

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
富山大学 大学院理工学研究部（理学）	准教授	大津 英揮

研究テーマ

光エネルギーにより再生可能な有機ヒドリドの自在制御に基づく二酸化炭素還元反応の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

二酸化炭素 (CO₂) が主因の1つと考えられている地球温暖化や化石燃料の枯渇などの資源・環境・エネルギー問題を背景に、事実上無尽蔵のエネルギー源である太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換できる技術開発が切望されている。本研究代表者は、これまでに、生体内に存在している補酵素NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) におけるNAD⁺/NADH型の再生可能な有機ヒドリド生成能に着眼し、光エネルギーによって再生可能なヒドリド源を配位子内に組み込んだ様々な金属錯体によるCO₂再資源化反応の開発に取り組んできた。近年、特筆すべき研究成果として、光エネルギーを有機ヒドリドとして貯蔵したNADH型Ru錯体が、塩基存在下、CO₂をギ酸 (HCO₂H) へとヒドリド還元する能力を持つ世界初の錯体分子であることを明らかにし、種々の物理化学的・速度論的手法を駆使することによる詳細な反応メカニズムの解明にも世界に先駆けて成功している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9792.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, *313*, 163.)。このような研究成果を基盤とし、本研究では、NADモデル配位子のπ共役系に着目した新設計のNAD⁺モデル配位子pnを持つ新規Ru錯体 ([Ru(bpy)₂(pn)]²⁺) を合成し、その物性や光エネルギーを利用した有機ヒドリド貯蔵反応 (NAD⁺型錯体からNADH型錯体への光変換反応) およびNADH型Ru錯体のCO₂へのヒドリド還元反応特性・反応メカニズムを解明・制御することを目的としている。

2. 研究成果および考察

新規 NAD⁺ モデル配位子 pn (pn = 6-methyl-2-(2-pyridyl)-1,5-naphthyridine) に関しては、2-chloro-6-methyl-1,5-naphthyridineと2-(tributylstannyl)pyridineとのMigita-Kosugi-Stille coupling反応により合成した。また、新規NAD⁺型Ru錯体 ([Ru(bpy)₂(pn)]²⁺) は、[Ru(bpy)₂Cl₂]・2H₂O (bpy = 2,2'-bipyridine) とpn配位子を1:1で反応させることで合成することができた。[Ru(bpy)₂(pn)]²⁺の単結晶を得る事に成功し、X線構造解析 (図1) を行ったところ、Ruに1つのpnと2つのbpyが配位した6配位八面型構造をとっていることが判明した。分光学的性質を検討するため、アセトニトリル溶液中における紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、480 nm付近にRuからpnへのMLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 由来と帰属できる吸収帯を示すことがわかった。また、発光スペクトル測定 (λ_{ex} = 480 nm) を行ったところ、685 nm付近に³MLCT由来と考えられる発光帯を示すことがわかり、その発光量子収率は0.37%、寿命は368 nsであることが分かった。電気化学的性質を検討するためにアセトニトリル溶液中におけるCyclic Voltammetry測定を行った。その結果、Ru^{II}/Ru^{III}, pn/pn⁺, (bpy)₂/(bpy, bpy⁺), (bpy, bpy⁺)/(bpy⁺)₂に由来すると考えられる可逆な酸化還元波がそれぞれ1.38, -1.00, -1.44, -1.67 V (vs. Ag/AgCl) に観測された。以上これらの分光化学的性質や電気化学的性質から、[Ru(bpy)₂(pn)]²⁺の励起状態の還元電位は、0.84 V (vs. Ag/AgCl) であると見積もることがで

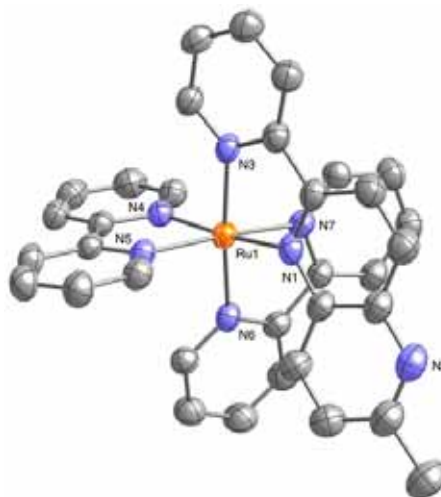


図1 : [Ru(bpy)₂(pn)]²⁺の結晶構造

きた。既報 (*Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1796.) のNAD⁺型からNADH型への光変換反応 (光有機ヒドリド貯蔵反応) が進行するRu錯体 ([Ru(bpy)₂(pbn)]²⁺) の励起状態の還元電位は0.89 V (vs. SCE)であることから、[Ru(bpy)₂(pn)]²⁺においても既報と同様の反応条件のもとNAD⁺/NADH型光変換反応が進行することが十分期待できる。そこで、犠牲還元試薬としてTEA (TEA = triethylamine) を含む[Ru(bpy)₂(pn)]²⁺の混合溶液 (CH₃CN/TEA/H₂O (98/1/1, v/v)) に420 nm以降の光を照射し、紫外可視吸収スペクトルにより光反応の追跡を行った。その結果、図2に示すように2段階の吸収スペクトル変化が観測され、0 ~ 50 sの間においては420 nmや450 nmに等吸収点を持ちながら480 nmと1000 nm付近の吸収帯が増大し、50 s以降は、これら480 nmや1000 nm付近の吸収帯が減少しながら、470 nmに等吸収点を持って420 nm付近の吸収帯が増大するという結果が得られた。この光反応終了後の錯体生成物をESI-MSや¹H-NMR測定により同定することに成功し、NAD⁺モデルpn配位子が2プロトン2電子還元を受けたNADHモデルpnHH配位子を有するNADH型Ru錯体 ([Ru(bpy)₂(pnHH)]²⁺) であることが明らかとなった。

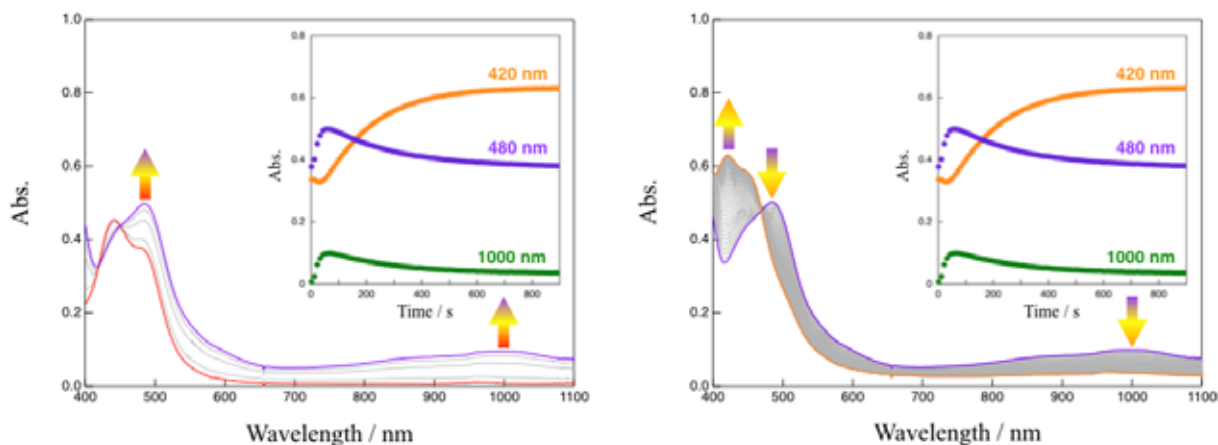


図2 : [Ru(bpy)₂(pn)]²⁺混合溶液 (CH₃CN/TEA/H₂O (98/1/1, v/v)) の光照射下 ($\lambda > 420$ nm) における紫外可視吸収スペクトル変化 ((左) 0 ~ 50 s, (右) 50 ~ 900 s)

3. 将来展望

新規NAD⁺型Ru錯体 ([Ru(bpy)₂(pn)]²⁺) は、光有機ヒドリド貯蔵反応が進行し、NADH型Ru錯体 ([Ru(bpy)₂(pnHH)]²⁺) へと光変換可能であることを見いだした。今後は、この光エネルギーを利用した有機ヒドリド貯蔵反応の全容を明らかにすることは勿論のこと、[Ru(bpy)₂(pnHH)]²⁺の単離や物性解明、CO₂およびギ酸やホルムアルデヒドのCO₂還元中間物質との反応特性・反応メカニズムの探求に各種分光学・光化学・電気化学的測定等の多面的な測定手法を駆使し取り組む。

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご支援を賜りました公益財団法人八洲環境技術振興財団および関係各位に厚く御礼申し上げます。

5. 研究発表

学会発表

・国際学会

1. A Novel Photo-Driven Hydrogenation Reaction of an NAD⁺-type Complex for Artificial Photosynthesis (招待講演)

Hideki Ohtsu, Tsubasa Saito, Kiyoshi Tsuge

43rd International Conference on Coordination Chemistry, 仙台国際センター (仙台), 2018年8月

・国内学会

1. 光化学反応によるNADH型Ru錯体の合成

齋藤 翼、柘植清志、**大津英揮**

平成30年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会、富山大学 (富山), 2018年12月

2. NADモデルRu錯体におけるNAD⁺/NADH型光変換反応

齋藤 翼、柘植清志、**大津英揮**

日本化学会第99春季年会、甲南大学 (神戸), 2019年3月