

「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

(岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所)

「化学エネルギー変換素子の開発」

1. 研究実施の概要

電気化学的二氧化碳還元による有機物生成ならびに、その逆反応である電気化学的有機物の酸化反応は、電気エネルギーと化学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、必要に応じて化学エネルギーを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は電気エネルギーを経由して化学エネルギーとして貯蔵・運搬が可能となる。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、非定常的な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。

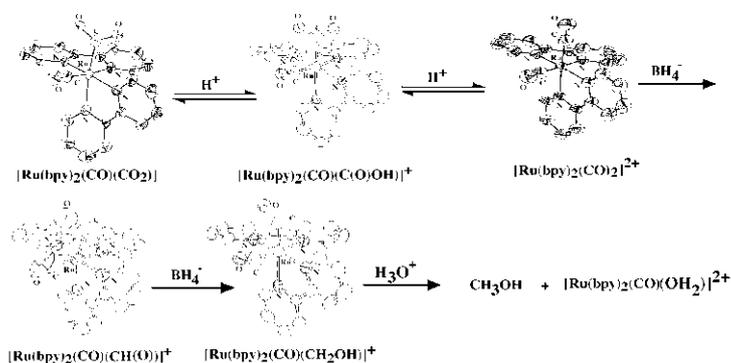
特定の金属錯体に炭素原子で結合した二酸化炭素は水系では相当するカルボニル-金属錯体と平衡系で存在する。二酸化炭素雰囲気下、後者の錯体を電気化学的に還元すると炭素-金属結合の還元的切断により一酸化炭素を放出するとともに、二酸化炭素付加体が再生する。一方、化学的には還元剤を使用するとカルボニル配位子は有機物に還元可能であることから、二酸化炭素由来の金属-CO結合の還元的開裂を抑制させるために、金属-炭素間に架橋を形成させることでカルボニル基の還元を行い触媒的な有機化合物合成を目指している。

酸素分子由来の高原子価のオキソ金属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が、酸化還元電位を調整した金属錯体に配位した水分子からのプロトン解離と金属錯体の酸化還元を供役させることが可能である。その結果、溶液のプロトン濃度の制御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。オキシルラジカル錯体の単離を含めて有機化合物の酸化反応に活性を示すオキシルラジカル錯体の検索を行っている。また、単核を含めてオキシルラジカルを有する種々の2核、異核金属錯体の合成を行い、有機物の電気化学的酸化反応で活性を示す錯体が見出されつつある。

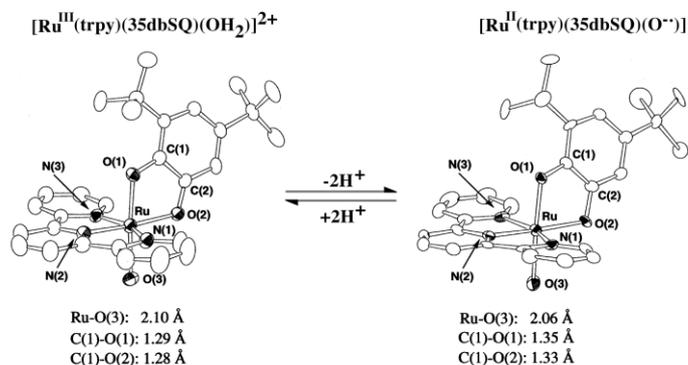
2. 研究実施内容

ジピリジルRu-CO錯体を触媒とする二酸化炭素の電気化学的還元では、i) Ru-CO結合の還元的切断によるCO発生、ii) 配位的不飽和なRuへのCO₂付加、iii) Ru-CO₂へのプロトン

付加によるRu-C(O)OH生成, iv) Ru-C(O)OHの脱水によるRu-COの再生で反応が進行する。一方、同一のRu-CO錯体は還元剤により化学量論反応ではあるがRu-CHO, Ru-CH₂OHに還元され、Ru-CH₂OHは加水分解でメタノールを与える。これらの事実は二酸化炭素由来のRu-CO結合を開裂させることなくカルボニル基を電気化学的還元することで二酸化炭素は1段階の反応でアルコール等の有機化合物に還元しうることを示している。以上のことから、i) Ru-CO結合の金属-炭素間に架橋が可能な配位子を用いたRu-CO結合の保護下での二酸化炭素還元、ii) 電気化学的に還元剤を再生させる金属錯体共存下での二酸化炭素還元によるメタノール生成を目指している。



アクアRu(III)セミキノン錯体のアクア配位子の酸-塩基平衡で生じる負電荷でRu(III)セミキノン骨格は1電子還元されてオキシルラジカルを有するRu(II)セミキノン錯体が生成する。これまでの研究でセミキノンとオキソ基にそれぞれ不対スピンを有する3重項錯体の[Ru^{II}(trpy)(dbSQ)(O^{•-})]の単離と構造決定を行った。オキシルラジカル錯体[Ru^{II}(trpy)(dbSQ)(O^{•-})]の1電子酸化体は、炭素-水素結合開裂を触媒しうるが、その酸化能力は未だ不十分である。以上のことから各種のジオキソレン配位子を有する単核、2核、および異核のオキソラジカル錯体の合成を行い有機化合物の電気化学的酸化反応の構築を目指している。



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（原著論文）発表

- T. Koizumi, T. Tomon and K. Tanaka, “Terpyridine-analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands: Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing Tridentate Pyridinium and Pyridinylidene Ligands”, *Organometallics*, 2003, **22**, 970 - 975.
- Dai Ooyama, Takanori Kobayashi, Kazushi Shiren, Koji Tanaka, “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” *Journal of Organometallic Chemistry*, **665**, 107-113, 2003.
- K. Shiren and K. Tanaka, “Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxo-Chromium Complexes”, *Inorg. Chem.* **41**, 5912 (2002).
- K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada and K. Tanaka, “Ruthenium Poxyl Radical Complex Containing o-Quinone Ligand Detected by ESR Measurements of Spin Trapping Technique”, *Chem. Lett.*, 23-24 (2002).
- K. Tanaka and D. Ooyama, “Multi-electron reduction of CO₂ via Ru-CO₂, -C(O)OH, -CO, -CHO and -CH₂OH species”, *Coordination Chemistry Reviews*, **226**, 211 - 218 (2002).
- T. Nagata and K. Tanaka, “Synthesis of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 2469 (2002).
- Hideki Sugimoto, Hiroaki Wada, Yasuo Wakatsuki, Tohru Wada and Koji Tanaka, “Novel Diruthenium Disulfinate Complex Formed through Oxygen Capture on Deprotonated Form of Ruthenium-Aqua-Dithiolene: Four Oxygens from O₂ and Four

Oxygens from H₂O.” *Chem. Lett.*, 2002, 634 - 635.