

金属錯体を用いた小分子の活性化と触媒反応への応用

SATテクノロジー・ショーケース2016

■ はじめに

分子の中心に金属イオンが存在し、金属原子の周囲に有機物(配位子)が結合した構造を持つ化合物である金属錯体は、適した組み合わせにより有機物でも無機物でも達成できない機能を発揮することが知られている。

金属原子としてのルテニウム(Ru)を、配位子としてポリピリジルを組み合わせた錯体は、多彩な電子状態を取ることができ、配位子のチューニングが容易であることから、光エネルギー変換や物質の酸化還元反応といった応用例が数多く報告されている。中でも、ポリピリジル三座配位子(N-N-N)、二座配位子(N-N)、そして置換活性サイト(L)を含む錯体([Ru(N-N-N)(N-N)(L)]ⁿ⁺)は、二酸化炭素還元反応などについて精力的に研究が行われている。ところが、これら金属錯体の配位原子は主に窒素原子(N)であり、異種原子を組み合わせた錯体の物性研究が乏しい。本研究では、強力な π アクセプター性による新奇反応性や物性の開拓に期待できるリン原子(P)に注目し、Pの数や位置による性質や反応性変化について調査した。

■ 活動内容

1. リン原子(P)を含む錯体の合成

[Ru(N-N-N)(N-N)(L)]ⁿ⁺に含まれるN-N-N部位の代わりに、P-N型並びにP-P型配位子を導入した。特に、P-N型配位子を用いると、二種の異性体(*trans*-PN, *cis*-PN)を生成することがわかり、両錯体の選択的合成法の確立にも成功した。三種の錯体に対して、1電子還元した際の挙動を比べると、*trans*-PNでは可逆な電子移動を、*cis*-PNでは不可逆な構造変化を、P-P型配位子を含むPPでは一挙に2電子移動を示すことが明らかになった。Pの数や位置によって、電気化学的挙動が大きく変わることを見出した。(図)

2. 二酸化炭素還元反応に対するPの効果

trans-PNの二酸化炭素雰囲気下での電気化学測定を行った。測定結果から、これまでに報告されているRu-ポリピリジン系錯体よりも高い効率で還元反応が進行することがわかった。これは、P部位の持つ強力な π アクセプター性がRu-CO₂間の結合安定化に寄与したことに由来すると考えられる。

3. 置換活性サイト変化に伴う反応性

trans-PN, *cis*-PN, PPに対してそれぞれ、亜硝酸イオン

(NO₂⁻)を導入し、酸化還元反応を行ったところ、*trans*-PN, PPでは酸化還元反応に伴って、NO₂⁻が解離するのに対し、*cis*-PNでは解離しなかった。Pの数や位置の効果だけではなく、置換活性サイトの性質も電気化学的挙動に大きな影響を与えることを明らかにした。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

(a) “Electrochemical Behavior of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with a Single Labile Ligand”, Go Nakamura, Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Takayoshi Suzuki, Hideo D. Takagi, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, *Inorganic Chemistry*, **2014**, *53*, 7214-7226.

(b) “Synthesis and Properties of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with Nitrogen Oxide”, Go Nakamura, Mio Kondo, Meredith Crisalli, Sze Koon Lee, Akane Shibata, Robert Santana da Silva, Peter C. Ford, and Shigeyuki Masaoka, *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 17189-17200.

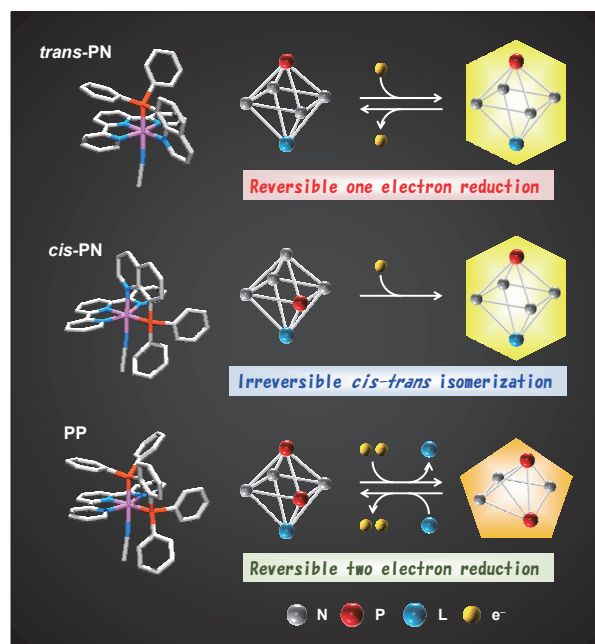


図. *trans*-PN, *cis*-PN, PP の還元反応

代表発表者 中村 豪 (なかむら ごう)
所 属 産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター

問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
TEL・FAX: 029-861-4590

■キーワード: (1) 金属錯体化学
(2) 二酸化炭素還元反応
(3) 触媒機能解析