

氏 名 福嶋貴

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1118 号

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 19 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Synthesis, Properties and Photochemical Multi-electron
Reduction of Ruthenium Complexes Having NAD⁺
Analogous Ligands

論文審査委員	主査	教授	青野 重利
		教授	田中 晃二
		准教授	信定 克幸
		准教授	永田 央
		教授	鈴木 正樹(金沢大学)

近年、枯渇性燃料の有限性や、その大量使用が引き起こす温室効果等の環境問題に対する解決策として、再生可能エネルギーを使用するための基礎科学および技術開発が緊急の研究課題となっている。太陽エネルギーは、太陽光や熱だけではなく、その副次的なエネルギー形態である風力、水力、海流、バイオマス等を含め唯一の再生可能のエネルギーである。この観点から、太陽エネルギーを用いた二酸化炭素の多電子還元による有機物合成、水の完全分解による水素と酸素への完全分解を目指した人工光合成システムの開発が大きな期待がかけられている。光化学的に二酸化炭素還元や水の完全分解等の多電子酸化還元反応を円滑に進行させるためには、光励起により得られた電子やホールを貯蔵し、反応基質に対して急速に放出しうる多電子移動触媒を組み込む必要がある。これまで、太陽光を吸収するためのアンテナ部分の構築と、光励起により生じる電荷分離状態の長寿命化を目指した数多くの研究が報告されているが、段階的な一電子移動による多電子の酸化還元反応では、高い反応性を持つラジカル中間体の生成を招き、副反応を引き起こし易いことから、光化学的に多電子移動を可能にする触媒の開発に大きな期待がかけられている。一方、反応基質に対する多電子移動を目的として、触媒内に電子やホールをため込む研究はこれまでに数例しか報告されていない。

生体内の電子伝達系で非常に大きな役割を果たしている NAD^+/NADH 型 (nicotinamide adenine dinucleotide) の酸化還元反応では、 NAD^+ は二電子と一つのプロトンで NADH へ還元される。分子科学研究所 田中教授の研究グループではこれまでに NAD^+ 型の配位子である pbn (2-(2-pyridyl)-benzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を持ったルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})](\text{PF}_6)_2$ (**[1]**(PF_6)₂; bpy = 2,2'-bipyridine) が電気化学的に二電子、二プロトンを受け取り、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**[1•H₂]**(PF_6)₂; pbnH₂ = 5,10-dihydro-2-(2-pyridyl)-benzo[*b*]-1,5-naphthyridine) に還元されることを見出している。

本研究では、**[1]**²⁺ の分子構造が可視光を吸収する光増感剤としてよく知られた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 構造と、二電子還元を受ける NAD^+ 型の構造の両方を備えていることに着目し、犠牲還元試薬存在下、可視光の照射による **[1]**²⁺ から **[1•H₂]**²⁺ への二電子還元反応を検討し、その反応機構が詳細に調べられている。さらに、より多くの電子を触媒内に貯蔵することを目的とし、ルテニウム上に二つ、三つの pbn 配位子を導入した $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{pbn})_2](\text{PF}_6)_2$ (**[2]**(PF_6)₂)、 $[\text{Ru}(\text{pbn})_3](\text{PF}_6)_2$ (**[3]**(PF_6)₂) が合成され、その光化学的四電子、六電子還元を検討されている。

アセトニトリル/トリエチルアミン混合溶媒中(4 : 1, v/v)、**[1]**²⁺ にキセノンランプ($\lambda > 420$ nm)を照射すると、pbn 配位子が一電子還元された錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn}^\cdot)]^+(\text{[1]}^+)$ が生成した。また、同様の光反応をアセトニトリル/トリエタノールアミン混合溶媒中(4 : 1, v/v)で行うと、**[1]**⁺ の生成は全く観測されず、**[1•H₂]**²⁺ のみが定量的に生成した。これらの結果から、**[1]**²⁺ から **[1•H₂]**²⁺ への還元反応では、まず **[1]**²⁺ の光励起によりルテニウム中心から pbn 配位子への一電子移動が起こり、ルテニウム中心が犠牲還元試薬により還元されることで **[1]**⁺ が生じ、**[1]**⁺ のプロトン化を経由して **[1•H₂]**²⁺ が生成していると考えられた。また、アセトニトリル/トリエチルアミン混合溶媒中では系内にプロトン源が少ないため、**[1]**⁺ が観測されたものと解釈された。そこで、**[1]**²⁺ から **[1•H₂]**²⁺ への還元反応を詳細に検討するために、**[1]**²⁺

と 10 mM 蟻酸ナトリウムを含む水溶液に電子線を照射し、発生する $\text{CO}_2^{\cdot-}$ を用いて $[1]^{2+}$ の還元を行い、その反応過程が過渡吸収スペクトルにより追跡された (パルス・ラジオリシス法)。その結果、 $[1]^{2+}$ は $\text{CO}_2^{\cdot-}$ により還元されて $[1]^+$ を与え、拡散律速でプロトン化を受けて $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbnH}')]^{2+}$ ($[1\cdot\text{H}]^{2+}$) を生成した後に、急速に二量体が形成され、不均化反応が起こり、2 電子還元体 $[1\cdot\text{H}_2]^{2+}$ と $[1]^{2+}$ を与えることが明らかとなった。

$[2](\text{PF}_6)_2$ および $[3](\text{PF}_6)_2$ は $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を原料として三ステップで合成されている。 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と二当量の pbn を *N,N*-ジメチルホルムアミド中で加熱還流することで、 $[\text{RuCl}_2(\text{pbn})_2]$ を得ている。これを 1,2-ジクロロメタン中、トリメチルオキソニウムイオンで処理して塩素を取り除いた後、粗生成物をアセトニトリル中で再結晶することで $[\text{Ru}(\text{pbn})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ を得ている。2-メトキシエタノール中、 $[\text{Ru}(\text{pbn})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ を一等量の bpy もしくは pbn とともに加熱攪拌することで、 $[2](\text{PF}_6)_2$ または $[3](\text{PF}_6)_2$ をそれぞれ得ている。

アセトニトリル/トリエチルアミン混合溶媒中(4 : 1, v/v)、 $[2]^{2+}$ および $[3]^{2+}$ にキセノンランプ ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を照射すると、それぞれ分子内の一つの pbn 配位子が一電子還元された $[2]^+$ および $[3]^+$ の生成が確認された。さらにアセトニトリル/トリエタノールアミン混合溶媒中(4 : 1, v/v) で光反応を行った場合は、対応する還元生成物 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{pbnH}_2)_2]^{2+}$ および $[\text{Ru}(\text{pbnH}_2)_3]^{2+}$ が生成した。このことから、 $[2]^{2+}$ や $[3]^{2+}$ のようにより多電子に関わる還元反応も、分子内の pbn 配位子が一つずつ $[1]^{2+}$ と同様の反応機構で還元されていくことで、最終的に四電子もしくは六電子還元体が生成すると考えられる。

以上の結果、本研究では、光増感機能と分子内に二、四、六電子の貯蔵が可能な配位子を有する金属錯体の合成し、可視光励起による二、四、六電子還元反応に成功し、その機構を明らかにしている。

論文の審査結果の要旨

本論文は補酵素 NAD 型の酸化還元能を持つ配位子 (pbn = 2-(2-pyridyl)benzo[*b*]-1,5-naphthyridine) を有するルテニウム錯体の合成、性質および光化学的多電子還元反応について報告したものであり、4 章からなっている。第 1 章では現代社会のエネルギー問題をふまえて、太陽光エネルギーを化学結合エネルギーに直接変換する人工光合成システムの有用性とそのシステム内における多電子移動触媒の必要性、そして NAD 型化合物や遷移金属錯体の光化学的多電子移動への利用について述べている。第 2 章では一つの pbn 配位子を有するルテニウム錯体の性質および光化学的二電子還元反応について明らかにしている。その錯体は犠牲還元試薬としてトリエタノールアミンを含むアセトニトリル中で可視光($\lambda > 420$ nm)照射を受けると、pbn 配位子が二電子還元反応を受け NADH 型になった錯体が生成することを明らかにしている。さらに、その反応の量子収率は 0.32 であり、非常に高効率の反応であることが述べられている。光化学的、電気化学的手法およびパルスラジオリシス法による中間体の観測から、犠牲試薬存在下での錯体は光照射により、pbn 配位子が一電子還元を受け、引き続いてプロトン化され中性の pbnH ラジカルが生成した後、pbnH 配位子が二量体を形成し、二量体内での電子およびプロトン移動による不均化反応により、錯体の 2 電子還元体と酸化体が 1 : 1 で生成することを明らかにしている。第 3 章では pbn 配位子を分子内に 2 個および 3 個有する二種のルテニウム錯体の合成、性質および光化学的四、六電子還元反応について明らかにしている。トリエタノールアミンを含むアセトニトリル中でこれらの錯体に可視光($\lambda > 420$ nm)を照射すると、対応する四、六電子還元体が生成することを明らかにしている。同様の光反応を犠牲還元試薬としてトリエチルアミンに代えると、ともに一電子還元体のみが生成されることから、これらの錯体の pbn 配位子が順次、還元され、その繰り返しで、光化学的四、六電子還元が進行していると考察している。第 4 章では 2 章、3 章の結論を総括し、本論文の結論について簡潔に述べている。

以上の通り本研究は NAD 型の配位子を有するルテニウム錯体が、これまで困難と考えられてきた光化学的多電子還元反応を、光化学的な一電子還元とその後のプロトン化および不均化の繰り返しにより容易に達成するという特筆すべき結果を見出しており、光励起多電子移動触媒への応用が期待される。これらの結果は太陽エネルギーの化学結合エネルギーへの変換方法の新たな枠を広げることが期待される。

本研究に関する論文は既に英文雑誌に一報報告しており、また英文雑誌で一報が印刷中である。これらのことを総合し、本論文は博士論文として十分であると審査委員全員一致で判断した。