

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料  
〔研究進捗評価用〕

平成 20 年度採択分  
平成 22 年 4 月 26 日現在

研究課題名（和文） 金属錯体触媒による電気エネルギーと  
化学エネルギーの相互変換反応の開発  
研究課題名（英文） Metal Catalyzed Reversible Conversion  
between Chemical Energy and Electrical one

研究代表者

氏名 田中晃二 (TANAKA Koji)

所属研究機関・部局・職 分子科学研究所・生命錯体分子科学研究領域・教授



研究の概要：

二酸化炭素とメタノール間の電気化学的 6 電子酸化還元反応による物質変換に共役した化学エネルギーと電気エネルギーのエネルギー変換システムを構築する

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・無機化学

キーワード： 二酸化炭素還元、メタノール酸化、水の酸化分解触媒

### 1. 研究開始当初の背景

再生過程がなく資源の大量消費のみで成立している現代社会を持続可能な社会に変革するには、唯一の持続可能なエネルギー源である太陽光と、それに基づく自然エネルギーを化学的に固定・貯蔵し、必要な場所と時間に必要量のエネルギーを供給出来るエネルギー変換システムの構築が不可欠であり、その基礎概念の確立を目指す。

### 2. 研究の目的

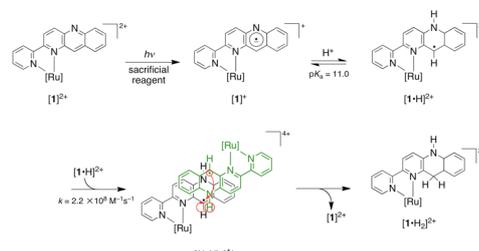
錯体触媒を用いて非定常的な自然エネルギーから得られる電気エネルギーを駆動力として二酸化炭素の 6 電子還元によるメタノール生成と、逆反応のメタノールの 6 電子酸化反応による物質循環に共役した化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換システムの構築を目指す。

### 3. 研究の方法

金属錯体上で電気化学的に二酸化炭素を一酸化炭素に還元する反応は数多く知られていることから、二酸化炭素由来の金属-CO 結合を、電気化学的に再生可能なヒドリド供給試薬を開発し金属-CHO、金属-CH<sub>2</sub>OH を経て触媒的にメタノールに還元しうる反応系を構築する。またオキシラジカルとキノン配位子を有する金属錯体を触媒として前者の配位子によるメタノールからの水素原子の引き抜きと、後者の配位子による 1 電子酸化反応を同時に引き起こす反応で効率的なメタノールの電気化学的酸化を行う。

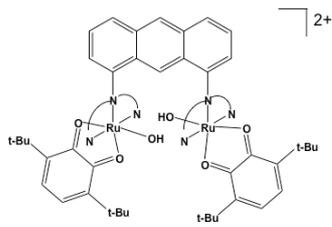
### 4. これまでの成果

i) 金属錯体の 1 光子励起を駆動力として配位子上に 1 電子の蓄積を行い、その配位子への水からのプロトン付加を誘発させ中性ラジカル配位子を作成させた。その結果、2 分子の中性ラジカル配位子による  $\pi\pi$  付加体が形成され、二量体内でのプロトン、電子移動で、2 電子還元体（水を水素源として炭素-水素結合生成）と酸化体に不均化させる反応系を見いだした。二つの光誘起 1 電子還元体から一つの 2 電子還元体を形成させる反応を利用して光化学的 4 電子、6 電子還元反応（二つ、三つの炭素-水素結合生成）に展開した。この成果は 1 光子励起で多電子酸化還元反応が可能であることを実証した初めての研究成果である。



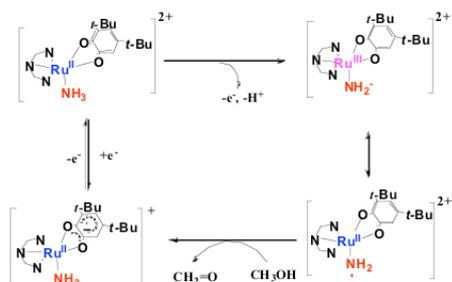
ii) 水の光分解による酸素発生と 4 電子相当の還元力の獲得は、持続性社会構築のための最重要研究課題であるが、分子論的には H<sub>2</sub>O から O<sub>2</sub> 分子の生成過程は未解明のままである。申請者は酸素-酸素結合が可能な距離に 2 つの Ru を配置し、その金属上に 1 分子の水と 2 電子の受容が可能なキノン配位子を導入した二核 Ru 金属錯体を合成した。本錯体上

では水配位子からのプロトン解離で生じる負電荷はキノン配位子に輸送され(セ



ミキノン生成)、水配位子は脱プロトンにより酸素上に不対スピンを持つオキシルラジカルに変化する。その結果、二つのオキシルラジカル間でカップリング反応が起こり酸素—酸素結合が形成される。その際に電子の貯まったキノン配位子(セミキノン)を電気化学的に酸化することで、極めて効率良く酸素が発生する触媒(Tanaka Catalyst)を開発していた。本研究課題では、酸素—酸素結合生成過程を見いだすためにキノン配位子を他の配位子に置換した錯体を用いて水分子からプロトンがはずれ、酸素—酸素結合が生成される過程を始めてラマンスペクトルで検出した。この成果は水の光分解を引き起こさせるための触媒設計に関して基本概念を与えることが期待される。

iii) 単核の Ru 金属錯体上で上記と同様の方法でアンモニア配位子からのプロトン解離でアミノラジカルまたは水配位子からオキシルラジカルを発生させても、メタノールの酸素—水素結合を開裂させる能力は見いだせなかった。一方、電子の貯まったセミキノン配位子を電気化学的に酸化しキノン配位子にすると、アミノラジカル配位子(またはオキシルラジカル)とキノン配位子が競合的に作用し、ラジカル配位子がアルコールの炭素—水素結合から水素原子を引き抜くとともに、キノン配位子が1電子受容体として作用し、アルコールの2電子酸化剤( $H + e$ )として機能することが明らかとなった。反応性の高いラジカル中間体を経由させないア



ルコール酸化反応が見いだしたが、どの程度まで温和な条件で反応活性種の再生が可能であるかを明らかにすることで、実用的な触媒開発への道が開拓できると期待される。

## 5. 今後の計画

金属錯体上では二酸化炭素と一酸化炭素は、溶液の pH 変化に従い平衡系で存在する。電気化学的に再生可能で水に安定なヒドリド供給試薬が開発されつつあり、その試薬を用いることで二酸化炭素由来の金属-CO 錯体を順次、金属-CHO と -CH<sub>2</sub>OH を経由してメタノールに還元する研究課題の実現性は大きく前進しており、現状の計画を続ける。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

(1) Photochemical Stereospecific Hydrogenation of a Ru Complex with an NAD<sup>+</sup>/NADH-Type Ligand", T. Fukushima, E. Fujita, J. Muckerman, D. Polyansky, T. Wada, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 24, 11510 (2009).

(2) Design and Synthesis of Metal Complex Catalysts towards Inter-Conversion between Chemical Energy and Electric One" K. Tanaka, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, 53, 3-16 (2009).

(3) Metal-catalyzed reversible conversion between chemical and electrical energy designed towards a sustainable society", K. Tanaka, *The Chemical Record*, 9, 169-186 (2009).

(4) Water Oxidation by a Ruthenium Complex with Non-Innocent Quinone Ligands: Possible Formation of an O-O Bond at a Low Oxidation State of the Metal", J. Muckerman, D. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, and E. Fujita, *Inorg. Chem.*, 47, 1787-1802 (2008).

(5) Mechanism of Hydride Donor Generation Using a Ru(II) Complex Containing an NAD<sup>+</sup> Model Ligand: Pulse and Steady-State Radiolysis Studies", D. Polyansky, D. Cabelli, J. Muckerman, T. Fukushima, K. Tanaka, and E. Fujita, *Inorg. Chem.*, 47, 3958-3968 (2008).

(6) Synthesis and electrochemical reduction of a ruthenium complex bearing an N,N-bis[(benzo[g][1,5]naphthyridin-2-yl)methyl]propane-2-amine ligand as an NAD<sup>+</sup>/NADH-type redox site", K. Kimura and K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 9768-9771 (2008).

(7) Electrochemical and Photochemical Behavior of a Ruthenium(II) Complex Bearing Two Redox Sites as a Model for the NAD<sup>+</sup>/NADH Redox Couple", H. Tannai, T. Koizumi, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 7112-7115 (2007).

(8) Generation of Ru(II)-Semiquinone-Anilino Radical through Deprotonation of Ru(III)-Semiquinone-Anilido Complex", Y. Miyazato, T. Wada, J. Muckerman, E. Fujita, and K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 5728-5730 (2007).

(9) Photochemical and Radiolytic Production of an Organic Hydride Donor with a Ru<sup>II</sup> Complex Containing an NAD<sup>+</sup> Model Ligand", D. Polyansky, D. Cabelli, J. Muckerman, E. Fujita, T. Koizumi, T. Fukushima, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 4169-4172 (2007).

ホームページ等

<http://sakutai.ims.ac.jp/lab/tanaka-G/>