では3重項ESRスペクトルが観測され ($2J = -0.67 \text{ cm}^{-1}$)、その波形解析からスピンスピン間距離は5.09Åと計算された。この値は結晶構造解析から推定されるセミキノンラジカルとオキシルラジカル間距離と一致した。アントラセン骨格をスペーサーとして二つのターピリジル基を持つ架橋配位子(L)を用いて、同様な手法で合成した2核のオキシルラジカル錯体 $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{dbSQ})(\text{O}^\cdot)]^0\}_2$ は水の4電子酸化反応に関しては高い活性を示した。一方、オキシルラジカル錯体による炭素—水素結合からの水素引き抜き反応は特定の有機化合物に対してのみ活性を示した (スキーム2)。しかしながら、

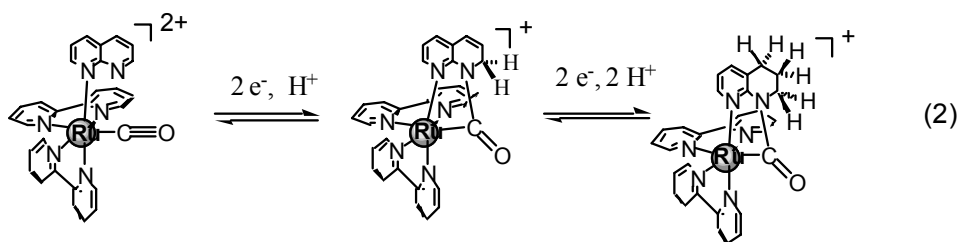


0V (vs. SCE) 近傍の酸化還元電位を有する金属錯体が触媒的に有機化合物から電子とプロトンを取り除く機能を有することは、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する目的にとっては極めて大きな意義を持つと考えられる。そこで我々はオキシルラジカル錯体の低い反応性を克服するために酸素活性サイト (1式) と基質活性サイトを適当な間隔で固定しうる架橋配位子の有する異核2核金属錯体による有機化合物の酸化反応の開発を行っている。

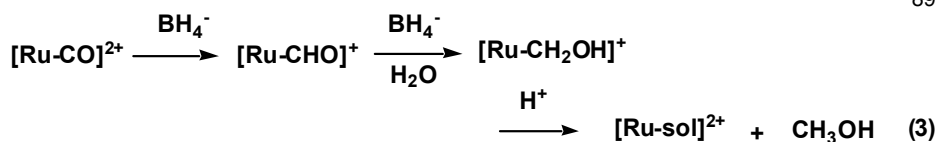
ポリピリジル $\text{Ru}(0)$ 錯体に求電子付加した CO_2 はプロトン存在下では容易に $\text{Ru}-\text{CO}$ に変換される。しかしながら、 CO_2 雰囲気下、 $\text{Ru}-\text{CO}$ 錯体を電気化学的に電気化学的に還元すると $\text{Ru}-\text{CO}$ 結合の還元的開裂 (CO 発生) が起こり、 $\text{Ru}(0)$ 、 $\text{Ru}-\text{CO}_2$ 錯体を經由して $\text{Ru}-\text{CO}$ 錯体を再生する (スキーム1)。したがって、電気エネルギーを二酸化炭素の



多電子還元反応を通して化学（結合）エネルギーとして蓄積するにはRu-CO錯体の還元的開裂の抑制によるカルボニル基の還元反応の開発が必要である。この観点から我々は $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy-}\kappa\text{N})(\text{CO})]^{2+}$ ($\text{napy}=1, 8\text{-ナフチリジン}$)の単座napyが1電子還元を受けるとフリーの窒素がカルボニル炭素に配位して5員環メタラサイクルを形成することに注目して、水存在下でメタラサイクル内のRu-CO結合の還元反応を試みた。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy})(\text{CO})]^{2+}$ の定電位還元反応を水中で行ったところ、単座napy配位子を利用したメタラサイクル環は、Ru-CO結合の還元的開裂（スキーム1）を完全に抑制したが、カルボニル基の水酸化反応（還元）は起こらず、napyの芳香環のみが順次還元されたRu-カルバモイル錯体が生成し、これらの錯体を酸化すると元のカルボニル錯体が再生した（2式）。一方、Ru-CO錯体は強いヒドリド供与体と反応し



て、量論反応（3式）でメタノールを生成することから、Ru-CO結合のカルボニル基に連続的にヒドリドを供与することが可能な配位子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を行なう。



3. 研究実施体制

分子研グループ

- ① 研究分担グループ長：田中晃二（分子科学研究所、教授）
- ② 研究項目：二酸化炭素の多電子還元反応、水分子の酸化的活性化による酸化反応
活性種の創造

福島大グループ

- ① 研究分担グループ長：大山大（福島大、助教授）

② 研究項目：二酸化炭素の多電子還元反応

大阪市大グループ

① 研究分担グループ長：杉本秀樹（大阪市大、講師）

② 研究項目：水分子の酸化的活性化による酸化反応活性種の創造

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Tetsuaki Fujihara, Rei Okamura, Tohru Wada, Koji Tanaka, *Dalton Trans.*, **2003**, 3221-3226.

Coordination ability of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: syntheses and redox behavior of Ru(II) complex with an *o*-quinoid moiety and of bridged Ru(II)-M(II) complexes (M = Pd, Pt)

- Tetsuaki Fujihara, Tohru Wada, Koji Tanaka, *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357, 1205-1212.

Syntheses and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes with 4,4'-Bipyrimidine and 4,4'-Bipyrimidinium Ligands

- Tetsuaki Fujihara, Tohru Wada, Koji Tanaka, *Dalton Trans.*, **2004**, 645-652.

Acid-base Equilibria of Various Oxidation States of Aqua-ruthenium Complexes with 1,10-Phenanthroline-5,6-dione in Aqueous Media.

- Take-aki Koizumi, Takashi Tomon, and Koji Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1969-1975.

Synthesis, Structures and Fluxional Behavior of Ruthenium(II) Complexes Bearing a Bidentate 1,8-Naphthyridine Ligand

- Take-aki Koizumi, Kanako Tsutsui, and Koji Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4528-4532.

Selective Formation of Inter- and Intra-molecular A-D-A pi-pi Stacking: Solid State Structures of Bis(pyridiniopropyl)benzenes

- Tohru Wada, Tetsuaki Fujihara, Mizuno Tomori, Dai Ooyama and Koji Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 741-749.

Strong Interaction between Carbonyl and Dioxolene Ligands Caused by Charge Distribution of Ruthenium Dioxolene Frameworks of Mono- and Dicarbonylruthenium Complexes

- Katsuaki Kobayashi, Hideki Ohtsu, Tohru Wada, Tatsuhisa Kato and Koji Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6729 - 6739.

Characterization of a Stable Ruthenium Complex with Oxyl Radical

- Hideki Sugimoto, Kazushi Siren, Hiroshi Tsukube, Koji Tanaka, *Eur. J. Inorg. Chem* **2003**, 2633 - 2638.

Mono-Dithiolene Molybdenum(IV) Complexes of cis-1,2-Dicyno-1,2-ethylenedithiolate (mnt^{2-}): New Models for Molybdenum Enzymes

- T. Koizumi, T. Tomon and K. Tanaka, *Organometallics*, **2003**, 22, 970 – 975.

Terpyridine-analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands: Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing Tridentate Pyridinium and Pyridinylidene Ligands

- Dai Ooyama, Takanori Kobayashi, Kazushi Shiren, Koji Tanaka *J. Organometallic Chem.*, **2003**, 665, 107-113

Regulation of electron donating ability to metal center: isolation and characterization of ruthenium carbonyl complexes with *N,N*- and/or *N,O*-donor polypyridyl ligands”

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：3件）