

氏 名 東 門 孝 志

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第665号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 二酸化炭素多電子還元反応を目指した一酸化炭素の還元的活性化
法

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 宇理須 恆雄
教授 田中 晃二
助教授 永田 央
助教授 鈴木 敏泰
教授 川村 尚（岐阜大学）

論文内容の要旨

地球を取り巻いている大気の温度は、大気中の水分と二酸化炭素が地球表面から黒体放射で発せられる赤外線を吸収することで保たれている。一方、産業活動の活発化とともに二酸化炭素の排出量は増加の一途をたどり、これまで一定に保たれてきた大気の温度を急激に上昇させることが危惧されている。従って、生態系同様に二酸化炭素を C1 源として効率よく有機化合物に還元することは、地球温暖化防止だけでなくエネルギー問題の観点から極めて重要な研究課題といえる。しかしながら、これまで金属錯体を触媒に用いた電気および光化学的二酸化炭素還元反応の生成物は、通常 2 電子還元体の一酸化炭素あるいはギ酸に限られている。金属錯体触媒による一酸化炭素発生は M-CO 結合の還元的開裂に起因しており、また、低温での還元反応では M-CO 結合へのプロトン付加で M-C(O)H の生成が報告されているが、ホルミル水素とフリーの二酸化炭素との反応でギ酸が生成する。このことは、CO 配位子の還元的活性化法を確立することが二酸化炭素多電子還元反応を開発するための鍵反応であることを示している。

単座の 1, 8-ナフチリジン (napy) が配位した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy}-\kappa N)(\text{CO})]^{2+}$ (bpy=2,2'-ビピリジン) は、1 電子還元を受けると napy のフリーの窒素と Ru-CO の炭素との間での N-C 結合によるルテナサイクルの形成が赤外吸収スペクトルより示唆されている (スキーム 1)。このような分子内における CO 配位子とのメタラサイクルの形成は M-CO 結合の還元的開裂

の抑制および反応中間体の安定化に寄与すると考えられ、CO 配位子の還元的活性化法として期待される。そこで本論文では、napy または 6-ヒドロキシ-2,2'-ビピリジン配位子 (bpy-OH) を有したカルボニル錯体の還元反応による分子内環化反応性について検討した。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy}-\kappa N)(\text{CO})]^{2+}$ に関しては、水中におけるカルボニル配位子の還元反応性についても検討した。

napy 配位子以外でもケト-エノール互変異性を有した bpy-OH 配位子を用いて、同様に還元反応によって CO 配位子と分子内環化反応が進行すると期待される。2,2':6',2''-ターピリジン配位子 (trpy) との組み合わせによるルテニウムカルボニル錯体は bpy-O の配向により 2 種類の異性体が存在し (図 1)、それぞれ別ルート経由で合成した。ケト型構造を有する bpy-O の酸素と CO 配位子の炭素が位置的に近接した $[2]^+$ では、構造解析の結果その原子間距離は約 2.53 Å であった。両カルボニル錯体の電気化学的挙動および赤外吸収スペクトルの比較により、還元によって bpy-O 配位子の酸素とカルボニル炭素との間で O-C 結合を形成し、分子内環化反応の進行が明らかになった。

一方、napy 配位子の場合、CO 配位子の炭素以外にも求電子的性質を有したピニリデン

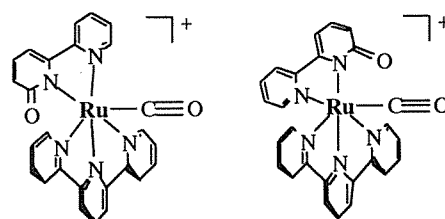
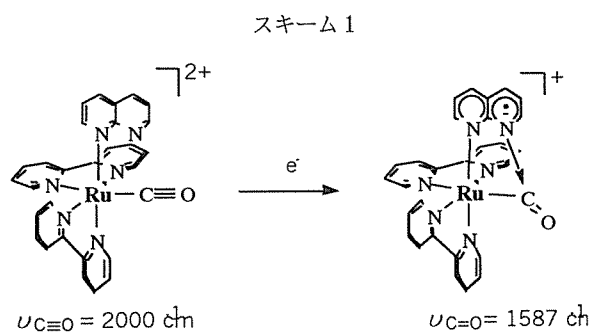


図 1 カルボニル錯体 $[1]^+$ (左) および $[2]^+$ (右)

錯体の α 炭素とも分子内で結合し、ルテナサイクル構造を有した安定なカルベン錯体が生成することを X 線結晶解析により示された。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy-}\kappa\text{N})(\text{CO})]^{2+}$ については水中における電気化学的挙動について検討した。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy-}\kappa\text{N})(\text{CO})]^{2+}$ の napy 配位子の還元反応 ($E_{1/2} = 1.43 \text{ V vs Ag/Ag}^+$) はアセトニトリル中と水中とで異なり、前者では 1 電子過程であるのに対して後者ではプロトン付加が伴った 2 電子還元が進行した。水中の反応で生成した還元体についてはその単離および結晶構造解析に成功し、napy と CO 配位子との間で N-C 結合が形成されたルテナサイクル構造を有していることが判明した (図 2)。この結果より配位子の酸化還元反応によって CO 配位子との分子内環化反応が制御可能であることを明らかにした。また、水中でのプロトン付加が伴った 2 電子目の還元反応は、napy 配位子上で水素化反応が進行しており、その結果 CO 配位子との N-C 結合は安定な共有結合となっている。単離したルテナサイクル錯体のカルボニルの還元反応性を水中で検討したところ ($E_{1/2} = 1.80 \text{ V vs Ag/Ag}^+$)、Ru-C=O 骨格が Ru-CHOH に還元された錯体の存在を ESI-MS より確認された。この結果は、分子内環化によるカルボニル配位子の捕捉が M-CO 結合の還元的開裂を抑制しさらに 2 電子還元が可能であることを示しており、触媒的な二酸化炭素多電子還元反応の開発において重要な知見を与えた。

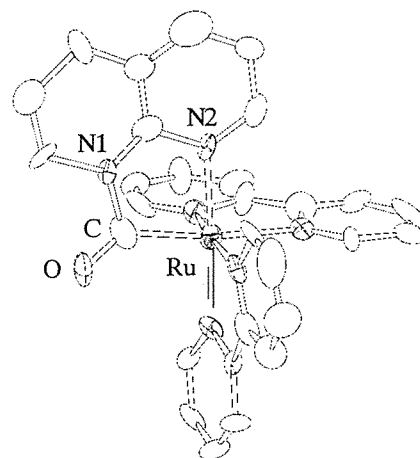


図2 ルテナサイクル錯体の結晶構造

論文の審査結果の要旨

近年の地球大気の大気温度上昇の主因と考えられている二酸化炭素を光あるいは電気化学的に効率よく有機化合物に還元する反応は未だ見出されていない。これまでの研究で還元雰囲気下では二酸化炭素由来の金属-カルボニル結合は還元的開裂を受けて一酸化炭素を放出するか、あるいはカルボニル炭素へのプロトン付加でヒドリド性を有する金属フォルミル錯体が形成し、フリーの二酸化炭素との反応でギ酸が生成することが報告されている。本研究では二酸化炭素を効率よく有機化合物に還元することを目指した金属錯体触媒の開発を行っている。

フリーの窒素を有する単座の 1,8-ナフチリジンが配位した Ru-カルボニル錯体では配位子の 1 電子還元でフリーの窒素とカルボニル炭素との間で N-C 結合が生成し、5 員環ルテナサイクルが形成することを示唆されている。そこで、1,8-ナフチリジン配位子以外にも、Ru-カルボニル結合の炭素原子への分子内求核反応が起こるかを調べるため、ケト-エノール互変異性を有する 6-ヒドロキシ-2,2'-ビピリジン配位子と 2,2':6',2''-ターピリジン配位子との組み合わせによる 2 種類のルテニウムカルボニル錯体を合成している。ヒドロキシビピリジン配位子の酸素とカルボニル基が位置的に近接した錯体では配位子の還元で酸素とカルボニル炭素との間で O-C 結合を形成し、分子内環化反応が進行することを赤外吸収スペクトルの測定で明らかにしている。

1,8-ナフチリジンの窒素はカルボニル炭素以外にもピニリデンの α 炭素とも分子内結合し、ルテナサイクル構造を有したカルベン錯体を生成することを X 線結晶解析により明らかにしている。また、1,8-ナフチリジンを有する Ru-カルボニル錯体の水中における電気化学的還元で 5 員環ルテナサイクル構造を有する錯体の単離と結晶構造解析に成功している。さらに、単離したルテナサイクル錯体の水中での 2 電子還元で Ru-CO 骨格が Ru-CHOH に還元された錯体の存在を ESI-MS より確認している。この結果は分子内環化反応によるカルボニル配位子の捕捉は M-CO 結合の還元的開裂を抑制し、その 2 電子還元が可能であることを示しており、触媒的な二酸化炭素還元反応の開発において重要な知見を与えている。以上の研究成果の一部は、すでに英文の学術論文として発表されている。本審査委員会では全員一致で、東門孝志氏の提出論文は学位を与えるに相応しいものと判定した。

面接による試験は、出願者が学位論文の内容を 1 時間で発表し、その後、二酸化炭素の多電子還元反応と一酸化炭素の還元的活性化法を中心に 1 時間にわたって質疑応答を行い、活発な論議が展開された。多面的な質問に対しほぼ的確に答えるとともに、今後の解決すべき問題点に対しても考えを持っていると判定された。

本論文は日本語で書かれているが、本論文の英文要旨および既に発表されている論文(英文)を中心に英語力を審査し、語学力に何等問題はないと判定された。

公開発表会における発表も良く整理されており、合格と認定した。