

研究報告書

「光によって引き起こされるヒドリド移動反応を利用したエネルギーポンプ系の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 11 月～平成 27 年 3 月

研究者: 松原 康郎

1. 研究のねらい

緑色植物の光合成明反応において、光化学系 II では水の酸化により電子が 1 電子ずつ汲み出され、その電子を用いて光化学系 I では補酵素 NADP^+ が NADPH へと 2 電子還元(ヒドリド還元)される。そして NADPH は、後続の暗反応におけるグルコースの生成過程においてヒドリド供与体として消費される。この一連の過程は、光化学的に 3 つの重要な段階に分類することができる: 1) 水が電子源として利用されている、2) 可視光によって引き起こされた 1 電子移動反応が 2 電子反応(ヒドリド還元)に変換されている、そして 3) ヒドリド還元体(NADPH)が多電子還元(CO_2 の還元)の材料に使用されているということである。光エネルギーをこのようなヒドリド還元剤の形に汲み上げる(ポンプ)反応は、光エネルギーの物質変換、すなわち、光合成で見られるような多電子多プロトン還元系構築において基礎的であると考えられる。というのも、1 電子還元反応で CO_2 ラジカルアニオンを生成させるのに比べ、例えば、2 電子とプロトンをカップルさせた還元反応(ヒドリド移動反応)では、大幅に少ないエネルギーで化学的により安定な蟻酸アニオンを生成させることができるからである。

そこで本研究では、光エネルギーをヒドリド還元剤の形に変換する反応として、トリエチルアミンからルテニウム(II)ヒドリド錯体への光化学的な変換反応に注目した。この光反応では、 CO_2 を還元できないような弱いヒドリド供与体が CO_2 を直接ヒドリド還元できる金属ヒドリド錯体へと変換される。この反応が、光エネルギーを利用してヒドリド性の低い化合物からヒドリド性の高い化合物に変換する、すなわち「ヒドリドポンプ」の役割を果たしていると捉え、ヒドリド化合物の熱的及び光反応性の検討を通して、このポンプ反応の CO_2 多電子還元反応への応用を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

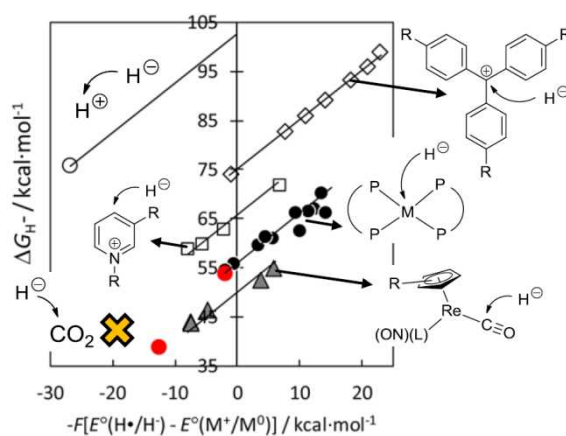
ヒドリド化合物を CO_2 の多電子還元反応に活用する試みはこれまでも行われてきたが、それらの研究において、ヒドリド還元剤を含めたエネルギーの収支までは考慮されていなかった。それらの反応系がエネルギーを蓄積しているかどうかは、ヒドリド還元剤の種類に依存しているといっても過言ではない。例えば、よく用いられる水素化ホウ素ナトリウムは製造に必要なエネルギーが大きすぎて CO_2 の還元反応では回収できない。しかし、どのようなヒドリド化合物もしくは溶媒を用いればその要件を満たすのか、近年では、種々のヒドリド化合物のヒドリド(H^-)の供与性を調べる研究が活発になってきているが、ヒドリド化合物の種類を横断するような熱力学的な分類法は知られていなかった。また、光反応で生成させたヒドリド化合物を CO_2 と反応させる取り組みも皆無であったと言ってよい。そこで本研究では、1) ヒドリド供

与性及びその溶媒効果の熱力学的分類方法を開発し、2) 光生成させた新規ヒドリド化合物の CO_2 との反応性を検討した。

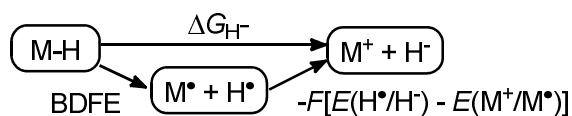
(2) 詳細

1. ヒドリド供与性及び溶媒効果の熱力学的分類方法の開発 [1,2]

ヒドリド供与性度は、酸性度と対を成す基本的な熱力学量で、ある化合物がヒドリド(H^-)を放出する際に必要なエネルギー(ΔG_{H^-})で定量される。このような量は、酸性度と比較して測定例が少ないものの、これまでその測定に多くの努力が払われてきた。しかしながら、それらの量の間にはどのような熱力学的関係性があるのかは不明であった。下図に、種々の化合物



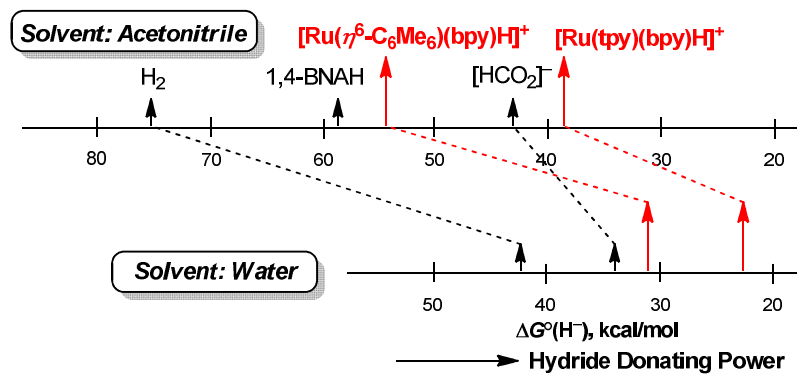
のヒドリド供与性度(ΔG_{H^-})を、対応するヒドリド酸化体の第 1 還元電位(ヒドリドの酸化電位基準で $-F[E^\circ(\text{H}^\bullet/\text{H}^-) - E^\circ(\text{M}^+/\text{M}^\bullet)]$)に対してプロットしたものを示す。下図に示した熱力学サイクルにおいて、 ΔG_{H^-} と $-F[E^\circ(\text{H}^\bullet/\text{H}^-) - E^\circ(\text{M}^+/\text{M}^\bullet)]$ は結合ギブスエネルギー(BDFE)によって結



ばれるため、ある化合物群が同じ結合ギブスエネルギーを持つ時、このプロットにおいて ΔG_{H^-} と $-F[E^\circ(\text{H}^\bullet/\text{H}^-) - E^\circ(\text{M}^+/\text{M}^\bullet)]$ との間に傾き 1 の線形関係が存在することが期待される。実際、多くの化合物がこの規則に従うことが図より示された。この結果は、ヒドリド化合物が結合ギブスエネルギーに沿って熱力学的に分類できることを示しており、各種のヒドリド還元反応や水素添加反応触媒の設計において重要な熱力学的知見となることが期待される。

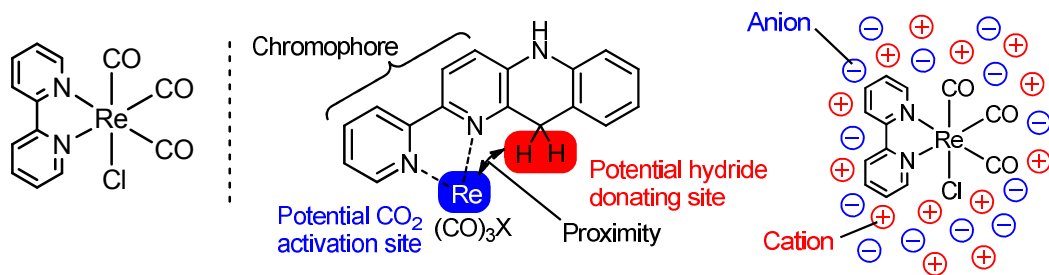
また、以前 *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2794 にて報告された水中での同様な熱力学量と比較することにより、同じ化合物でも、アセトニトリル中と水中でのヒドリド供与性度は劇的な差があることがわかった。特に注目すべきことは、 CO_2 のヒドリド還元体である蟻酸アニオンは溶媒効果を強く受けないのに対して、ヒドリド金属錯体や水素分子では比較して大きな影響

を受けることである。熱力学的な解析の結果、これは関係するイオンの溶媒間移行自由エネルギーの差でうまく記述できることがわかった。特に水素分子では、水の水素結合の影響を特に強く受けるために、ヒドリド供与性度の熱力学的スケールは水中ではあたかも縮むように変化することが明らかとなった。これは、水中では、ヒドリド還元や水素移動の触媒反応におけるエネルギープロファイルの起伏が比較して小さくなる可能性が高いことを意味し、今後同種の触媒開発において重要な熱力学的知見となることが期待される。



2. 光生成させた新規ヒドリド化合物の CO₂ との反応性 [3,4]

レニウム(I)錯体(下図左)は、電気化学的及び光化学的に CO₂ を選択的に一酸化炭素(CO)へと還元する触媒であることが知られている。原理的には CO を 3 回ヒドリド還元するとメタノールへと還元できるため、光エネルギーを用いて生成させたヒドリドによるメタノール生成を目し、この触媒部位の近傍に NADP⁺ の反応部位を組み込んだ可視光応答性の錯体の光反応



性に関する検討を行った。その結果、ヒドリド還元された NADPH 部位を持つ錯体(上図中)がトリエチルアミンを電子源として高い量子収率で光生成することがわかった。但し、CO₂ に対する反応性はそれ程高くないことも判り、種々検討した所、ヒドリド供与性が CO₂ を還元するには十分でないという結果を得た。今後、ヒドリド供与能力が高いヒドリドを光生成する錯体をいかに設計するかが、ヒドリドポンプ反応を一般化する上での課題である。

また、これらの研究に関連して、同錯体のイオン液体の効果に関する検討も行った(上図右)。この場合、CO₂ の還元がより低い電位で始まるだけでなく、電流密度もより高くなることを見出している。

3. 今後の展開

光によって引き起こされるヒドリド移動反応(光励起ヒドリド移動)は、1光子で2電子移動させることができ、CO₂に限らず種々の基質を直接2電子還元して生成物を与えることも可能にする反応である。この反応は、光化学における「光励起1電子移動反応」のような基礎的な反応になる可能性もあり、今後、本さがけ研究で開拓した熱力学的知見を基にその概念を一般化する必要があると考える。そのためには、次の3点で更なる展開が望まれる: 1) ルテニウム(II)トリスビピリジン錯体のような光化学的検討が容易な分子の発見、2) 光励起ヒドリド移動反応の実体は「ヒドリド移動」であるのか、それとも「1電子移動に続く水素原子移動」なのかを明確にすること、そして、3) 光エネルギーの化学エネルギーへの蓄積に結びつくようなヒドリド供与体 - 受容体の組み合わせの検討である。特に(3)は、光合成明反応での正味の反応、すなわち水を電子源としてヒドリド還元剤を生産できるような反応の開発に直結する課題であり、また、光励起ヒドリド移動反応が研究分野として確立できるかどうかの試金石にもなる。そこで今後は、これら3点を踏まえ、1) 種々の中心金属をもつ錯体の光反応性の検討、2) 開発した熱力学的知見を基にした光励起ヒドリド移動反応の解析と新規錯体設計への活用、そして、3) (1)と(2)での結果を基にした有用な組み合わせの探索を継続して行っていく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけ研究では、3年半の期間に渡り、ヒドリドポンプ反応のCO₂多電子還元反応への応用を目指してヒドリド化合物の熱的及び光反応性を詳細に検討した。その結果、熱的反応性に関して、化合物横断的な熱力学的分類法を開発するに至り、また、その溶媒効果についても定量的に評価する方法を確立した。2014年にアメリカ・メイン州で開かれたゴードン会議(無機化学領域)において、これらの知見が複数の研究グループで活用されている様子が見られたことから、本研究が触媒開発における有用な情報を提供できたことを確信している。一方、ヒドリドポンプ反応の主体である光励起ヒドリド移動反応に関しては、種々の検討を試み、いくつかの光反応系を見出したものの、高い効率でCO₂還元を活用できるような光反応系を見出すことができなかった。しかしながら、ヒドリドを操作する研究は、光を用いる研究はもちろんのこと、それ以外の研究でも注目度が高いことをアメリカ化学会誌の動向から読み取ることができ、今後、一層の進展を図る必要がある。

(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)

人工光合成の実現に向けて最も重要な解決課題の一つに多電子変換過程を如何にして実現するかが挙げられる。光照射による1電子単位の電荷分離に後続してそれぞれ酸化末端では4電子変換、還元末端では2電子変換を実現する必要がある。天然の光合成では還元末端における2電子変換はヒドリド(2電子と1プロトン)の形で酵素反応として進行し、段階的な多電子変換反応が達成される。人工光合成系における還元末端では水素の発生、CO₂の2電子還元によるCOやギ酸の生成が主な研究潮流であるが、現時点では個別の

先端的反応事例の蓄積が進むものの、熱力学的考察を基礎にした分子機構の設計＞設計に基づく実際系での実験結果の蓄積＞その解析＞再設計、などのフィードバックサイクルによる研究展開には至っていない。松原博士は、このような現状を背景に、自身が見出した光反応によるヒドリド錯体生成事例を基礎に、ヒドリド化合物を順次、より高いヒドリド供与性を有する高反応性ヒドリド化合物に変換し、目的の還元末端反応を進行させるべく高反応性ヒドリド化合物として「還元力」を貯蔵できる系を構築しようとする意欲的な研究提案を行い採択された。松原博士の研究提案はいわばヒドリド供与性の階段を上るがごとく、ヒドリドのポンピングアップ操作をおこなうヒドリドポンプの構築という極めて挑戦的で独創性が高いものである。研究開始当初より、実験施設の立ち上げに若干の誘導期間がみられたが、詳細な微小熱量測定実験方法を駆使することにより、ヒドリド供与性とヒドリド化合物の関連について熱力学的な分類が可能であることを見出している。ヒドリド化合物が結合ギブスエネルギーに沿って熱力学的に分類できることを示しており、ヒドリド化合物の一般化学の視点からも非常に重要な発見と言える。さらに進んで分子内にヒドリド供与型部位を中心金属近傍に配置した新規Re錯体を光反応で生成することに成功した。CO₂との反応性は充分ではなかったが、今後のヒドリド型分子触媒設計の重要な指針を与えるものとして評価される。研究総括としては松原博士が、本さきがけ研究により、ヒドリド化学の一般化学を含めて腰を据えて取り組もうとしている研究姿勢を高く評価したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Matsubara, Y.;^{*} Fujita, E.; Doherty, M. D.; Muckerman, J. T.;^{*} Creutz, C.^{*} “Thermodynamic and Kinetic Hydricity of Ruthenium(II) Hydride Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15743-15757.
2. Matsubara, Y.; Kosaka, T.; Koga, K.; Nagasawa, A.; Kobayashi, A.; Konno, H.; Creutz, C.; Sakamoto, K.; Ishitani, O.^{*} “Formation of η^2 -Coordinated Dihydropyridine–Ruthenium(II) Complexes by Hydride Transfer from Ruthenium(II) to Pyridinium Cations”, *Organometallics* **2013**, *32*, 6162-6165.
3. Matsubara, Y.;^{*} Hightower, S. E.; Chen, J.; Grills, D.; Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Tanaka, K.; Fujita, E.^{*} “Reactivity of a *fac*-ReCl(α -diimine)(CO)₃ complex with an NAD⁺ model ligand toward CO₂ reduction”, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 728-730.
4. Grills, D. C.;^{*} Matsubara, Y.;^{*} Golisz, S. R.; Kurtz, D. A.; Kuwahara, Y.; Mello, B. A. “Electrocatalytic CO₂ Reduction with a Homogeneous Catalyst in Ionic Liquid: High Catalytic Activity at Low Overpotential”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2033-2038.

(2) 特許出願

特になし

(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)

1. *C&EN* **2014**, May 26, p.41.

(<http://cen.acs.org/articles/92/i21/Reducing-CO2-Ionic-Liquids.html>)