

研究報告書

「プロトンと電子移動を制御する分子技術に基づいた新機能触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 桑田 繁樹

1. 研究のねらい

窒素、二酸化炭素に代表される不活性小分子の還元や、水の酸化による酸素発生など、元素資源の有効活用、高効率エネルギーの変換の観点から重要な反応には、複数のプロトンと電子の移動を伴うプロトン共役電子移動(PCET)反応が多く見られる。生物はこれらの反応を温和な条件下でおこなっているのに対して、人類は熱力学的に必要な最小限のエネルギーよりもはるかに大きいエネルギーを投じて実施している。これらの反応の活性化エネルギーを低下させる高効率人工触媒の創製は現代化学における夢の一つである。その実現のためには、プロトンと電子の移動を緻密に制御する一般的、汎用的な方法論が必要である。

本研究では、上述のような反応を円滑に進行させるための新しい方法として「多プロトン応答型配位子を活用したプロトン共役電子移動」を提案し、これを効率的なPCETのための分子技術として確立する。すなわち、酸化還元活性で複数の電子をやりとりできる遷移金属の周囲に、多数のプロトンをもつ配位子を適切に配置したさまざまな金属錯体化合物を設計・合成を通じて、多プロトン移動と連動した多電子移動の実現と、高効率な均一系触媒反応への応用を目指す。さらにこの技術を、材料化学、理論化学などと融合させ、創出した機能の産業利用につながるデバイス化を試みる。具体的には下記の項目について研究をおこなう。

(1) 配位子上のプロトン応答部位の数、位置、配向など、金属錯体の構造的特徴と電子移動能の間の相関を明らかにし、PCETのための一般性のある分子科学として確立する。

(2) 窒素固定、二酸化炭素固定、酸素発生など、多プロトン共役多電子移動が有効な反応を試み、上記の分子設計からの機能創出と、分子技術としての実用性を実証する。

(3) 開発した金属錯体を酸化物や電極材料表面に担持することで、効率化、スケールアップに適したデバイスを創製する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではまず、プロトン供与部位を配置できる配位ユニットであるピラゾール、N-ヘテロ環状カルベン、オキシムに注目し、それらを金属の周囲に多数集積できるキレート二座、ピンサー型三座、あるいはトリポッド型四座配位子を設計合成した。これらの配位子をルテニウム、鉄などの金属に配位させ、所望の構造をもつ多プロトン応答型金属錯体を系統的に得ることができた。

一連の錯体のプロトン供与能力、水素結合供与能力は脱プロトン化反応や単結晶 X 線構造解析によって見積もった。いくつかの錯体については脱プロトン化後の錯体を単離同定し、プロトンの脱着にともなう構造変化の詳細を明らかにした。一方、錯体の電子供与能力につ

いてはサイクリックボルタンメトリーならびにカルボニル錯体誘導体の CO 伸縮振動波数を用いて定量的に評価した。とくに、ピラゾール環を置換基修飾することによって、金属の電子密度に影響を及ぼすことなく、プロトン供与能力を調節できることを実証した点は本研究の重要な成果の一つである。また、キレート環員数などの変化による配位構造の歪みがプロトン、電子の供与能力に大きな影響を及ぼすことも見出した。

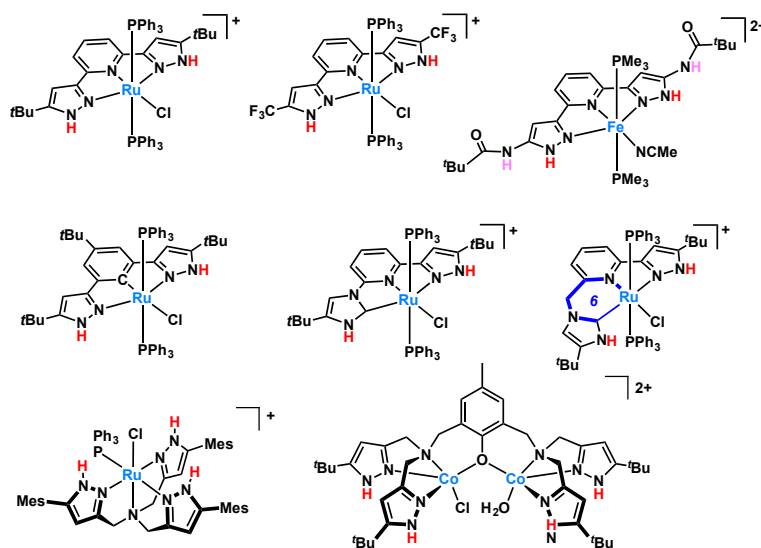
つづいて、不活性小分子の化学変換や触媒的分子変換など、多プロトン応答型金属錯体に期待される機能の実現に向けて、上述したプロトン供与能力、電子供与能力などのパラメータと、複数のプロトンと電子の移動が鍵となる反応に対する触媒活性の相関を調べた。ギ酸からの水素発生反応では、ピラゾール上に電子求引性のトリフルオロメチル基を導入した錯体が中性条件下で高い触媒活性を示し、金属錯体からのプロトン移動の促進が触媒活性の向上に有効であることを実証した。一方、ヒドラジンの不均化反応では酸性度の高い錯体を用いると反応の律速段階が変化するために、必ずしも高い触媒活性を示さないことがわかった。

また、窒素分子のような反応性に乏しい分子への多プロトン多電子供与を円滑におこなうために、二つの多プロトン応答型錯体をリンカー配位子で連結するという新しい方法を開発した。得られた二核錯体は窒素だけでなく二酸化炭素、二硫化炭素とも反応することがわかった。これらの小分子へのプロトン移動は現時点では観測されていないが、多プロトン共役多電子移動による温和な条件下での不活性小分子の還元的化学変換に向けた基礎的な知見を得ることができた。

(2) 詳細

■ 研究テーマ A「多プロトン応答型配位子をもつ金属錯体の合成と物性評価」

複数のプロトン供与部位を含む多座配位子の開発と、その錯形成という合理的な合成戦略によって、下図に例示するように、金属の周辺に配置されたプロトンの数、配向、酸性度などが異なる多プロトン応答型金属錯体のライブラリーを構築した(研究成果リスト 1-6)。



単結晶 X 線構造解析によってこれらの錯体の詳細な構造を決定し、金属の周辺のプロトン

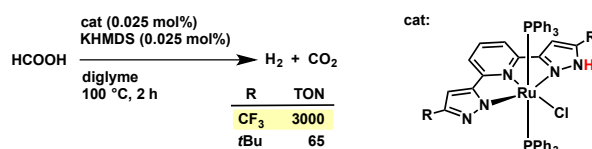
が水素結合ドナーとしてはたらくことを示した。また塩基との反応により対応する脱プロトン化体へと可逆的に導き、動的なプロトン供与の機能を実証するとともに、酸性度の大小関係を見積もることができた。一方、サイクリックボルタンメトリーやカルボニル錯体誘導体の CO 伸縮振動波数によって、金属上の電子密度、すなわち電子供与能力を定量的に評価した。このような系統的研究の結果、例えば、ピラゾールと N-ヘテロ環状カルベンを比較すると、プロトン供与能では前者が、電子供与能では後者が優れていることが明らかとなった(研究成果リスト 4)。

このように、本研究の鍵化合物である多プロトン応答型錯体を網羅的に得るとともに、構造と物性パラメータの相関を明らかにすることができた。さらに多プロトン/多電子の移動制御に必要な金属錯体とその物性に関する基礎的知見が得られ、研究当初の目的を達成できたと考える。とくに、ピラゾール環の置換基修飾による、プロトン供与能力と電子供与能力の独立制御は本研究の重要な成果の一つに位置づけられる。

■研究テーマ B「触媒反応による多プロトン応答型錯体の機能評価」

多プロトン応答型錯体の構造と、プロトン供与能、電子供与能などのパラメータの相関が得られたので、この知見をもとに、プロトンと電子の移動を鍵とする触媒反応への適用、活性向上に取り組んだ。

ギ酸からの触媒的水素発生は、水素貯蔵媒体開発の観点から重要な反応である。本研究で開発した多プロトン応答型ルテニウム錯体は、この反応に触媒活性を示すことがわかった(下図)。また、ピラゾール環上に電子求引性のトリフルオロメチル基を導入し、配位子の酸性度を高めると触媒活性が飛躍的に向上することを見出した。触媒のプロトン供与能の調節によって、プロトン移動を制御することができた結果といえる(論文リバイズ中)。これに対して生物的窒素固定と関連する反応であるヒドラジンの触媒的不均化では、電子求引性置換基を導入すると触媒活性が低下することがわかった。これは、反応基質から触媒へのプロトン移動が反応の律速段階に含まれているためと解釈している(研究成果リスト 1)。

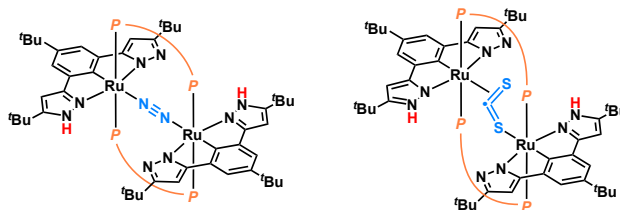


このように、多プロトン応答型錯体によるプロトン移動制御が触媒反応条件でも有効であることを実証した。窒素、二酸化炭素など、研究当初に標的とした不活性小分子を反応基質とする触媒反応の実現には至っていないものの、一定の成果が挙げられたと考えている。

■研究テーマ C「多プロトン応答型錯体による不活性小分子への多プロトン共役多電子移動」

窒素、二酸化炭素など反応性に乏しい分子に対して、より多くのプロトンと電子を効率よく提供できる反応場を構築するために、リンカー配位子による上記骨格の連結に着手した。その結果、下図に示すように、電子プールとなる複数の金属と多数のプロトン応答部位に囲まれた特異な配位空間に、窒素分子や二硫化炭素分子を取り込んだ金属錯体の合成に成功した。ラマンスペクトルや単結晶 X 線構造解析の結果、これらの錯体では複数の金属から小分子への電子の移動(逆供与)が効率的に起こっていることがわかった。これと連動するプロトン移動は現時点では観測されていないが、これらの不活性小分子を多プロトン共役多電子移

動によって還元的に変換するための重要な知見であると考えている。(論文投稿準備中)。



3. 今後の展開

本研究の実施によって明らかとなった、多プロトン応答型錯体による多プロトン/多電子供与の学理は、比較的単純な均一系触媒反応に有効であることが実証されたと考える。今後は、より難易度の高い触媒反応や、不活性小分子へのプロトン共役電子移動などへの適用が期待される。また、錯体の担持化などによる不均一系触媒化学との融合も、産業界への波及を視野に入れた際に解決すべき重要な課題である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、金属と配位子が協働する「多プロトン応答型錯体」のライブラリー構築、錯体化学的な物性検討の結果、配位子構造と物性パラメータの関係解明など、初期の目的どおり多プロトン応答型錯体の学理を確立することができたと考える。しかしながら、その先の研究目標としていた、この分子技術の社会実装に向けた取り組み、「使ってもらえる技術」への展開についての達成度は充分ではない。今後、本さがけ研究で得られたネットワークも活用しながら、産業界への波及効果も見込まれるような研究展開を図りたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究はプロトンと電子の移動を鍵とする物質変換のための分子技術開発を目的としている。オリジナルな着想にもとづいて設計された「多プロトン応答型金属錯体」の合成と同定は着実に進展しており、学術的に重要な成果として評価できる。一方で、不均一系触媒デバイス開発などの応用展開には既成概念を打ち破るアイデアが不可欠であるが、本さがけ研究領域内での異分野の研究者との共同研究、また特許出願、産業界との交流などは必ずしも充分ではない。本さがけ研究を契機とした、このような連携による今後の展開を期待したい。

なお本研究者は本さがけ研究をきっかけとする国内外の学会等での招待講演をいくつか受けている。とくに、N-ヘテロ環状カルベン錯体に関する研究は、ドイツ Westfälische Wilhelms-Universität Münster(ミュンスター大学)F. E. Hahn 教授から注目され、大学院集中講義を依頼されるなど研究者としての飛躍につながっている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Yoshiko Nakahara, Tatsuro Toda, and Shigeki Kuwata. Iron and Ruthenium Complexes Having a Pincer-type Ligand with Two Protic Amidepyrazole Arms: Structures and Catalytic Application. *Polyhedron.*, in press.
2. Tatsuro Toda, Koki Saitoh, Akihiro Yoshinari, Takao Ikariya, and Shigeki Kuwata. Synthesis and Structures of NCN Pincer-Type Ruthenium and Iridium Complexes Bearing Protic Pyrazole Arms. *Organometallics*. **2017**, *36*, 1188–1195.
3. Hiroaki Yamagishi, Hiroyuki Konuma, and Shigeki Kuwata. Stereoselective Synthesis of Chloride-Phosphine Ruthenium Complexes Bearing a Pyrazole-Based Protic Tripodal Amine Ligand. *Polyhedron*. **2017**, *125*, 173–178.
4. Tatsuro Toda, Akihiro Yoshinari, Takao Ikariya, and Shigeki Kuwata. Protic N-heterocyclic Carbene versus Pyrazole: Rigorous Comparison of Proton- and Electron-Donating Abilities in a Pincer-Type Framework. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16675–16683.
5. Hiroaki Yamagishi, Shohei Nabeya, Takao Ikariya, and Shigeki Kuwata. Protic Ruthenium Tris(pyrazol-3-ylmethyl)amine Complexes Featuring a Hydrogen-Bonding Network in the Second Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11584–11586.
6. Tatsuro Toda, Shigeki Kuwata, and Takao Ikariya. Synthesis and Structures of Ruthenium and Iron Complexes Bearing an Unsymmetrical Pincer-Type Ligand with Protic Pyrazole and Tertiary Aminoalkyl Arms. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2135–2139.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際学会発表

1. Shigeki Kuwata. Synthesis and Reactions of Multiproton-responsive Complexes Bearing Poly(pyrazole)-type Ligands. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, INOR1125, December 15–20, 2015, Honolulu (Invited).
2. Shigeki Kuwata. Synthesis and Reactions of Multiproton-Responsive Complexes Bearing Pyrazole and N-Heterocyclic Carbene Arms. The 27th International Conference on Organometallic Chemistry, July 17–22, 2016, Melbourne.

国内招待講演

1. 桑田繁樹. プロトン応答性配位子をもつ新規金属錯体の合成と機能開発. 2015年10月27日, 神奈川大学平塚キャンパス.

2. 桑田繁樹. 生物に学ぶ窒素固定の科学. 2017年7月5日, 第52回天然物化学談話会.

受賞

1. 桑田繁樹. 第10回関東工学教育協会賞(業績賞), 2016(共同受賞)

