

「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

太陽光、風力等の自然エネルギーを用いた非定常的な電力供給では、その使用は極めて限定される。したがって、電気エネルギーを蓄積・運搬可能な他のエネルギー形態に変換させ、その後、電気エネルギーとして定常的に取り出す方法論の開発こそが、地球規模での資源・環境・エネルギー問題の軽減に極めて重要であると思われる。本研究では電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換を目指し、二酸化炭素の多電子還元反応による化学エネルギーの蓄積、有機物の電気化学的酸化反応による電気エネルギーの創生を可能にする反応系の開発を目指している。

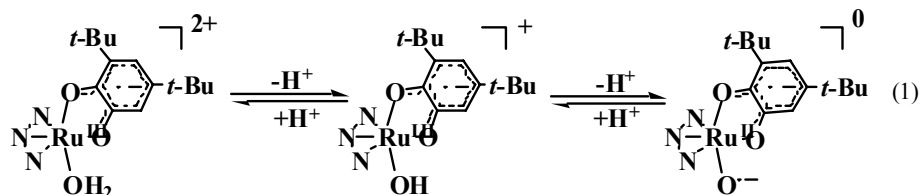
特定の低原子価金属錯体は水中でも二酸化炭素と反応して炭素原子が金属に配位した1:1付加体を生成し、中心金属の酸化と共役して、末端酸素は水に還元され金属—カルボニル錯体を与える。通常金属—カルボニル錯体ではLUMOは金属—炭素の反結合性軌道にあり、それらの錯体の光および電気化学的還元は一酸化炭素を放出を伴って配位不飽和な還元型の金属錯体を再生する。したがって、化学エネルギーの蓄積を目的とした二酸化炭素の多電子還元による有機物合成では、金属—カルボニル結合の開裂(還元的開裂)を抑制させて、カルボニル基の還元を行うことが必要である。本研究では金属—炭素間での架橋形成およびヒドリド還元を行うことで二酸化炭素の多電子還元を目指している。

分子状酸素由来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。我々は分子状酸素の還元的活性化によるオキソ金属錯体合成の難しさから、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。適当な配位子を用いてアクア金属錯体の酸化還元電位を調整すると、アクア配位子の酸—塩基平衡反応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させることが可能である。金属錯体上での水ならびにアミン類の活性化に基づくオキシルおよびアミノラジカルを活性種とする有機化合物の酸化反応の検索を行い、極めて穏和な反応条件で有機物の電気化学的酸化反応を触媒する反応系が見出されつつある。

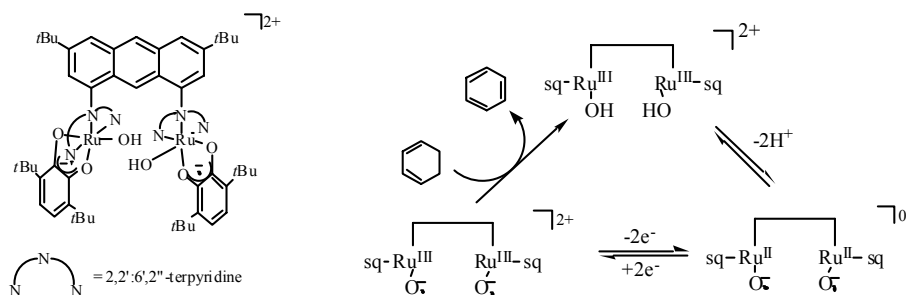
2. 研究実施内容

これまでジブチルセミキノンを持つアクア錯体、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 、ヒドロキ

シ錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{OH}^-)]^+$ およびオキシルラジカル錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{dbSQ})(\text{O}^\cdot)]^0$ 間の酸—塩基平衡の詳細な研究を行い、1式で生成するオキシルラジカル錯体は極めて特

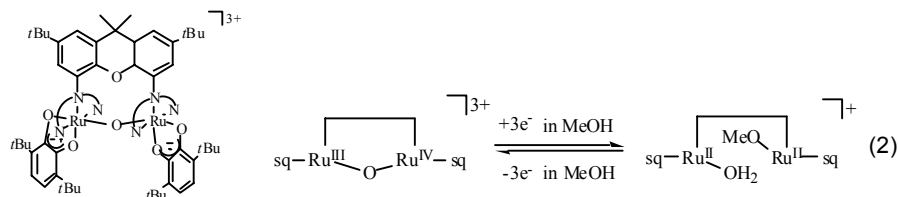


殊な電子構造を有していることを明らかにした。また、アントラセン骨格で架橋させた2核のオキシルラジカル錯体 $[(\text{sq})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{O}^\cdot)(\text{O}^\cdot)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{sq})]^0$ は優れた水の4電子酸化反応の触媒として機能することも明らかにした。酸素発生は二つの $[(\text{sq})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{O}^\cdot)(\text{O}^\cdot)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{sq})]^0$ 骨格が順次、 $[(\text{sq})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{O}^\cdot)(\text{O}^\cdot)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{sq})]^{2+}$ 、 $[(\text{q})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{O}^\cdot)(\text{O}^\cdot)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{q})]^{4+}$ に酸化され、二つのオキシルラジカルのカップリングが誘発されて酸素—酸素結合が生成し、水の4電子酸化が進行すると考えられる。また、 $[(\text{sq})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{O}^\cdot)(\text{O}^\cdot)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{sq})]^{2+}$ は環状ジエンから二つの水素原子を引き抜く能力を有することも明らかにしたが(スキーム1)、他の有機化合物の炭素—水素結合開裂に対しては、ほとんど触媒能を示さないのはアントラセン架橋では二つのオキシルラジカル間の距離が近すぎて、両者の相互作用のため水素引き抜き能が低下しているためだと思われる。

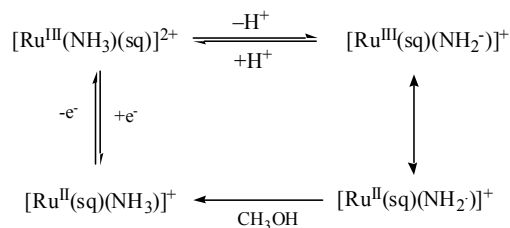


スキーム1 2核ジオキソレン錯体による水素引き抜き反応

一方、キサンテン骨格をスペーサーとする2核錯体ではアクア錯体は形成されず、酸素架橋を持つ混合原子価錯体 $[(\text{dbsQ})\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{dbSQ})]^{3+}$ が生成した。 $[(\text{dbsQ})\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{dbSQ})]^{3+}$ の特色はメタノール中、見かけ上3電子の可逆的な還元反応を受ける。メタノール中で $[(\text{dbsQ})\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{dbSQ})]^{3+}$ の3電子還元体を別途合成したところ溶媒分子の攻撃で $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 骨格が切断され、 $\text{Ru}-\text{OCH}_3$ と $\text{Ru}-\text{OH}$ 骨格を有する2核錯体が生成していることが明らかとなった(2式)。以上のことから、柔軟な架橋配位子を用いた2核錯体を酸化すると容易に $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 架橋が生成し、オキシルラジカルを反応活性種とする有機物の酸化反応には不向きであると結論された。



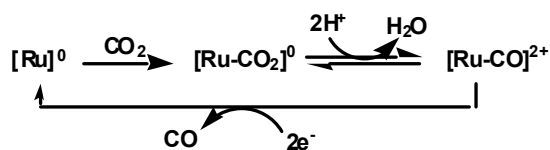
単核アクア錯体の誘導体である $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_3)]^{2+}$ のメタノール溶液に 1 当量の塩基を添加すると、アンモニア錯体の 1 電子還元反応が起こり $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_3)]^+$ が定量的に生成した。この結果は、塩基条件下 NH_3 配位子から一つのプロトンが解離して生成した $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_2^-)]^+$ の NH_2^- から Ru^{III} への分子内電子移動でアミノラジカル錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_2^\cdot)]^+$ が生成し、溶媒から水素原子を引き抜いて $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_3)]^+$ が形成すると考えられる (スキーム 2)。スキーム 2 の反応は電気化学的にも進行し、0.3V (vs Ag/AgCl) で塩基存在下、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_3)]^{2+}$ のメタノール溶液を定電位電解



スキーム 2 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{sq})(\text{NH}_3)]^{2+}$ による触媒的なメタノール酸化反応

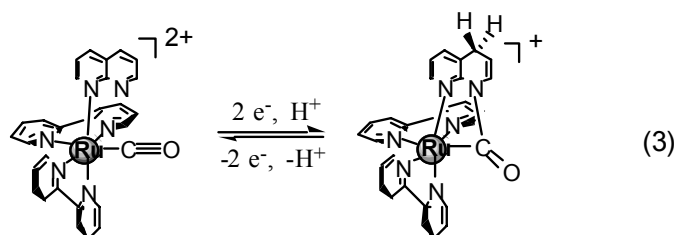
すると触媒的にメタノールの酸化反応が進行した。0V (vs. SCE) 近傍の酸化還元電位を有する金属錯体が有機化合物から触媒的に電子とプロトンを取り除く機能を有することは、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する目的にとっては極めて大きな意義を持つと考えられる。現在、まだターンオーバー数 80 程度で、その原因はアンモニア配位子がメトキシ基に置換されて触媒活性を失うことが判明していることから、Ru 金属上でのアンモニアとアルコールの置換反応を抑制し、より高効率のアルコール酸化反応への展開をめざしている。

二酸化炭素雰囲気下、ポリピリジル Ru-CO 錯体を電気化学的に還元すると Ru-CO 結合の開裂 (CO 発生) が起こり、Ru(0)、Ru-CO₂ 錯体を經由して Ru-CO 錯体を再生する (スキーム 3)。二酸化炭素の還元反応により電気エネルギーを化学エネルギーとして蓄積するには、



スキーム 3 錯体触媒による二酸化炭素の電気化学的還元反応

スキーム 3 の反応より 6 電子還元によるメタノール生成が好まれる。その実現のためには二酸化炭素由来の金属—カルボニル結合の電気化学的還元反応が必須と考えられ、そのモデル反応として $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy}-\kappa\text{N})(\text{CO})]^{2+}$ ($\text{napy}=1$ 、8-ナフチリジン) を選び、水中で -1.0V (vs. Ag/AgCl) で定電位還元を行った。水中でも napy のフリー窒素のカルボニル炭素への求核攻撃による 5 員環メタラサイクル形成が観測され $\text{Ru}-\text{CO}$ 結合の還元的開裂は全く認められなかった。しかしながら、カルボニル基は還元されず、 napy 環の 4 位が選択的に水素化された。この錯体を 0V での再酸化すると 2 電子酸化を受けて定量的に出発錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy}-\kappa\text{N})(\text{CO})]^{2+}$ を再生した (3 式)。



3 式の反応は napy 配位子の 4 位の炭素—水素結合生成と開裂が電気化学的に制御可能であることを示している。プロトン移動が関与した 2 電子の酸化還元反応による触媒的なヒドリド (H^-) 形成と放出が可能であるとの観点から、我々は生体系で電子伝達を担っている補酵素 NADH 型の反応への展開を目指して、新規ポリピリジルルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{trpy})(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ ($\text{pbn} = 2-(2\text{-pyridyl})\text{-benz}[b]-1,5\text{-naphthyridine}$, $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$) (図 1) を合成した。水—アセトン中で $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{trpy})(\text{solvent})]^{2+}$ を -0.90V (vs. Ag/AgCl) で定電位還元するとアセトンは触媒的にイソプロパノールに還元された (スキーム 4)。スキーム 4 は NADH 型の還元反応として触媒的に進行した最初の反応例である。

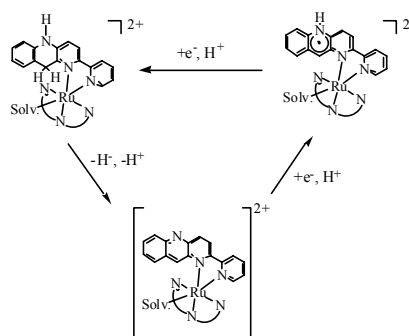
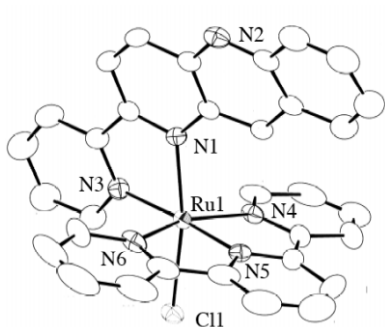


図 1 $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{trpy})(\text{Cl})]^+$ の結晶解析

スキーム 4 $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{trpy})(\text{solvent})]^+$ によるケトンの還元反応

一方、 $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{trpy})(\text{CO})]^{2+}$ を触媒とする電気化学的二酸化炭素還元反応では、 -0.90V 近傍で pbn 配位子の水素化が起こり、スキーム 4 によるヒドリド形成が優先的に起こ

り、二酸化炭素との反応で選択的にギ酸が生成した。

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：化学エネルギー変換と二酸化炭素還元

福島大グループ

① 研究分担グループ長：大山 大（福島大学共生システム理工学類助教授）

② 研究項目：二酸化炭素還元反応の開発

大阪市大グループ

① 研究分担グループ長：杉本 秀樹（大阪市立大学大学院理学研究科講師）

② 研究項目：化学エネルギー変換

山形大グループ

① 研究分担グループ長：栗原 正人（山形大学理学部助教授）

② 研究項目：化学エネルギー変換

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

- Koizumi, Take-aki; Tanaka, Koji. **Synthesis, chemical- and electrochemical properties of ruthenium(II) complexes bearing 2,6-bis(2-naphthyridyl) pyridine.** *Inorganica Chimica Acta* (2005), 358(6), 1999-2004.
- Koizumi, Take-aki; Tomon, Takashi; Tanaka, Koji. **Synthesis and Electrochemical Properties of Bis(bipyridine)ruthenium(II) Complexes Bearing Pyridinyl- and Pyridinylidene Ligands Induced by Cyclometalation of *N*⁺-methylated Bipyridinium Analogs.** *Journal of Organometallic Chemistry* (2005), 690(5), 1258-1264.
- Tomon, Takashi; Koizumi, Take-aki; Tanaka, Koji. **Stabilization and Destabilization of Ru-CO Bond Resulted from 2,2'-Bipyridine-6-onato (bpy-0) Ligand Localized Redox Reaction of [Ru(trpy)(bpy-0)(CO)](PF₆).** *European Journal of Inorganic Chemistry* (2005), (2), 285-293.
- Koizumi, Take-aki; Tanaka, Koji. **Synthesis and crystal structures of mono- and dinuclear silver(I) complexes bearing 1,8-naphthyridine ligand.** *Inorganica Chimica Acta* (2004), 357(12), 3666-3672
- Okamura, Rei; Wada, Tohru; Aikawa, Katsuji; Nagata, Toshi; Tanaka, Koji. **A Platinum-Ruthenium Dinuclear Complex Bridged by Bis(terpyridyl)xanthene.** *Inorganic Chemistry* (2004), 43(22), 7210-7217.
- Hino, Takami; Wada, Tohru; Fujihara, Tetsuaki; Tanaka, Koji. **Redox Behavior**

of New Ru-Dioxolene-Ammine Complexes and Catalytic Activity toward Electrochemical Oxidation of Alcohol under Mild Conditions. *Chemistry Letters* (2004), 33(12), 1596-1597.

- Wada, Tohru; Fujihara, Tetsuaki; Tomori, Mizuno; Ooyama, Dai; Tanaka, Koji. Strong interaction between carbonyl and dioxolene ligands caused by charge distribution of ruthenium-dioxolene frameworks of mono- and dicarbonylruthenium complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2004), 77(4), 741-749.
- Ohtsu, Hideki; Tanaka, Koji. Equilibrium of Low- and High-Spin States of Ni(II) Complexes Controlled by the Donor Ability of the Bidentate Ligands. *Inorganic Chemistry* (2004), 43(9), 3024-3030.
- Fujihara, Tetsuaki; Wada, Tohru; Tanaka, Koji. Syntheses and electrochemical properties of ruthenium(II) complexes with 4,4'-bipyrimidine and 4,4'-bipyrimidinium ligands. *Inorganica Chimica Acta* (2004), 357(4), 1205-1212.
- Fujihara, Tetsuaki; Wada, Tohru; Tanaka, Koji. Acid-base equilibria of various oxidation states of aqua-ruthenium complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione in aqueous media. *Dalton Transactions* (2004), (4), 645-652.
- Ohtsu, Hideki; Tanaka, Koji. Chemical Control of Valence Tautomerism of Nickel(ii) Semiquinone and Nickel(iii) Catecholate States *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), (43), 6301-6303.
- Hideki, Sugimoto, Hiroshi, Tsukube, Koji, Tanaka. Immobilization of a High-Valent Rhenium Complex on an Indium-Doped Tin-Oxide Electrode: Enhanced Catalytic Activity of a *trans*-Dioxorhenium(V) Complex in Electrochemical Oxidation of Alcohols. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4550-4553.
- Hideki, Sugimoto, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Koji, Tanaka, Unprecedented Sequential Deprotonation of Ruthenium-Aqua Framework Affording Ruthenium-Oxo-Dithiolene Complex. *Chem. Lett.* (2004) 1082-1083.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：4件）