

炭酸ガスの還元資源化を指向した分子触媒の開発

大山 大

要約：本研究は排出された炭酸ガスを資源として利用するため、炭酸ガスを還元して有機物への変換反応を触媒する分子系の創出を目指す。この目標に向かって、今年度は合目的化合物の設計と合成を行い、各種分光学的手法による物性評価、さらには X 線回折により分子構造を決定した。また、合成した化合物の酸化還元特性を、電気化学的および化学的手法により検討した。

Key Words: エネルギー, 炭酸ガス, 酸化還元, 分子触媒, 金属錯体, 分子設計

1. はじめに

世界のエネルギー消費量は約 13 テラワット (2000 年のデータ) であるが、このままの発展を続けていくと、2050 年には倍以上のエネルギーを消費すると推定されている。問題は、そのエネルギーをどこから供給するかである。現代社会において必要なエネルギーは、その大部分を化石燃料の燃焼により獲得しているが、化石資源は有限であり、近い将来枯渇するのは確実である。また、原子力発電の燃料であるウランについても化石資源と同様の枯渇資源であり、将来的にその供給が保証されているわけではない。

そこで最近注目されているのが自然エネルギーを利用した「持続可能」なエネルギーサイクルの構築である。このサイクルを達成するには、①太陽光などの自然エネルギーを電気エネルギーや化学エネルギーとして「固定」する、②固定されたエネルギーを電池や燃料として「貯蔵」する、③貯蔵されたエネルギーを電線やタンカーなどにより「分配」する、④分配されたエネルギーを人間活動で「利用」する、という従前のプロセスに加え、人間活動で放出され

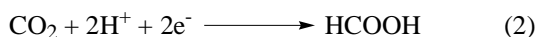
た廃エネルギーを再び固定するプロセスの構築が必要となる。

本研究では、大気中に多量に存在する炭酸ガス(二酸化炭素, CO_2)に着目し、この物質が上述した廃エネルギーとして、持続可能なエネルギーサイクルへ適用可能かどうかを化学的視点から検討することとした。

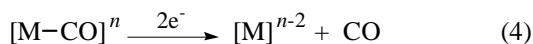
2. 炭酸ガスの還元と問題点

炭酸ガス (CO_2) は、有機物の燃焼による最終酸化生成物であり、非常に安定な分子である。このため一般的には不活性な「廃棄物」とみなされている。しかしながら、最も酸化された状態であるということは多くの電子を受け入れること——還元——が可能であり、 CO_2 を電子貯蔵物質として考えると、最適な物質であるといえる。 CO_2 は直接1電子還元してラジカル種に変換するよりも、金属を含む化合物(金属錯体)を触媒として還元して他の有機物に変換する方が化学的な価値が高いため、現在は後者の研究が主流である¹⁾。 CO_2 は理論上、合計 8 電子まで還元可能であるが、そのうち 2 電子還元で生成する

一酸化炭素 (CO) およびギ酸 (HCOOH) への変換は比較的容易である(式 1 および 2)。



2 電子以上の多電子還元が容易に起こらない原因の一つに、金属と還元中間体である CO 間の結合状態の変化が挙げられる。CO₂ は金属 (M) に結合すると形式的に CO₂²⁻ となり、溶液の水素イオン濃度 (pH) に応じて可逆的に COOH を経て CO となる(式 3)。生じた金属-CO 結合は有機金属化合物に見られる代表的な結合である。一般に、金属-CO 結合はこれらの中に生じる強いπ相互作用のため極めて安定であるが、この部分が 2 電子還元を受けると結合次数が減少するため、結果として金属-CO 結合が開裂してしまい、これ以上還元が進行しなくなる(式 4)。



このように、金属錯体を利用した CO₂ (および CO₂ と等価の CO) の多電子還元は、還元雰囲気中での金属-CO 結合開裂をいかに抑制したまま CO 部位を活性化できるか、が重要な鍵となる。これを達成するためのアプローチの方法はいくつかあるが、本研究は、①還元下での金属-CO 結合を安定化させるための方法論の確立、②その概念を適用した分子触媒の設計と反応性の検討、を柱として推進する。上述①に関して我々は、酸化還元に伴う可逆的な分子構造変換反応の利用の観点からアプローチを試みた(図 1)。

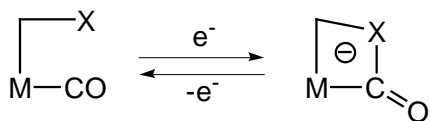


図 1 酸化還元に伴う可逆的な分子構造変換の概念

この概念を達成するためには、

- 容易に酸化還元を受ける有機物を配位子として有すること
- その有機物 (配位子) がフリーの配位可能サイトを有すること
- フリーの配位可能サイトを利用して基質 (CO) と相互作用可能な立体配置をとるよう分子設計すること

の三点が重要である。そこで我々は、これらの点を満たす化合物として、2 電子還元を受けるアゾピリジル化合物(図 2 左)および 1 電子還元を受けるナフチリジン誘導体(図 2 右)を用いることとした。

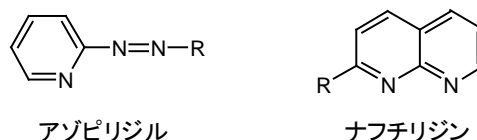
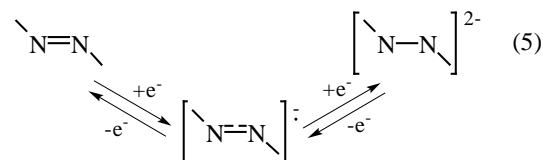


図 2 本研究で用いた有機配位子 (R は種々の置換基を表す)

3. アゾピリジル化合物を導入した金属錯体の合成と分子構造制御^{2,3)}

アゾピリジル化合物は、類似のビピリジルやフェナントロリン化合物に比べ低エネルギーの π* 分子軌道を持つことから、容易に 1 または 2 電子移動を受ける化合物として知られている(式 5)⁴⁾。この特性を利用すれば、興味深い機



能を有する分子素子を構築できる可能性があるが、配位したアゾピリジル化合物は非対称な分子構造のため、多くの異性体を生じることが予想される。そこで本研究では、アゾ部位とカルボニル (CO) との間に働く非共有結合性相

相互作用を利用した分子構造の制御を試みた。

目的とするルテニウム錯体は、その前駆体である二核錯体にアゾピリジル化合物を導入して合成した。アゾピリジル化合物として 2,2'-アゾビスピリジン(apy, 図 3 左)を用いた場合、図 4a に示す通り生成物は 1 種類のみであることを種々の分光測定により確認した。一方、アゾピリジル化合物に 2-フェニルアゾピリジン(pap, 図 3 右)を用いた場合には、図 4b のように生成物は 2 種類の構造がほぼ 1:1 の比率で生じることが分かった。これらの結果から、配位子に apy を用いた場合に構造制御が可能となるのは、配位した CO とアゾピリジルの非配位性窒素原子との間で相互作用が生じるためであると考えられる。

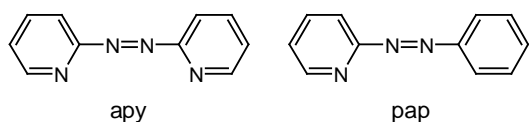


図 3 本研究で用いたアゾピリジル化合物

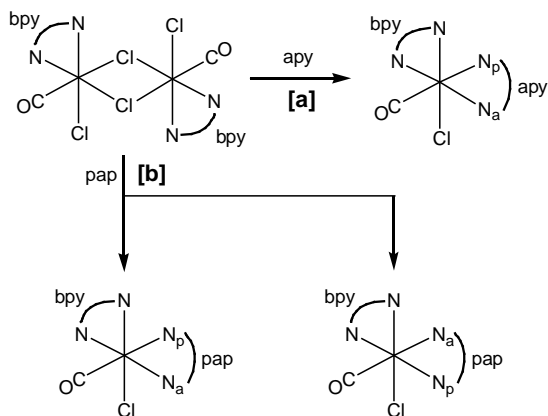


図 4 $[\text{Ru}(\text{azo})(\text{bpy})(\text{CO})\text{Cl}]^+$ 錯体の合成ルート (N_p および N_a はそれぞれピリジン窒素とアゾ窒素を表す)

実際、合成した apy/bpy 錯体 ($[\text{Ru}(\text{apy})(\text{bpy})(\text{CO})\text{Cl}]^+$; bpy = 2,2'-ビピリジル)の X 線結晶構造解析の結果(図 5)から、CO 炭素(C1)とapy 配位子の非配位性窒素原

子(N_4)との原子間距離は 2.711(5) Å であり、標準的な炭素-窒素原子間結合距離(約 3.5 Å)に比べてかなり短いことが明らかとなった。

次に、合成した apy/bpy 錯体および対応する pap/bpy 錯体 ($[\text{Ru}(\text{pap})(\text{bpy})(\text{CO})\text{Cl}]^+$), さらに比較のために apy 錯体 ($[\text{Ru}(\text{apy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$)

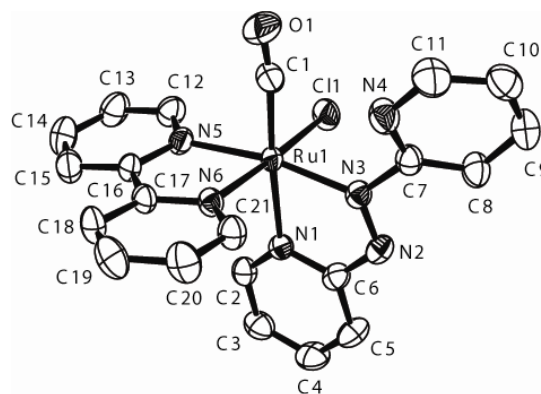


図 5 $[\text{Ru}(\text{apy})(\text{bpy})(\text{CO})\text{Cl}]^+$ の分子構造図

および pap 錯体 ($[\text{Ru}(\text{pap})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$) の酸化還元特性を検討した。図 6 に、apy 錯体のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。この図から、アゾピリジル化合物は金属に配位しても連続的に 1 電子ずつ還元されることが分かる。また、2 電子還元目は非可逆挙動を示すことから、錯体の 2 電子還元体は不安定であり、後続反

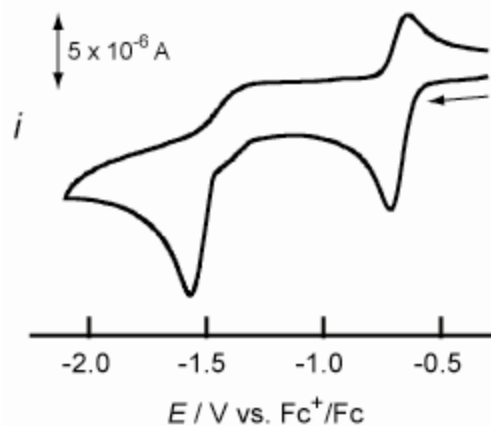


図 6 $[\text{Ru}(\text{apy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ のサイクリック・ボルタモグラム ($c = 1.0 \text{ mM}$ in CH_3CN)

応により瞬時に別の化学種に変化するものと思われる。他の錯体についても同様のデータが得られた(表 1)。

表 1 [Ru(azo)(CO)₂Cl₂]および[Ru(azo)(bpy)-(CO)Cl]⁺錯体(azo = apy, pap)の酸化還元電位(V vs. Fc⁺/Fc)

| Complexes | Redox potentials / V |
|---|-------------------------|
| [Ru(apy)(CO) ₂ Cl ₂] | -0.56 -1.33 |
| [Ru(pap)(CO) ₂ Cl ₂] | -0.68 -1.57 |
| [Ru(apy)(bpy)(CO)Cl] ⁺ | -0.70 -1.46 -1.93 |
| [Ru(pap)(bpy)(CO)Cl] ⁺ | -0.81 -1.52 -1.94 |

今回導入したアゾピリジル化合物は、他のピリジル化合物に比べてπ電子受容能が高く、配位により中心金属の電子密度減少を引き起こすことが予想される。金属錯体の電子密度の指標として、配位した CO の伸縮振動数が用いられている。そこで、本研究では今回合成したアゾピリジル錯体および類縁錯体の CO 伸縮振動数から C-O 間の力の定数(*k*)を算出し⁵⁾、それらが構造パラメータ(C-O 原子間距離)とどのような関係にあるのかを検討した。結果を図 7 に示す。図 7a は [RuL(CO)₂Cl₂]系、7b は [RuLL'(CO)Cl]⁺系である。図 7a では、apy 錯体および pap 錯体ともに、他の類縁錯体と同様の値をとることが分かる。これは、2 つの CO 伸縮振動数の平均値を用いていること、また正八面体型構造のエカトリアル平面が 2 座配位子の窒素原子と 2 個の CO 炭素から構成されていること、の二つの相乗効果により、相違が観測されないものと解釈できる。一方、図 7b から、アゾピリジルが配位した錯体のみ他の錯体に比べて力の定数が約 0.4-0.6 N cm⁻¹ 高い値を示すことが分かった。類似の錯体([Ru(bpy)₂(CO)(quinoline)]²⁺)の 1 電子還元

より力の定数は 0.56 N cm⁻¹ 低下することを考慮すると⁶⁾、アゾ基が配位することによりルテニウム周辺の電子密度がかなり減少、すなわち力の定数の増加に反映されたものと理解することができる。

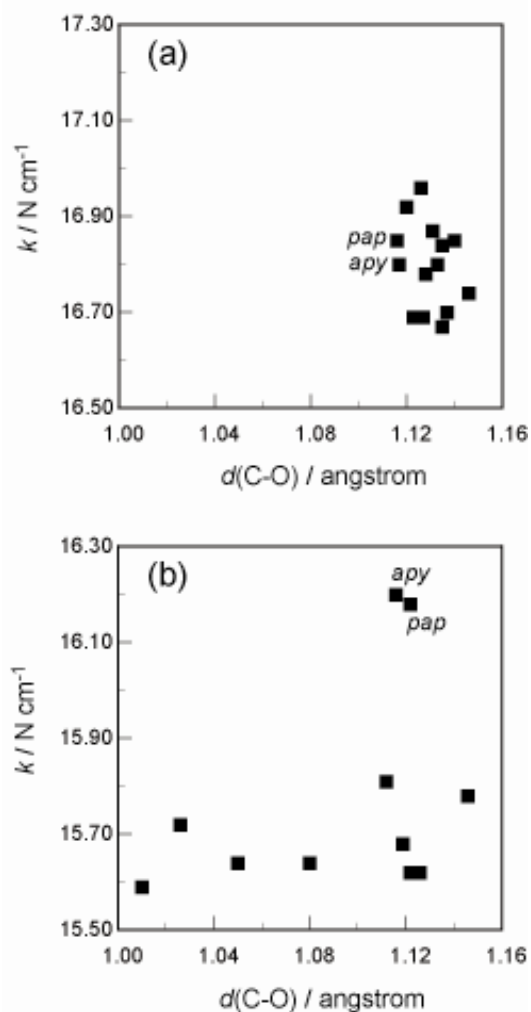


図 7 [RuL(CO)₂Cl₂] (a) と [RuLL'(CO)Cl]⁺系錯体 (b) の CO 部位における力の定数 (*k*) および原子間距離 (*d*) の比較 (L および L' は 2 座ピリジル配位子を表す)

4. ナフチリジン化合物を導入した金属錯体の合成と分子構造制御⁷⁾

pynp(2-(2-ピリジル)-1,8-ナフチリジン)は、可逆的な1電子還元を受ける1,8-ナフチリジン

部位と、安定な 2 座キレート配位子として知られる bpy の両方を併せ持つ配位子であることから(図 8), 本研究の目的に合致していると考えられる。そこで, pynp を Ru-CO 錯体に結合させた錯体を合成し, pynp 配位子の酸化還元に起因した分子内環化反応による Ru-CO 結合の安定化を試みた。

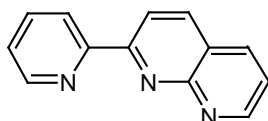


図 8 pynp (2-(2-ピリジル)-1,8-ナフチリジン)

合成した pynp 錯体の分子構造を図 9 に示す。この錯体の非対称単位は 4 分子の結晶学的に独立したルテニウム錯体から成っており, 各々の Ru 原子は 2 個のカルボニル配位子, 2 個の Cl 原子およびキレートした pynp 配位子が配位した歪んだ正八面体型構造であった。2 個の CO 配位子は互いにシス位に, 一方 2 個の Cl 配位子は互いにトランス位にある。この構造で注目すべき点は, CO 炭素 (C1) と pynp の非配位窒素原子 (N3) との原子間距離が短い

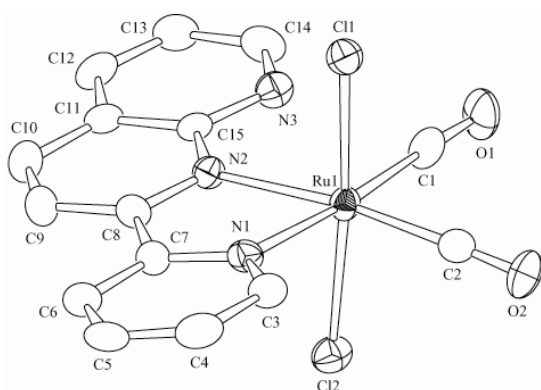


図 9 $[\text{Ru}(\text{pynp})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ の分子構造図

ことである(約 2.60-2.67 Å)。以上の結果から, これらの原子間には強い相互作用が存在しており, 還元により pynp 中の非配位窒素原子の

塩基性を上昇させることができれば, これらの原子間に新たな結合が生成し, 図 10 に示すような分子内環化が起こるものと予想される。そこで, 次に pynp 錯体を用いて酸化還元挙動を詳細に検討した。

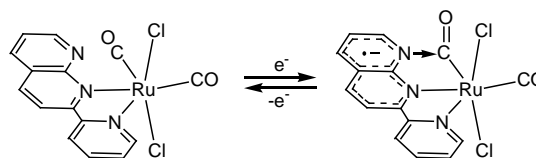


図 10 酸化還元に伴う分子内環化反応

電気化学測定 (CV) により, pynp 配位子由来の非可逆な 1 電子還元が -1.39 V (vs. Fc^+/Fc) に観測された。非可逆過程であることから, 1 電子還元により錯体の構造変化等が生じている可能性が示唆されたため, 定電位還元中の赤外分光同時測定により, カルボニル配位子の変化を追跡した。その結果, 還元が進行するにつれて 2000 cm^{-1} 付近の 2 本の CO 伸縮振動強度が減少してゆき, 1 電子還元後にはほとんどピークが消失した。ところがこの現象は還元生成物の溶解度が低いことによる生成物の析出によるものであることが分かった。類似化合物の 1 電子還元反応では, 還元体のラジカル的なカップリングによる二量体の生成が優先することが知られており(図 11), 本研究でも同様な反応が起きている可能性があるため, 現在, アセナフチレニドを還元剤に用いた化学的還元を行い, 生成種の単離・同定を試みている。還元種が特定できれば, 反

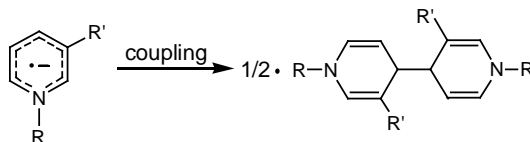


図 11 ピリジン類縁体の還元におけるラジカルカップリング反応

応機構や今後の分子設計への重要な指針の提供に貢献するものと期待される。

m442-m443, 2008.

5. おわりに

金属に結合した配位子が低エネルギーの π^* 軌道を有し、かつ配位可能なサイトを持つ金属錯体では、配位子に局在した酸化還元反応でフリーの配位サイトの塩基性を大きく変化させることが可能である。そのような金属錯体では、金属-配位子結合の還元的開裂を抑制するため、配位子間の分子内環化反応により、配位子の還元的活性化が可能になると思われる。今後もこの方針に沿って、新たな分子設計と反応の開拓を推進していきたい。

なお、本研究の分光電気化学測定および化学的還元反応実施に際し、分子科学研究所の田中晃二教授、和田 亨助教、福嶋 貴博士にご指導頂いた。この場を借りて感謝申し上げます。

文 献

- (1) K. Tanaka, D. Ooyama, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 211-218, 2002.
- (2) D. Oyama, A. Asuma, T. Takase, *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, 1097-1099, 2008.
- (3) D. Oyama, A. Asuma, T. Hamada, T. Takase, *Inorg. Chim. Acta*, in press.
- (4) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, 463-488, 2001.
- (5) F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4432-4438, 1962.
- (6) T. Wada, T. Fujihara, M. Tomori, D. Ooyama, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 741-749, 2004.
- (7) D. Oyama, T. Hamada, *Acta Cryst.*, **E64**,