

複素環が4つ連結した配位子を有する水素電子エネルギーキャリアの開発

上高原, 一輝

<https://hdl.handle.net/2324/7329461>

出版情報：九州大学, 2024, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：



九州大学大学院工学府
物質創造工学専攻

博士論文

複素環が4つ連結した配位子を有する
水素電子エネルギーキャリアの開発

上高原 一輝

目次

第 1 章 諸言	3
1-1. 序	3
1-2. 論文の構成	5
1-3. 参考文献	6
第 2 章 Rh を中心金属とする水素電子キャリアの開発と酢酸合成への利用	7
2-1. 序	8
2-2. 実験	8
2-2-1. 試薬と測定機器	8
2-2-2. 錯体の合成法	9
2-2-3. 3 と二酸化炭素の反応	10
2-2-4. ^{13}C 同位体標識実験	11
2-2-5. pH 調整	11
2-2-6. 1、2、3 の X 線結晶構造解析	11
2-3. 結果と考察	12
2-3-1. Rh ^{III} 錯体 1 の合成と同定	12
2-3-2. 錯体 1 と水素の反応と同定	13
2-3-3. 低原子価錯体 2 とヨードメタンの反応と同定	15
2-3-4. 錯体 3 と二酸化炭素の反応と同定	17
2-3-5. 錯体 1 による触媒反応	18
2-3-6. 同位体標識実験	19
2-3-7. 反応メカニズム	19
2-4. 結語	20
2-5. 参考文献	21
第 3 章 Co 二核中心を有する水素電子キャリアの開発	23
3-1. 序	24
3-2. 実験	24

3-2-1.	試薬および測定機器	24
3-2-2.	錯体の合成法	25
3-2-3.	錯体 2 による化学量論的なデカメチルフェロセニウムの還元	26
3-2-4.	$[\text{Ni}(\text{triphos})(\text{NO}_3)]$ {triphos = 1, 1, 1 - tris(diphenylphosphinomethyl)ethane} による化学量論的なデカメチルフェロセニウムの還元	26
3-2-5.	錯体 2 による化学量論的な <i>N</i> -メチルアクリジニウムイオンの還元	26
3-2-6.	電気化学測定	27
3-2-7.	1、2 および 4 の X 線結晶構造解析	27
3-3.	結果と考察	28
3-3-1.	錯体 1 の合成と同定	28
3-3-2.	錯体 2 の合成と同定	30
3-3-3.	錯体 2 の反応性	33
3-4.	結語	38
3-5.	参考文献	40
第 4 章	結言	43

発表論文目録

謝辞

第1章 諸言

1-1. 序

水素は、使用後に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源であり、カーボンニュートラル社会の実現には、欠かすことができない。例えば、燃料電池車などの輸送手段や燃焼による発電のための燃料、または化学工業への原料として利用されている。そのような水素の利用に基づく水素社会の実現のためには、水素の製造、運搬・貯蔵・使用が安全かつ簡便に安価で行われる必要がある¹⁻⁴⁾。水素の製造に関しては、現在再生可能エネルギーを用

分類	水素として貯蔵・輸送するキャリア	水素原子として貯蔵・輸送するキャリア	ヒドリドイオンとして貯蔵・輸送するキャリア	電子として貯蔵・輸送するキャリア
具体例	圧縮水素 液化水素 多孔質材料 (MOF)	アンモニア メタン	液体有機水素化物 金属水素化物 錯体水素化物	H ₂ 由来エネルギーキャリア
H ₂ のwt.%	100 ～14 (MOF)	17.8 (NH ₃)	4.3 (ギ酸) 6.2 (MCH) 0.87 (Ge)	0.14
燃料電池の燃料	H ₂ 自体が燃料	NH ₃ 自体が燃料	ギ酸自体が燃料 水素発生して、H ₂ が燃料	1回目は電子が燃料 (2回目からは水素が必要)
直接利用	水素を直接利用	アンモニアを直接利用	ギ酸を直接利用 MCHとGeは水素に戻す必要がある	電子を直接利用
温度	-253 °C 高圧	高温高圧	常温常圧	常温

図 1-1. 水素キャリアの例

いた水素製造が盛んに研究されている。製造した水素は気体であるため、そのままの状態では運搬・貯蔵するためには、新しいインフラ設備もしくは特殊な保存容器が必要となる。液化水素や圧縮水素として運搬する場合にも、温度管理や圧力保持のため特殊な保存容器が欠かせない(図 1-1)。そのため、簡便に水素を貯蔵・運搬・利用できる水素キャリアが必要である。現在報告されている水素キャリアは、大きく分けてそれぞれ水素分子、水素原子、ヒドリドイオンとして水素を貯蔵している。

炭素材料や metal organic framework (MOF)は、水素を吸着するため水素分子として運搬・貯蔵可能な水素キャリアである⁵⁾。その水素含有率は 14 wt%と大きい、水素吸着には低温かつ高圧の水素が必要となる。水素原子として利用するキャリアとしては他に、アンモニアやメタンが報告されている⁶⁾。アンモニアやメタンも高い水素含有率をもち(~17.8 wt%)、それ自体が燃料となるため直接の燃焼燃料として利用することができる特徴をもつ。しかし、水素の貯蔵段階において高温高圧を必要とする。ヒドリドイオンとして水素を貯蔵する

キャリアは、ギ酸⁷⁾、液体有機ハイドライド(メチルシクロヘキサン等)⁸⁾、錯体水素化物⁹⁾などが挙げられる。ギ酸は、常温常圧で水素と CO₂ で製造可能であるが、水素を取り出した後に CO₂ を排出してしまう。液体有機ハイドライドなどは、水素として使用する際に高温を必要とする。このように、それぞれの水素キャリアには一長一短あり、すべての条件を満たす水素キャリアは未だ開発されていない。一貫して水素キャリアに求められる条件として、常温常圧で水素を貯蔵し、特殊な容器を必要とせずに運搬でき、常温常圧で使用できることが挙げられる。

自然界に目を向けると、水素酸化酵素である[NiFe]ヒドロゲナーゼは、水素と常温常圧で反応し、ヒドリド活性種を経て、低原子価種に水素の電子を貯蔵することができている^{10, 11)}。さらに、この電子を外部基質の電子還元を利用してしている。その反応メカニズムを、図 1-2 に示す。反応は、Ni-Sia と呼ばれる Ni^{II}Fe^{II} の状態から始まり、水素との反応により、Ni-R と呼ばれる Ni^{II}Fe^{II} のヒドリド種を与える。このヒドリド種から電子とプロトンが放出されることで、Ni-C を経て、Ni-L と呼ばれる Ni^IFe^{II} の低原子価種が生成する。この低原子価種は、外部基質を還元する。この[NiFe]ヒドロゲナーゼの水素からの電子抽出機構を模倣することで、小江らによって新しい水素キャリアが開発された。

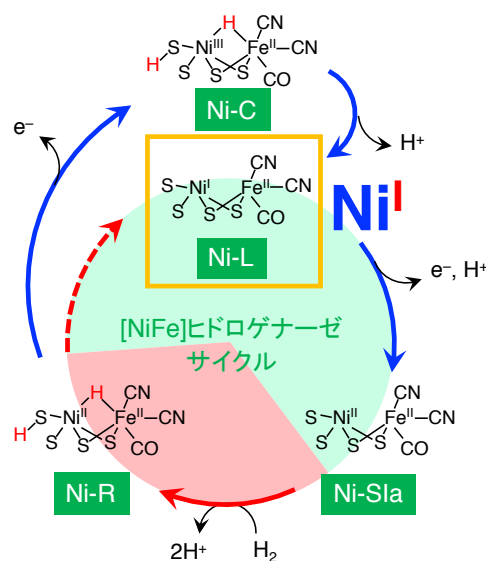


図 1-2. ヒドロゲナーゼの水素からの電子貯蔵メカニズム

開発された水素キャリアは、水素からの電子を抽出して運搬・使用できる水素電子キャリアである¹²⁾。この水素電子キャリアは、常温で水素から電子を貯蔵でき、固体状態で3ヶ月安定に存在でき、常温で還元反応に使用できる。さらに、それ自体を触媒としても利用できるという、他の水素キャリアにはない特徴をもつ。水素からの電子貯蔵のメカニズムを図 1-3 に示す。出発錯体は、[NiFe]ヒドロゲナーゼと同様に、Ni^{III} 中心をもつ錯体 **1** である。この錯体 **1** の2分子が水素一分子と反応することで、2分子の水素電子キャリアが生成する。

この際、水素からの1電子を貯蔵するため、Ni^I水素電子キャリアが生成する。生成したNi^I水素電子キャリアは、常温で電子アクセプターと反応し、出発のNi^{II}種を生成する。しかし、このNi^I水素電子キャリアは水素からの電子抽出に高圧の水素、有機溶媒や塩基を使用する必要がある。

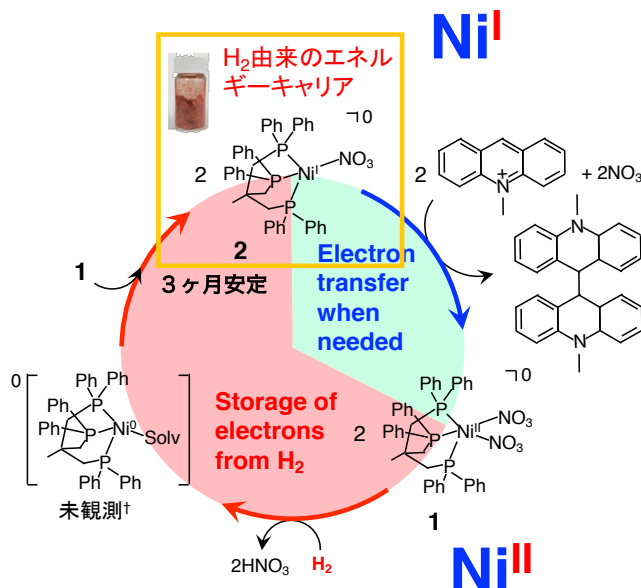


図 1-3. Ni 水素電子キャリアにおける水素からの電子貯蔵メカニズム

本論文では、水素電子キャリアの開発を目的とし、[NiFe]ヒドロゲナーゼの鉄側の金属中心の構造に着目した水素電子キャリアの開発（第2章）および[NiFe]ヒドロゲナーゼの二核構造に着目した水素電子キャリアの開発（第3章）を行なった。

1-2. 論文の構成

ここでは本論文の具体的な構成について記述する。本論文では水素からの電子を取り出す水素電子キャリアの開発を目的として、以下のような構成で議論を行う(図 1-4)。

第2章では、Rh を中心金属とする常温常圧での水素からの電子抽出と、そのキャリアを利用した酢酸合成について述べる。第3章では、Co を中心金属とする二核水素電子キャリアの合成とその反応性の評価について述べる。

それぞれの水素キャリアを開発するにあたって、本研究では、複素環が連結した配位子を用いた。複素環を連結させることで、複素環による金属中心の電子状態のコントロールに加えて、キレート効果によって生成する水素電子キャリアの安定化を期待した。さらに、本研究では、d⁸ の低原子価種が生成してくるため(2章および3章に記載)、4つの複素環によって金属中心を取り囲み、平面構造を安定化する狙いもある。

第4章ではこれまでに得られた知見を総括し、本論文の意義と今後の展望について記述した。

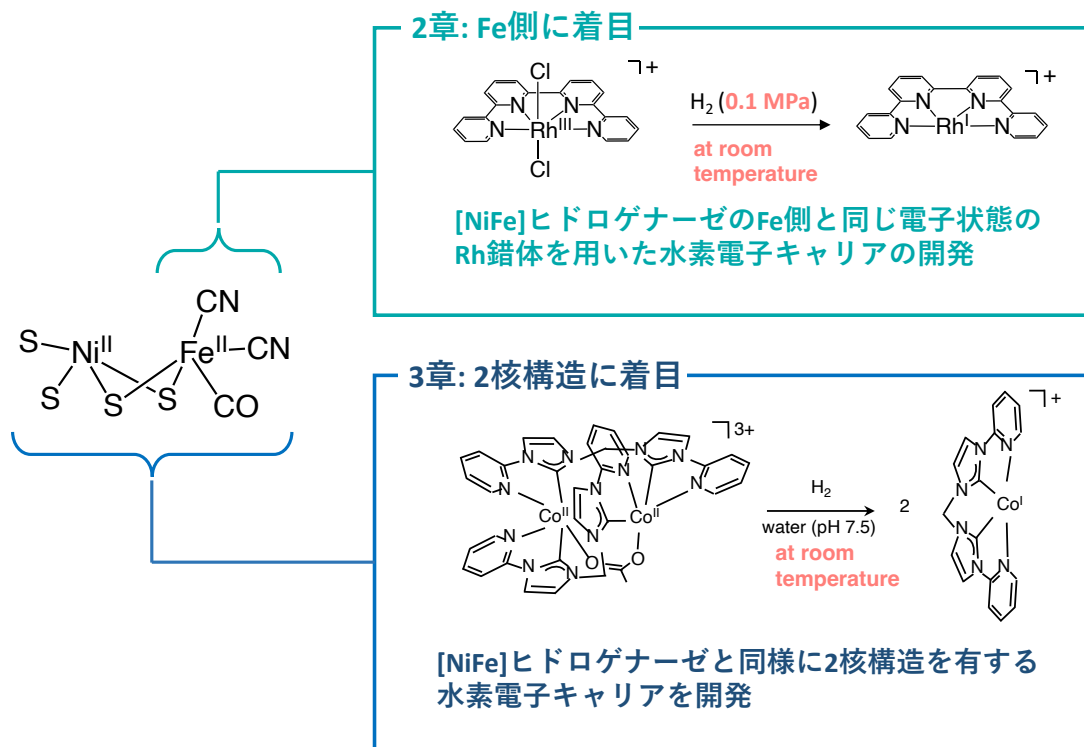


図 1-4. 本論文の概念図

1-3. 参考文献

1. A. Kováč, M. Paranos, D. Marcius, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 10016–10035.
2. M. D. Allendorf, V. Stavila, J. L. Sinder, M. Witman, M. E. Bowden, K. Brooks, B. L. Tran, T. Autrey, *Nat. Chem.*, 2022, **14**, 1214–1223.
3. M. R. Usman, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2022, **167**, 112743.
4. J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 656–675.
5. M. R. Usman, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2022, **167**, 112743.
6. K. E. Lamb, M. D. Dolan, D. F. Kennedy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 3580–3593.
7. N. Onishi, G. Laurenczy, M. Beller, Y. Himeda, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 317–332.
8. P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 74–85.
9. T. He, H. Cao, P. Chen, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1902757.
10. W. Lubitz, H. Ogata, O. RuÅndiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 4081–4148.
11. H. Ogata, K. Nishikawa, W. Lubitz, *Nature*, 2015, **520**, 571–574.
12. C. Takahashi, T. Yatabe, H. Nakai, S. Ogo, *Chem.–Eur. J.* 2023, **29**, e202302297, DOI: 10.1002/chem.202302297.

第2章 Rh を中心金属とする水素電子キャリアの開発と酢酸合成への利用

概要

本章では、常温常圧での水素から電子を取り出し運搬可能な水素電子キャリアの開発することを目的に、Rh を金属中心とする水素電子キャリアの開発を行なった。具体的には、水素との反応を促進する複素環が4つ連結した強い逆供与性配位子の quaterpyridine を支持配位子とした Rh 単核錯体を合成し、水素との反応による電子貯蔵能を調べた。水素との反応によって得られた水素電子キャリアを単離し、その構造を明らかにした。水素電子キャリアの反応性を調べる目的で、基質であるヨードメタンおよび二酸化炭素との反応を調べたところ、酢酸の生成が確認できた。この反応は、水素電子キャリアによって、触媒できることもわかった。反応メカニズムとしては、図 2-1 に示すように、 Rh^{III} 錯体による水素からの電子抽出過程(赤領域)、Rh 金属中心への電子貯蔵(緑領域)、貯蔵した電子を用いた酢酸生成過程(青領域)から成る。

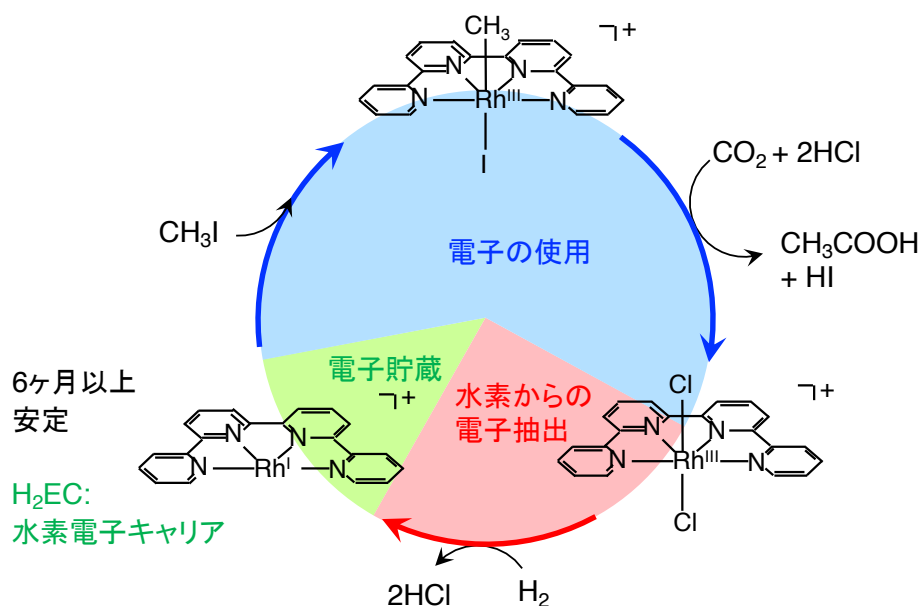


図 2-1. Rh を中心金属とする水素電子キャリアの生成と酢酸合成サイクル

2-1. 序

自然界では、NiFe ヒドロゲナーゼ酵素が水中の水素から電子を抽出し各電子受容体に電子移動を行っている¹⁾。自然界の生物が水中にて水素を利用するこの機能は、水素の利用において水中での電子供与体としての可能性だけでなく、電子受容体として二酸化炭素と反応する際の有機材料の合成手段にもなるため非常に関心が向けられている。言うまでもなく、二酸化炭素を工業的合成に利用することは経済や環境に大きな恩恵をもたらす²⁾。それゆえに、NiFe ヒドロゲナーゼは水中において水素を電子源として利用できる触媒の開発の指針を示すことができると考えられた。その一例として、水素を用いて二酸化炭素から有機原材料を得る例が Qian らによって報告された^{3a,b)}。彼らはモンサント法の代替として、二酸化炭素・メタノール・水素とロジウム触媒を有機溶媒中で混合させることで酢酸の合成を行った^{3c)}。この発見は当分野にて重要な一步を提示したが、反応メカニズムの同定には至らなかった。この分野にて更なる進歩をもたらすために、水素活性化触媒の機構開発が求められており、当研究室では NiFe ヒドロゲナーゼ模倣触媒の開発によって研究を推進してきた⁴⁾。そして実際に、これらの研究にて水素活性化における二つの重要な原理を解明するに至った。一つは、水はグリーン溶媒だけでなく、中心金属近傍の水素から電子を残してプロトンを取り出せるルイス塩基としても機能すること。もう一つは、そのようにして生成された被還元金属中心は高い電子密度を非局在化する電子求引性配位子と結合している必要があることである⁵⁾。すなわち、ピリジン環を4つ連結させることで、金属の電子密度を低下させることができる。さらに生成する d^8 の低原子価種を平面構造によって安定化する。本章では、二酸化炭素・ヨードメタン・水素を用いた酢酸合成を報告するだけでなく、水性媒体中で反応を行なった。さらに、ロジウム錯体の二つの中間体の結晶構造を提示することで、触媒デザインの主要な条件を伴った詳細な反応メカニズムを得た。

2-2. 実験

2-2-1. 試薬と測定機器

実験はすべて窒素雰囲気下、標準的なシュレンクテクニックとグローブボックスを使って行った。アセトニトリルを窒素雰囲気下で CaH_2 を添加して蒸留した。メタノールは使用前に Mg/I_2 を添加して蒸留した。 H_2 (99.9999%)、 CO (99.99%)は住友精化から購入した。超純水ヨードメタンおよび KPF_6 は富士フイルム和光純薬株式会社から、 NaCF_3SO_3 は東京化成株式会社から、 $\text{DMSO}-d_6$ および $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ は Cambridge Isotope Laboratories Inc. からそれぞれ購入した。これらの試薬は、特に精製することなく使用した。2,2':6',2'':6'',2'''-quaterpyridine (qpy)は文献の方法に従って合成した⁶⁾。

ESI-MS データは日本電子 JMS-T100LC AccuTOF で取得した。この測定法は、下記機構で目的サンプルの質量分析を行う。すなわち、試料溶液に高電圧を印可し、霧化ガス(ネブライザーガス)を流しスプレーすることで、印可した電圧と同符号の細かな帯電液滴が作られ、

電荷同士の反発力が液体の表面張力をこえると分裂し、蒸発と分裂を繰り返すことにより、試料イオンが気相中に放出される(イオン蒸発)。その後、イオンはフライトチューブ内に導入され、質量に応じた一定の速度で直線状に飛行し検出器に到達する。この一定距離のイオンの飛行時間からイオンの質量を算出する。検出イオンの m/z (質量電荷数比)と飛行時間は式 A で表され、距離 L 、加速電圧 V 、電気素量 e はそれぞれ定数となるため、飛行時間 t は m/z のルートに比例することが分かる。

$$t = L\sqrt{m/z \times 1/2eV}$$

一定飛行距離では質量が小さいイオンは早く、質量の大きいイオンは遅く検出器に到達することになり、この時間差は質量差に変換できる。また、ESI-MS の測定結果の横軸にある m/z (質量電荷数比)は、対象となる化合物がイオン化した際のイオンの質量(m)を、イオンの電荷数(z)で割った値で示される。本論文で示す質量は、モノアイソトピック質量(主同位体で構成される分子の質量を精密質量で表したもの)である。ピークの同位体分布に関しては、各元素の天然存在比を反映した同位体分布をシミュレーションしている。プロトン NMR (^1H NMR) スペクトルは Bruker Avance III 600 FT-NMR スペクトロメータで記録した。DMSO- d_6 での化学シフトはテトラメチルシラン(TMS)を基準とした。Ultraviolet-visible-near-infrared (UV-vis-NIR)スペクトルは JASCO V-670 UV-visible-NIR 分光光度計で記録した。GC-MS 分析は、Agilent 5977B MSD に装着した Agilent 7890B GC (Ar キャリア) を用いて実施した。High performance liquid chromatography (HPLC)分析は、逆層 C18 カラム (TSK-GEL ODS-100 V 4.6 mm x 250 mm, particle size 5 mm)を装着した Agilent 1260 HPLC を用いて実施した。X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)分析は、アルミナアノードを X 線源として ULVAC PHI 5000 VersaProbe II を用いて実施した。結合エネルギーは、配位子の炭素原子の C 1s 結合エネルギーが 284.5 eV であると仮定して補正した⁷⁾。元素分析は Yanaco CHN coder (MT-5) を用いて行った。

2-2-2. 錯体の合成法

[Rh^{III}(qpy)Cl₂](Cl) {[1](Cl)}の合成

Rh^{III}Cl₃ (67 mg, 0.32 mmol)と qpy (100 mg, 0.32 mmol)のエタノール溶液(20 mL)を 5 時間還流した。得られた溶液を室温まで冷ました後に、明褐色粉末を濾過により集めた。得られた粉末はジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥して回収した{収率: Rh^{III}Cl₃ を基準にして 62%}。NMR スペクトルのピークの帰属は以下の通りである。 ^1H NMR (600 MHz, in DMSO- d_6 , referenced to TMS): δ 8.09 (t, 2H, C-H), 8.54 (t, 2H, C-H), 8.70 (t, 2H, C-H), 8.90 (d, 2H, C-H), 8.94 (dd, 4H, C-H), 9.66 (d, 2H, C-H)。ESI マススペクトルのピーク帰属は以下の通りである。ESI-MS (in methanol): m/z 483.1 {[1]⁺, I = 100% in the range of m/z 200 to 2000}。元素分析結果は下記の通りである。Anal. Calcd for 1·3.5H₂O: C₂₀H₂₁Cl₃N₄O_{3.5}Rh: C, 41.23; H, 3.63; N, 9.62%.

Found: C, 41.26; H, 3.38; N, 9.61%

[Rh^I(qpy)](CF₃SO₃) {[2](CF₃SO₃)}の合成

[1](Cl) (20 mg, 38.5 μmol)の懸濁水溶液(pH 2.0-10、6 mL)を室温、水素雰囲気(0.1–0.6 MPa)で 12 時間攪拌した。得られた溶液に NaCF₃SO₃ (9.9 mg, 57.5 μmol)の水溶液を添加した。生成した黒色沈澱を濾過により集め、蒸留水で洗浄した後に真空乾燥した{収率: [1](Cl)を基準として 72%}。ESI マススペクトルのピーク帰属は以下の通りである。ESI-MS (in methanol): m/z 413.0 {[2]⁺, I = 100% in the range of m/z 200 to 2000}。元素分析結果は下記の通りである。Anal. Calcd for [2](CF₃SO₃) + 0.2NaCF₃SO₃: C_{21.2}H₁₄F_{3.6}N₄Na_{0.2}O_{3.6}RhS_{1.2}: C, 42.67; H, 2.36; N, 9.39%. Found: C, 42.56; H, 2.40; N, 9.35%.

[Rh^{III}(qpy)(CH₃)](I) {[3](I)}の合成

遮光条件下にて、[2](Cl)の水溶液(pH 2.0–10、6.4 mM、3 mL)にヨードメタン(12 μL, 193 μmol)を添加した。混合溶液を 6 時間攪拌すると黄色の沈殿物が生成し、これを濾過により集め少量の蒸留水で洗浄した後に真空乾燥した。この黄色粉末をアセトニトリル/DMF (1/4)に溶かして不溶物を濾過により取り除いた。その濾液にジエチルエーテルをゆっくり蒸気拡散することで再結晶化を行った。析出した橙色結晶を濾過により集め真空乾燥した{収率: [2](Cl)を基準として 32%}。NMR スペクトルのピークの帰属は以下の通りである。¹H NMR (600 MHz, in DMSO-*d*₆, referenced to TMS): δ 0.79 (d, 3H, Rh-CH₃), 7.96 (t, 2H, C-H), 8.43 (t, 2H, C-H), 8.54 (t, 2H, C-H), 8.77–8.80 (m, 6H, C-H), 9.43 (d, 2H, C-H)。ESI マススペクトルのピーク帰属は以下の通りである。ESI-MS (in methanol): m/z 554.9 {[3]⁺, I = 100% in the range of m/z 200 to 2000}。元素分析結果は下記の通りである。Anal. Calcd for [3](I)·0.5(CH₃)₂NCHO: C_{22.5}H_{20.5}I₂N_{4.5}O_{0.5}Rh: C, 37.60; H, 2.88; N, 8.77%. Found: C, 37.73; H, 2.72; N, 8.53%.

2-2-3. 3 と二酸化炭素の反応

3 と二酸化炭素の段階的反応と酢酸の分析

[3](I)(3.0 mg, 4.39 μmol)を蒸留水(pH 2.0、1.5 mL)に溶かした水溶液を 80°C、二酸化炭素雰囲気(0.8 MPa)で 12 時間攪拌した。得られた溶液を室温まで冷ました後に、一部(800 μL)をシリカショートカラムに通すことで錯体を除去した。酢酸の生成量は HPLC により定量した。移動層は、リン酸(0.1v/v%)を添加した水/アセトニトリル(98/2)を 1.0 mL min⁻¹の流速で用いた。酢酸の収率は[3](I)を基準として 12%であった。

酢酸生成の触媒反応

水/メタノール(1/1)溶液(pH 2.0、3.9 mL)に[1](Cl)(1.0 mg, 1.92 μmol)とヨードメタン(6.7 μL, 108 μmol)、LiBr (54 mg, 0.62 mmol)を添加した溶液を 80°C、水素(0.15 MPa)二酸化炭素(0.8 MPa)雰囲気下で 24 時間攪拌した。得られた溶液を室温まで冷ました後に、一部(800 μL)を

シリカショートカラムに通すことで錯体を除去した。酢酸の生成量は HPLC により定量した。移動層は、リン酸(0.1v/v%)を添加した水/アセトニトリル(98/2)を 1.0 mL min^{-1} の流速で用いた。生成された酢酸の触媒回転数は HPLC により 1 と確かめられた(TON = mol of acetic acid/mol of 1)。1、水素、二酸化炭素、ヨードメタンが存在しない時に触媒生成物である酢酸は生成しないことがブランクとの比較で確かめられた。

GC-MS による酢酸の定量分析

水/メタノール(1/1)溶液(pH 2.0, 3.9 mL)に[1](Cl)(1.0 mg, 1.92 μmol)とヨードメタン(6.7 μL , 108 μmol)、LiBr (54 mg, 0.62 mmol)を添加した溶液を 80°C 、水素(0.15 MPa)二酸化炭素(0.8 MPa)雰囲気下で 24 時間攪拌した。得られた溶液を室温まで冷ました後に、一部(350 μL)にジエチルエーテル(1.4 mL)を添加して 30°C 、30 分攪拌した。有機層を 500 μL に濃縮し、GC-MS により溶液中の酢酸を検出した。

2-2-4. ^{13}C 同位体標識実験

ヨードメタンを用いた実験と同様の手法で、 ^{13}C ヨードメタン(6.7 μL , 108 μmol)を用いて行った。生成物である $^{13}\text{CH}_3\text{COOH}$ は GC-MS を用いて検出した。

2-2-5. pH 調整

水溶液の pH 値は、1.0 M 硝酸を用いて調整した。水溶液の pH 値は、ステンレス製マイクロ pH プローブ (IQ Scientific Instruments Inc., PH15-SS) を取り付けした pH メーター (IQ200) により測定した。

2-2-6. 1、2、3 の X 線結晶構造解析

[1](Cl)のエタノール溶液を室温で蒸散し、[1](Cl)の単結晶を得た。[2](CF₃SO₃)の DMF 溶液にアセトンを室温で蒸気拡散し、[2a](CF₃SO₃)の単結晶を得た。[3](I)のアセトニトリル溶液に KPF₆存在下でジエチルエーテルを室温で蒸気拡散して、[3](PF₆)の単結晶を得た。測定は共焦点単色 Mo-K α 線($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)を用いたリガク XtaLAB P200 にて行なった。データの収集と処理は、CrystalClear プログラムを用いて行った。すべての計算は、CrystalStructure 結晶学的ソフトウェアパッケージを用いた。[1](Cl)、[2](CF₃SO₃)、[3](PF₆)の結晶学的データは、Cambridge Crystallographic Data Center に CCDC-2054176 (1)、2054177 (2)、2054178 (3)として保管されている。それぞれの結晶構造は、ORTEP(Oak Ridge thermal ellipsoid plot)図で示しており、異方性温度因子(熱振動)を楕円体で示している。データの複製は CCDC のアプリケーションから無料で取得できる, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK {fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk}。

2-3. 結果と考察

2-3-1. Rh^{III} 錯体 1 の合成と同定

三塩化ロジウムと ppy とをエタノール中にて還流することでロジウム三価ジクロロ錯体 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{ppy})\text{Cl}_2](\text{Cl})$ {[1](Cl), ppy = 2,2':6',2'':6'',2''':6'''-quaterpyridine} を合成し、X 線結晶構造解析 (図 2-2)、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS、図 2-3)、 ^1H NMR 測定 (図 2-4) で同定を行なった。

X 線解析に適した錯体 1 の単結晶は錯体 1 のエタノール溶液から得られた。図 2-2 が錯体 1 の ORTEP 図である。ロジウムの金属中心は歪んだ八面体構造をとっており、ppy 配位子がエカトリアル位に、二つの塩化物イオンがアキシャル位に配位していた。陽イオン ESI 質量分析では、主ピークに m/z 483.1 {relative intensity (I) = 100 % in the range of m/z 100–2000} が見られ、これは [1]⁺ の同位体分布の計算値とよく一致していた (図 2-3)。 ^1H NMR シグナルは、ppy 配位子のプロトンに帰属される芳香属領域にシグナルが観測された。(図 2-4)

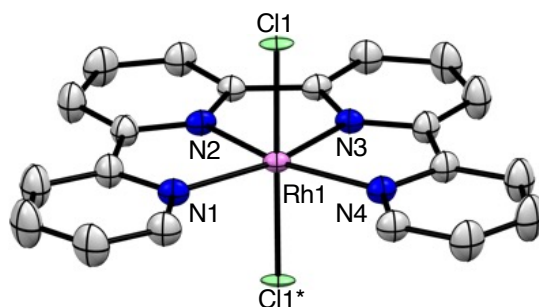


図 2-2. 錯体 1 の ORTEP 図. カウンターアニオン (Cl^-)、溶媒 (H_2O) および水素原子は省略している。主要な原子間距離 ($\text{\AA}$) および角度 ($^\circ$): $\text{Rh1}-\text{Cl1} = 2.3272(10)$, $\text{Rh1}-\text{N1} = 2.080(6)$, $\text{Rh1}-\text{N2} = 1.931(5)$, $\text{Rh1}-\text{N3} = 1.940(5)$, $\text{Rh1}-\text{N4} = 2.081(6)$, $\text{N1}-\text{Rh1}-\text{N4} = 118.1(2)$, $\text{N2}-\text{Rh1}-\text{N3} = 82.6(2)$, $\text{N1}-\text{Rh1}-\text{N2} = 79.6(2)$, $\text{N3}-\text{Rh1}-\text{N4} = 79.6(2)$ 。

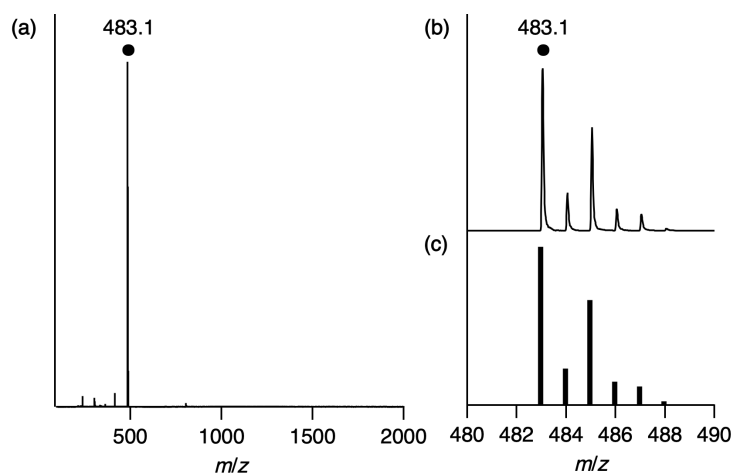


図 2-3. (a) 錯体 1 の陽イオン ESI-MS スペクトル. (b) (a) のスペクトルの m/z 480–490 領域の拡大図. [1]⁺ に対応する $m/z=483.1$ のシグナル. (c) [1]⁺ の理論値.

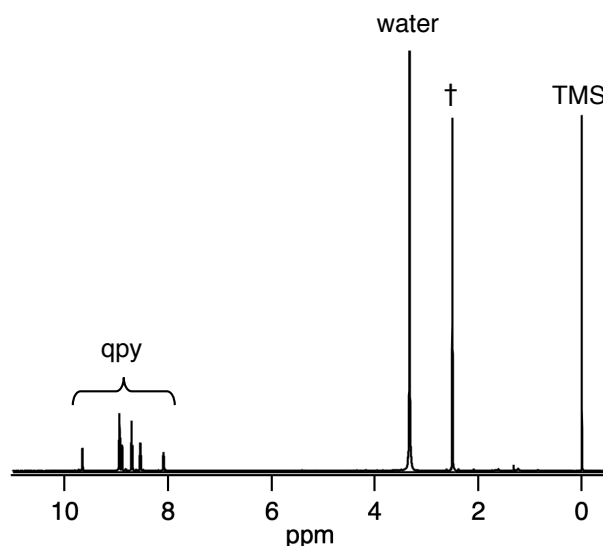


図 2-4. DMSO- d_6 中の錯体 **1** の ^1H NMR スペクトル. †:ジメチルスルホキシド

2-3-2. 錯体 **1** と水素の反応と同定

錯体 **1** は水中(pH 2.0-10)、室温で水素(0.1 MPa)と反応し、水溶性の低原子価ロジウム一価錯体 $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{qpy})](\text{Cl})$ {[**2**](Cl)}が生成した。電子求引性の ppy によって低原子価であるロジウム一価中心の安定化が促進されることで水素の二電子がロジウム中心に移動した。水は溶媒であるとともに、水素由来のプロトンを取り出すことでこの反応を促進している^{5d)}。錯体 **2** は X 線分析(図 2-5), ESI-MS (ESI, 図 2-6), UV-vis-NIR 吸光分光法(図 2-7), X 線光電子分光法(XPS, 図 2-8)、元素分析といった分光法及び質量分析法にて同定した。Cl⁻を CF₃SO₃⁻へカウンターアニオン交換することで X 線解析に適した黒色結晶[**2**](CF₃SO₃)を得た(図 2-5)。この分析結果より、中心金属のロジウムが三価から一価への二電子還元をすることにより d⁸ 低スピンの起因する八面体構造から平面四角形構造への構造変化が示された⁸⁾。錯体 **2** の陽イオン ESI 質量分析にて主ピークとして m/z 413.0 ($I = 100\%$ in the range of m/z 100–2000)が見られた。このシグナルは[**2**]⁺ の同位体分布の計算値とよく一致していた(図 2-6)。また錯体 **2** の UV-vis-NIR 吸収スペクトルは 600-1200nm にブロードな吸収帯が見られ(図 2-7)、これは過去にロジウム一価ポリピリジル錯体の吸収スペクトルにて観測された特徴であった⁹⁾。錯体 **2** の XP スペクトルより(図 2-8)、Rh 3 $d_{3/2}$ と 3 $d_{5/2}$ に当たる 306.8 及び 311.5 eV の結合エネルギーが観測され、それぞれロジウム三価錯体 **1** のそれよりも低くなった(309.2, 313.9 eV)。これらの結果は錯体 **2** が一価のロジウム中心を持っていることを示している¹⁰⁾。

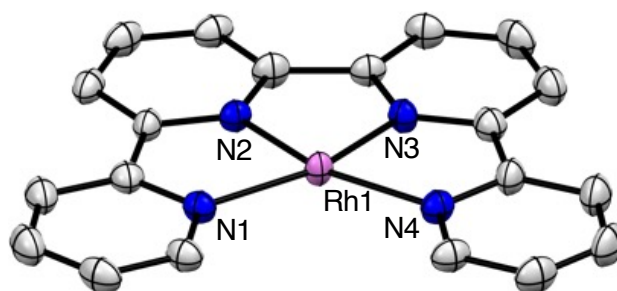


図 2-5. 錯体 **2** の ORTEP 図. カウンターアニオン(CF_3SO_3^-)および水素原子は省略している。主要な原子間距離($\text{\AA}$)および角度($^\circ$): $\text{Rh1-N1} = 2.081(4)$, $\text{Rh1-N2} = 1.929(4)$, $\text{Rh1-N3} = 1.931(4)$, $\text{Rh1-N4} = 2.082(4)$, $\text{N1-Rh1-N4} = 118.95(18)$, $\text{N2-Rh1-N3} = 81.93(18)$, $\text{N1-Rh1-N2} = 79.54(18)$, $\text{N3-Rh1-N4} = 79.58(17)$.

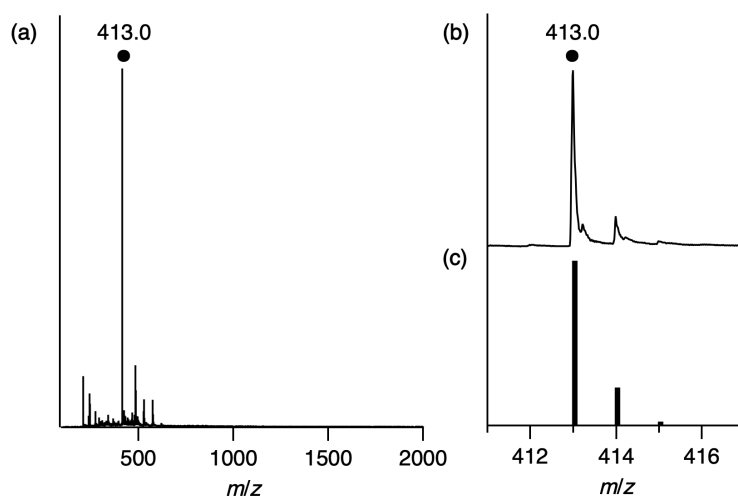


図 2-6. (a)錯体 **2** の陽イオン ESI-MS スペクトル. (b) (a)のスペクトルの m/z 410–420 領域の拡大図. $[\mathbf{2}]^+$ に対応する $m/z=413.0$ のシグナル. (c) $[\mathbf{2}]^+$ の理論値.

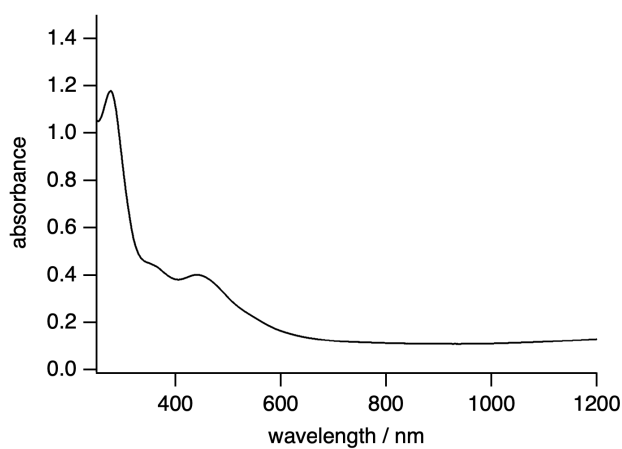


図 2-7. 室温、12 時間、水 (pH 5.5) 中で $[\mathbf{1}](\text{Cl})$ と水素の反応後の UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 0.1 cm

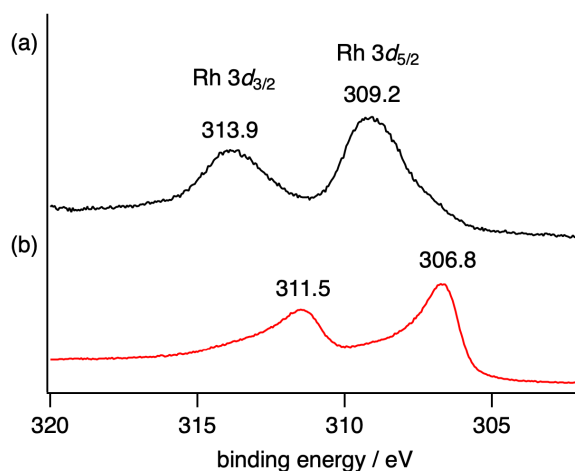


図 2-8. Rh3d 領域における(a)Rh^{III} 錯体[1](Cl)、(b) Rh^I 錯体[2](CF₃SO₃)の XPS スペクトル

2-3-3. 低原子価錯体 2 とヨードメタンの反応と同定

ロジウム一価錯体 **2** は水中(pH2.0-10)にてヨードメタンと反応して水溶性のロジウム三価ヨードメチル錯体[Rh^{III}(qpy)(CH₃)I](I) {[3](I)}を生成した。この工程における一価ロジウムへのヨードメタンの酸化的付加は、水素由来の二電子がロジウム中心を介してヨードメタンに移動することを意味している。錯体 **3** の同定は X 線解析 (図 2-9), ESI-MS (図 2-10, ESI), ¹H NMR(図 2-11)及び元素分析によって行われた。錯体 **2** の水溶液にヨードメタンを添加すると、UV-vis-NIR にて 400 nm の吸収帯の消失が確認された(図 2-12)。また[3](PF₆)の単結晶は I⁻から PF₆⁻へのカウンターイオン交換をした錯体 **3** のアセトニトリル溶液をエーテル拡散することによって得られた(図 2-9)。³[3](PF₆)の ORTEP 図より、ヨードメタン由来のメチル及びヨウ素配位子がロジウム中心に配位していることが明らかになった。中心金属のロジウムはメチル配位子、ヨウ化物イオン及び ppy 配位子で構成される歪んだ八面体構造をとっている。この Rh1-C1 距離はそのほかのロジウム三価メチル錯体のそれと同様の距離になっている¹¹⁾。反応溶液の陽イオン ESI 質量分析では、主ピークに m/z 554.9 {relative intensity (I) = 100 % in the range of m/z 100–2000}が見られ、これは[3]⁺の同位体分布の計算値とよく一致していた(図 2-10)。また錯体 **3** の ¹H NMR スペクトルでは、0.79 ppm にカップリング定数 2 Hz のダブルットピークが見られた(図 2-11)。これは、1/2 の核スピンをもつロジウム三価中心とメチル基プロトンとのスピンスピン相互作用によるものと期待されるパターンである。

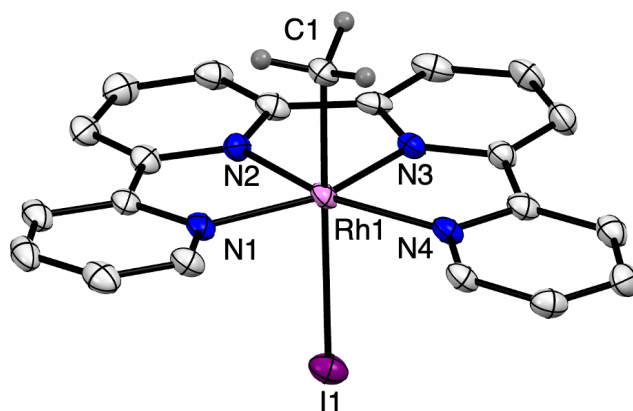


図 2-9. 錯体 **3** の ORTEP 図. カウンターアニオン(PF_6)、溶媒(アセトニトリル)および qpy の水素原子は省略している。主要な原子間距離($\text{\AA}$)および角度($^\circ$): $\text{Rh1-C1} = 2.094(5)$, $\text{Rh1-I1} = 2.8026(8)$, $\text{Rh1-N1} = 2.084(4)$, $\text{Rh1-N2} = 1.928(4)$, $\text{Rh1-N3} = 1.938(4)$, $\text{Rh1-N4} = 2.079(4)$, $\text{N1-Rh1-N4} = 118.94(16)$, $\text{N2-Rh1-N3} = 81.98(18)$, $\text{N1-Rh1-N2} = 79.57(17)$, $\text{N3-Rh1-N4} = 79.49(17)$.

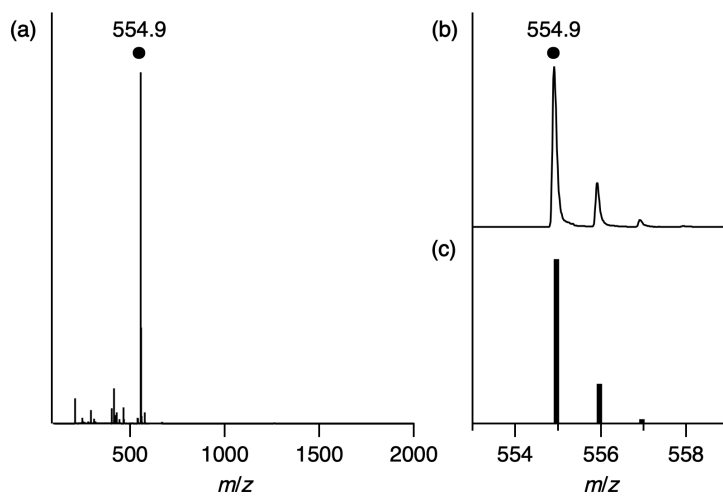


図 2-10. (a)錯体 **3** の陽イオン ESI-MS スペクトル. (b) (a)のスペクトルの m/z 555–559 領域の拡大図. $[\mathbf{3}]^+$ に対応する $m/z = 554.9$ のシグナル. (c) $[\mathbf{3}]^+$ の理論値.

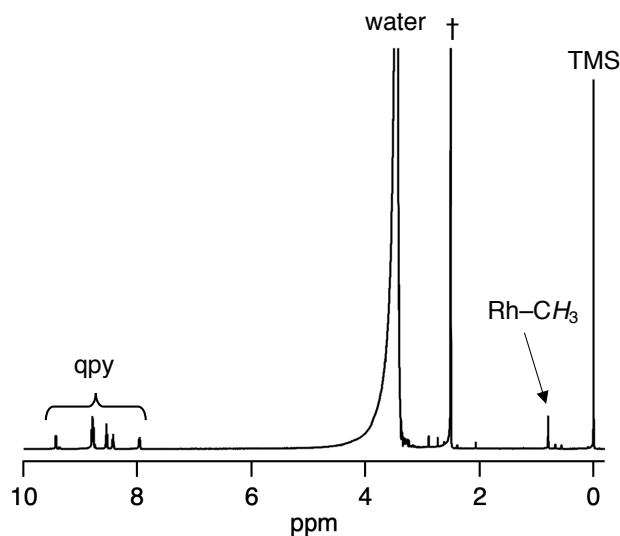


図 2-11. DMSO- d_6 中の錯体 **1** の ^1H NMR スペクトル. †:ジメチルスルホキシド

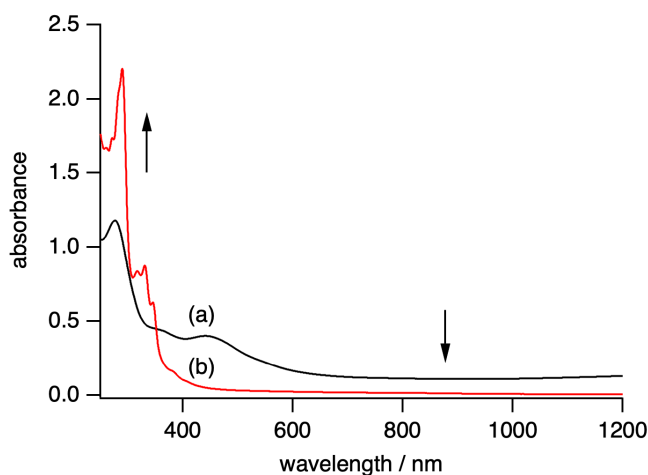


図 2-12. 水中での(a)錯体**2**(Cl)および(b) 5 当量のヨードメタンと 30 分反応後の UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 0.1 cm

2-3-4. 錯体 **3** と二酸化炭素の反応と同定

錯体 **1** と水素及び錯体 **2** とヨードメタンの段階的な反応に引き続き、最終の反応である錯体 **3** と二酸化炭素の反応を行なった。pH 2.0 の水中にて、錯体 **3** と二酸化炭素(0.8 MPa)とを 80°C 12 時間反応させた。この反応で、**[3]**(I)基準で収率 12%の酢酸が無事生成されたことが高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて定量された(図 2-13)。錯体 **3** と二酸化炭素との反応溶液の陽イオン ESI 質量分析では、主ピークに m/z 666.9 {relative intensity (I) = 100 % in the range of m/z 100–2000}が見られ、それは、錯体 **1** のヨウ素誘導体であるロジウム三価ジヨード錯体 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{qpy})\text{I}_2]^+$ (**4**)の計算分布とよく一致していた(図 2-14)。これは、錯体 **3** の Rh-

C 結合への二酸化炭素挿入の後にプロトン化によって酢酸が得られていることを明らかに示している。これらの反応により、水素の電子を利用してヨードメタンを活性化と二酸化炭素の還元を行い、それによって水中での酢酸合成の各反応の成功が各々確認された。

2-3-5. 錯体 1 による触媒反応

段階的な反応を確立したので、続いてルイス酸として LiBr 存在下での水素・二酸化炭素・ヨードメタンからの酢酸合成における錯体 1 の触媒活性について検証した。反応は水素 0.15 MPa、二酸化炭素 0.8 MPa、80 °C、24 h、H₂O/CH₃OH (1/1)、pH 2.0 の条件にて行った。生成された酢酸はガスクロマトグラフィー質量分析で同定、HPLC で定量し、その結果最大触媒回転数 (TON) は 1 と推定された (TON, mol of acetic acid/mol of complex 1)。錯体 1、水素、

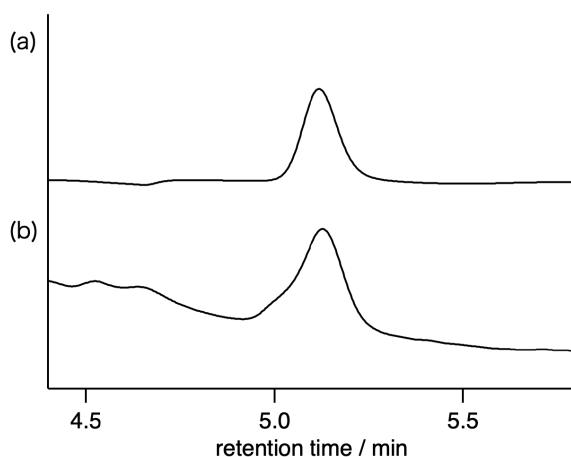


図 2-13. 水中での(a)酢酸のオーセンティックおよび(b)[3](I)と二酸化炭素の反応後の溶液の液体クロマトグラフィー. 移動層：リン酸 (0.1v/v%)を添加した水/アセトニトリル (98/2)溶液.

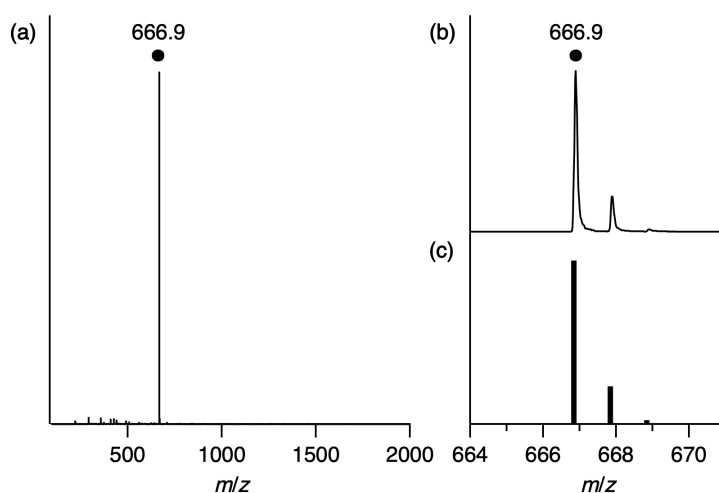


図 2-14. (a)錯体 4 の陽イオン ESI-MS スペクトル. (b) (a)のスペクトルの m/z 664–671 領域の拡大図. $[4]^+$ に対応する $m/z=666.9$ のシグナル. (c) $[4]^+$ の理論値.

二酸化炭素及びヨードメタンの非存在下では酢酸は生成されなかった。またガスクロマトグラフィーで分析したところ、反応系中で一酸化炭素は生成されなかった。一方で、一触媒回転後にて、反応溶液中にて錯体 **3** 及び錯体 **4** が存在していた。

2-3-6. 同位体標識実験

$^{13}\text{CH}_3\text{I}$ を用いた同位体標識実験を行ったところ $^{13}\text{CH}_3\text{COOH}$ が生成され、メチル部位の由来がヨードメタンであることが示された(図 2-15)。

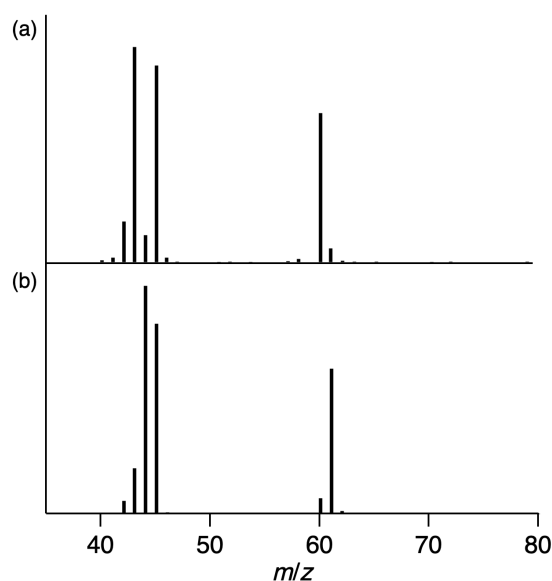


図 2-15. (a) CH_3I および(b) $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ と錯体[**1**](Cl)、水素(0.15 MPa)、二酸化炭素(0.8 MPa)を水/メタノール(1/1)中、 80°C 、24 時間で反応した後の陽イオン GC-MS スペクトル。

2-3-7. 反応メカニズム

触媒回転数は良くなかったが、この反応は水性媒体中での似たような触媒サイクルの実現可能性を証明した。以上の結果から、図 2-16 に示す反応メカニズムを提案する。水溶性のロジウム三価錯体 **1** が水中で水素と反応することで水素からの二電子を貯蔵する水溶性の低原子価錯体 **2** を生成する。この水素活性化反応にて、溶媒の水によるルイス塩基能によって水素のプロトンが抽出される。次に、錯体 **2** のロジウム 1 価中心によるヨードメタンの還元的活性化にて、メチル及びヨウ素の配位した水溶性ロジウム 3 価錯体 **3** を生成する。最後に、錯体 **3** のロジウム-炭素結合への二酸化炭素挿入、続いてプロトン化により酢酸を生成する。要約すると、水溶性のロジウム qpy 錯体は水中にて水素からヨードメタン及び二酸化炭素への電子移動ができる。

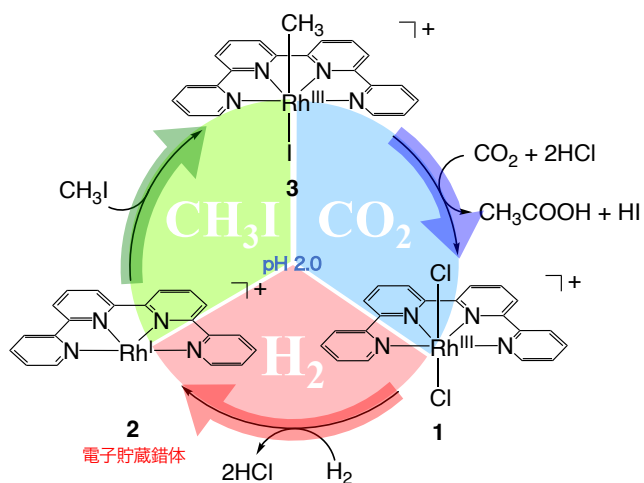


図 2-16.電子貯蔵錯体による酢酸合成の触媒サイクル(触媒反応はすべて pH 2.0 の条件で実施)

2-4. 結語

結論として、水性媒体中にて二酸化炭素・ヨードメタン・水素から酢酸を合成する水溶性錯体の合理的な設計を実施した。この設計は、水溶性・水素からの電子貯蔵の活性点としての金属中心・電子求引性配位子の利点について我々の長年の確信を裏づけた。この錯体の性能のために更なる最適化が求められる一方で、水性媒体中で機能するような錯体の最初の例となった。

2-5. 参考文献

1. W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* 2014, **114**, 4081–4148.
2. (a) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 2365–2387; (b) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 8510–8537.
3. (a) Q. Qian, J. Zhang, M. Cui, B. Han, *Nat. Commun.* 2016, **7**, 11481; (b) M. Cui, Q. Qian, J. Zhang, C. Chen, B. Han, *Green Chem.* 2017, **19**, 3558–3565; (c) X. Wang, Y. Yang, T. Wang, H. Zhong, J. Cheng, F. Jin, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, **9**, 1203–1212.
4. (a) D. Schilter, J. M. Camara, M. T. Huynh, S. Hammes-Schiffer, T. B. Rauchfuss, *Chem. Rev.* 2016, **116**, 8693–8749; (b) B. C. Manor, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 11895–11900; (c) T. Liu, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Nat. Chem.* 2013, **5**, 228–233; (d) D. Brazzolotto, M. Gennari, N. Queyriaux, T. R. Simmons, J. Pécaut, S. Demeshko, F. Meyer, M. Orto, V. Artero, C. Duboc, *Nat. Chem.* 2016, **8**, 1054–1060; (e) P. Ghosh, S. Ding, R. B. Chupik, M. Quiroz, C.-H. Hsieh, N. Bhuvanesh, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Chem. Sci.* 2017, **8**, 8291–8300.
5. (a) S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, S. C. Menon, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science* 2007, **316**, 585–587; (b) S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science* 2013, **339**, 682–684; (c) S. Ogo, *Chem. Rec.* 2014, **14**, 397–409; (d) S. Ogo, *Coord. Chem. Rev.* 2017, **334**, 43–53; (e) S. Ogo, T. Kishima, T. Yatabe, K. Miyazawa, R. Yamasaki, T. Matsumoto, T. Ando, M. Kikkawa, M. Isegawa, K.-S. Yoon, S. Hayami, *Sci. Adv.* 2020, **6**, eaaz8181.
6. W. Muramatsu, T. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**, 12288–12295.
7. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastin, J., King, R. C., Jr., Eds.; Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, MN, 1995; pp 40–41.
8. (a) R. Mathieu, G. Esquiús, N. Lugan, J. Pons, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2683–2688; (b) B. C. De Pater, H.-W. Frühauf, K. Vrieze, R. De Gelder, E. J. Baerends, D. McCormack, M. Lutz, A. L. Spek, F. Hartl, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 1675–1686; (c) D. Inoki, T. Matsumoto, H. Hayashi, K. Takashita, H. Nakai, S. Ogo, *Dalton Trans.* 2012, **41**, 4328–4334; (d) J. J. Gair, Y. Qiu, N. H. Chan, A. S. Filatov, J. C. Lewis, *Organometallics* 2017, **36**, 4699–4706; (e) S. Ogo, L. T. T. Minh, T. Kikunaga, T. Ando, T. Matsumoto, T. Yatabe, K. Kato, *Organometallics* 2020, **39**, 3731–3741.
9. (a) A. K.-W. Chan, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 6920–6931; (b) A. K.-W. Chan, D. Wu, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* 2016, **55**, 3685–3691; (c) A. K.-W. Chan, M. Ng, K.-H. Low, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 8321–8329.

10. (a) Y. Okamoto, N. Ishida, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Cat.* 1979, **58**, 82–94; (b) K. J. Stanger, Y. Tang, J. Anderegg, R. J. Angelici, *J. Mol. Cat. A* 2003, **202**, 147–161.
11. (a) S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* 2001, **20**, 4345–4359; (b) D. Cuervo, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* 2005, **24**, 2224–2232.

第3章 Co 二核中心を有する水素電子キャリアの開発

概要

本章では、水素から電子抽出が可能な Co 二核電子貯蔵錯体の合成とその反応性について記述する。複素環が4つ連結した配位子をもつ Co を中心金属とする2核の出発錯体を用いることで、水素からの電子を貯蔵した Co^{I} 電子貯蔵錯体の合成に成功した。また、この電子貯蔵錯体は、デカメチルフェロセニウムイオンおよびアクリニジウムイオンを室温で還元できることがわかった。反応メカニズムとしては、図 3-1 に示すように、 Co^{II} 核錯体による水素からの電子抽出過程(赤領域)、Co 金属中心への電子貯蔵(緑領域)、貯蔵した電子を用いた基質の還元過程(青領域)から成る。

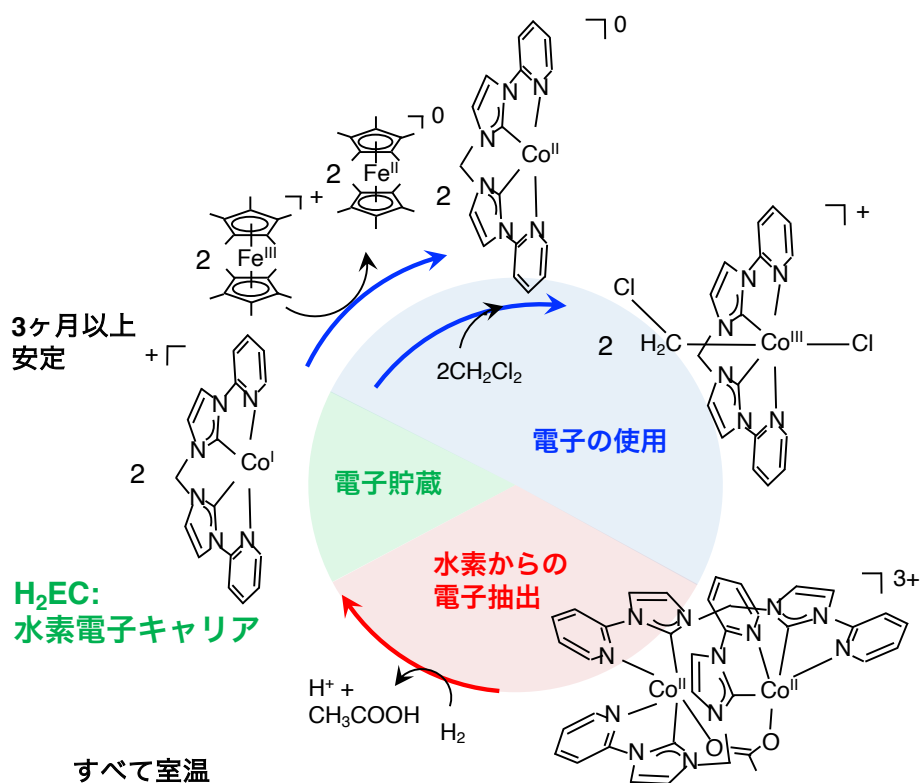


図 3-1. Co 二核中心を有する水素電子キャリアの生成と電子移動の反応サイクル

3-1. 序

カーボンニュートラル社会の実現には、気体のままでは非効率に貯蔵・輸送される水素をより効率的に貯蔵・輸送する技術、あるいは、水素エネルギーキャリア(H₂ECs)として知られるより扱いやすい別の化学種を必要に応じて直接利用する技術の開発が必要である (表 3-1) ¹⁻¹⁰⁾。この研究の一環として、当研究室では、水素の電子を還元された金属錯体の形で貯蔵できる錯体の開発を行っており、最近そのような金属錯体の 1 つとして、1 水素分子あたり 1 個の電子を貯蔵する Ni(I)種を報告した ¹¹⁾。この錯体は固体状態で 3 ヶ月以上安定であり、化学量論的あるいは触媒的な電子移動が可能であった。しかしながら、Ni-H₂EC の合成には追加のステップとして酢酸ナトリウムの添加が必要であり、またその酸化剤に対する反応性は比較的低く、たとえば、Ni-H₂EC による N-メチルアクリジニウムイオンの還元的カップリングには 50℃の加熱が必要だった。これらの結果は、有機合成反応に利用できる高い反応性を維持しながら、電子貯蔵のための H₂EC の安定性を両立するのが難しいことを示している。一方で、この研究の成果により、私たちは鉄と同族の別の金属、特にコバルトに注目することにした。そこで特に興味深いのは、2014 年に Chirik らによって報告された、水素から合成された低価数 Co(0)錯体だった ¹²⁾。この研究は、特に錯体が 1 水素分子あたり 2 個の電子を貯蔵するため印象的だが、いくつかの理由から H₂EC の候補として不適切であった。一つ目に、その反応がトルエン中で行われること、二つ目が、水素のプロトンを取り除くために配位子を失う必要があることである。しかし、彼らの報告に基づいて、私たちは、酸化剤に対する反応性が低く、比較的安定している Co(I)錯体が私たちの目的により適した目標となるだろうと仮説を立てた。本研究で報告するのは、まさにそのような Co(I)-H₂EC の開発である。この H₂EC の合成に、複素環が 4 つ連結した有機配位子を用いた。異なる複素環を 4 つ連結することで、金属の電子状態をコントロールし、生成する電子貯蔵錯体の安定化する。本章では、まず水素から電子 1 つを直接貯蔵する Co(I)錯体の最初の合成の詳細から始める。この Co(I)錯体は、水中で酢酸塩を含む二核 Co(II)錯体と水素とを反応させることによって合成する。この錯体設計には、酢酸イオンと水分子がルイス塩基として作用して水素からプロトンを取り除く利点があり、他のルイス塩基を追加する必要がないことを意味する。次に、仮説どおり、この Co 錯体が安定した固体 H₂EC として単離され、N₂ 下、室温で 3 ヶ月以上保存できることを示す。さらに、この Co-H₂EC は、N-メチルアクリジニウムイオンの還元的カップリングや、ジクロロメタンの酸化的付加によるクロロメチル錯体の形成に利用できる。最後に、この Co-H₂EC をすべて室温で合成、保存、利用するための要件とメカニズムを示す。

3-2. 実験

3-2-1. 試薬および測定機器

すべての実験は標準的なシュレンクテクニックとグローブボックスを使って窒素雰囲気下で行った。H₂ (99.9999%)は住友精化から購入した。酢酸コバルト(II)四水和物、chloroform-

d, acetonitrile-*d*₃, acetone-*d*₆ は富士フイルム和光純薬株式会社より購入、1,4-dioxane は東京化成工業（株）から購入した。これらの試薬は、特に精製することなく使用した。

Bis(pyrimidylimidazoliumyl)methane dihexafluorophosphate、decamethylferrocenium nitrate、[Ni^I(triphos)(NO₃)]は文献の手法により合成した¹³⁻¹⁵。

エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) データは、日本電子 JMS-T100LC AccuTOF によって得られた。ここでは、ESI-MS に関する説明は省略する(第 2 章参照)プロトン核磁気共鳴 (¹H NMR) スペクトルは、Bruker Avance III 600 FT-NMR spectrometer で記録した。CDCl₃ と DMSO-*d*₆ の化学シフトは、溶媒ピークを基準とした。紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) スペクトルは、JASCO V-670 UV-visible-NIR spectrophotometer で記録した。X 線光電子分光法 (XPS) スペクトルは、Al anode X 線源を使用した ULVAC PHI 5000 VersaProbe II システムで記録した。結合エネルギーは 284.5 eV の C 1s のピークを基準に計算した¹⁶。X-band electron spin resonance (ESR) スペクトルは、JEOL JES-FA200 spectrometer で記録した。

3-2-2. 錯体の合成法

[Co^{II}(L)₂(CH₃COO)](PF₆)₃ {[1] (PF₆)₃, L = bis(pyridylimidazolylidene)methane} の合成

Co^{II}(CH₃COO)₂•4H₂O (166 mg, 0.67 mmol)、KBr (160 mg, 1.34 mmol)、triethylamine (600 μL, 4.3 mmol)、bis(pyrimidylimidazoliumyl)methane dihexafluorophosphate (400 mg, 0.67 mmol) のアセトニトリル溶液 (20 mL) を 30°C で 1.5 時間攪拌した。その溶液を減圧下で 10 mL まで濃縮し、濾過により沈澱を取り除いた。その後、溶媒を減圧下で除去した。残渣にアセトン (3 mL) およびジエチルエーテル (20 mL) を添加した。この懸濁液の溶媒をデカンテーションにより取り除いた。得られた固体を *n*-hexane とジエチルエーテルで洗浄後、真空中で乾燥させた {収率: Co^{II}(CH₃COO)₂•4H₂O を基準として 70%}。NMR スペクトルのピークの帰属は以下の通りである。¹H NMR (600 MHz, in acetone-*d*₆, referenced to protio solvent impurities): δ 7.71-7.29 (42H, -CH), 2.42 (6H, -CH₂-), 2.22 (9H, Ph-CH₃), 1.29 (3H, -CH₃)。元素分析結果は下記の通りである。Anal. Calcd for 1+CH₃CN: C₄₃H₄₂N₃O₆P₃Ni: C, 60.87; H, 4.99; N, 4.95%. Found: C, 60.90; H, 4.98; N, 4.94%。

[Co^I(L)](PF₆) {[2](PF₆)} の合成

1 (200 mg, 0.17 mmol) の水溶液を、水素雰囲気下 (1.5 MPa)、室温で 8 時間攪拌して黒色懸濁液を得た。その黒色固体を濾過により回収し、真空中で乾燥させた {収率: 1 を基準として 50%}。NMR スペクトルのピークの帰属は以下の通りである。¹H NMR (600 MHz, in acetonitrile-*d*₃, referenced to protio solvent impurities): δ 7.71-7.29 (42H, -CH), 2.42 (6H, -CH₂-), 2.22 (9H, Ph-CH₃), 1.29 (3H, -CH₃)。元素分析結果は下記の通りである。Anal. Calcd for 2+2H₂O: C₁₇H₁₈CoF₆N₆O₂P: C, 37.65; H, 3.35; N, 15.50%. Found: C, 37.82; H, 2.98; N, 15.62%。

[Co^{III}(L)(CH₂Cl)(Cl)](PF₆) {[4]PF₆} の合成

2(50 mg, 0.10 mmol)のアセトン/ジクロロメタン(1/1)溶液(12 mL)を、室温で4時間攪拌して黄緑色懸濁液を得た。その黄緑色粉末を濾過により回収し、*n*-hexane およびジエチルエーテルで洗浄後、真空中で乾燥させた {収率: 2 を基準として 75%}。4 の結晶は、ジメチルアセトアミド溶液に対しジエチルエーテルを蒸気拡散することで得た。NMR スペクトルのピークの帰属は以下の通りである。¹H NMR (600 MHz, in acetone-*d*₆, referenced to protio solvent impurities): δ 7.71-7.29 (42H, -CH), 2.42 (6H, -CH₂-), 2.22 (9H, Ph-CH₃), 1.29 (3H, -CH₃). 元素分析結果は下記の通りである。Anal. Calcd for 4+0.2(CH₃)₂NCOCH₃: C_{18.8}H_{17.8}Cl₂CoF₆N_{6.2}O_{0.2}P; C, 37.10; H, 2.95; N, 14.27%. Found: C, 37.24; H, 3.07; N, 14.04%.

3-2-3. 錯体 2 による化学量論的なデカメチルフェロセニウムの還元

decamethylferrocenium nitrate (11.7 mg, 30 μmol)のアセトニトリル溶液(3.0 mL)に 2(7.6 mg, 15 μmol)を添加し、その溶液を室温で 10 分間攪拌して黄色懸濁液を得た。黄色固体を濾過により取り除いた後、溶液の一部(500 μl)をアセトニトリルで希釈し、紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した{778 nm の吸収帯は[Fe^{III}(C₅Me₅)₂]⁺由来}。デカメチルフェロセンの収率は 2 の紫外可視近赤外吸収スペクトルを基準として 90%と決定した。濾過で得られた黄色固体は ESI-MS と ESR により[Co^{II}(L)]²⁺と同定された。ESI-MS (in acetonitrile): *m/z* 423.1 {[3+NO₃]⁺}. ランベルトベールの式($A = \epsilon cl$)に従い、反応したデカメチルフェロセニウムの濃度を算出した。ここで、*A* は、反応溶液の 778 nm の吸光度(実測値)、*c* はデカメチルフェロセニウムの濃度、 ϵ はデカメチルフェロセニウムの吸光係数(577 cm⁻¹ M⁻¹)、*l* は光路長(1 cm)となる。

3-2-4. [Ni^I(triphos)(NO₃)] {triphos = 1, 1, 1 - tris(diphenylphosphinomethyl)ethane} による化学量論的なデカメチルフェロセニウムの還元

decamethylferrocenium nitrate (11.7 mg, 30 μmol)のアセトニトリル溶液(3.0 mL)に [Ni^I(triphos)(NO₃)] (11.2 mg, 15 μmol)を添加し、その溶液を室温で 30 分間攪拌した。溶液の一部(500 μl)をアセトニトリルで希釈し、紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した{778 nm の吸収帯は[Fe^{III}(C₅Me₅)₂]⁺由来}。デカメチルフェロセンの収率は 2 の紫外可視近赤外吸収スペクトルを基準として 60%と決定した。反応したデカメチルフェロセニウムの濃度は上記と同様の方法で算出した。

3-2-5. 錯体 2 による化学量論的な *N*-メチルアクリジニウムイオンの還元

N-methylnacridinium iodide (2.0 mg, 8.0 μmol)のアセトニトリル溶液(800 μL)に 2(2.0 mg, 4.0 μmol)を添加し、その溶液を室温で 3 時間攪拌した。次に、減圧下で溶媒を除去し、残渣にジエチルエーテルを添加した。不溶物を濾過により取り除き、濾液を真空中にて乾燥させ、chloroform-*d* 中にて ¹H NMR で分析した。1,4-dioxane を標準物質として用い、9,9',10,10'-tetrahydro-10,10'-dimethyl-9,9'-biacridine の収率は 2 を基準として 20%と決定された。

3-2-6. 電気化学測定

電気化学測定は、支持電解質として $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) を用いた **2** のアセトニトリル溶液中で、カーボン作用電極、Pt 対電極、および Ag/AgNO₃ 参照電極を用いた BAS660A 電気化学分析装置で室温、窒素雰囲気下で行った。

3-2-7. 1、2 および 4 の X 線結晶構造解析

X 線結晶構造解析に適した結晶を以下の方法で得た。**1** の単結晶はアセトン溶液に対しジエチルエーテルを蒸気拡散することで得た。**2** の暗紫色結晶は **2** のアセトニトリル溶液に対しジエチルエーテルをゆっくり蒸気拡散することで暗紫色結晶を得た。**4** の単結晶は **4** のジメチルアセトアミド溶液に対しジエチルエーテルを蒸気拡散することで得た。測定は共焦点単色 Mo-K α 線 ($\lambda=0.7107 \text{ \AA}$) を用いたリガク XtaLAB P200 にて行なった。データの収集と処理は、CrysAlis Pro プログラムを用いて行った。すべての計算は、Olex2 を用いた最適化を除いて SHELXL-97 を用いた。それぞれの結晶構造は、ORTEP(Oak Ridge thermal ellipsoid plot)図で示しており、異方性温度因子(熱振動)を楕円体で示している。**1**、**2** および **4** の結晶学的データは、Cambridge Crystallographic Data Centre に Supplementary Publication Nos. 2332250 (**1**)、 2332251 (**2**)および 2332252 (**4**)として保存されている。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 錯体 1 の合成と同定

新規な Co(II) 二核錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})](\text{PF}_6)_3$ ($[\mathbf{1}](\text{PF}_6)_2$, $\text{L} = \text{bis}(\text{pyridylimidazolylidene})\text{methane}$) は、臭化カリウムとトリエチルアミン存在下で酢酸コバルトとプロトン化した配位子 H_2L の反応から合成された。錯体 **1** は、X 線分析 (図 3-2)、プロトン核磁気共鳴 (^1H NMR) 分光法 (図 3-3)、紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 吸収分光法 (図 3-4), XPS (図 3-5) および元素分析によって同定した。ジエチルエーテルを **1** のアセトン溶液に拡散させると、X 線分析に適した単結晶が得られた。ORTEP 図は、Co 金属中心は、金属—金属結合と配位子によって連結して二核構造をしている (図 3-2)。それぞれの Co 中心は歪んだ八面体をしていることを示している。この構造は、以前報告された水素から低原子価 Co(0) を生成する Co(II) 平面四角形錯体とは大きく異なる。**1** の Co-Co 距離 {2.6046(5) Å} は、他の Co^{II} 二核錯体の距離 {2.140(1)–2.7597(4) Å} と同等である¹⁷⁾。**1** の Co–C(carbene) 距離 {1.889(3)–1.976(3) Å} は、L の単核 Co^{II} 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ {1.800(3) Å} よりもわずかに長く¹⁸⁾、カルベンユニットが Co 金属中心に弱く配位していることを示唆している。

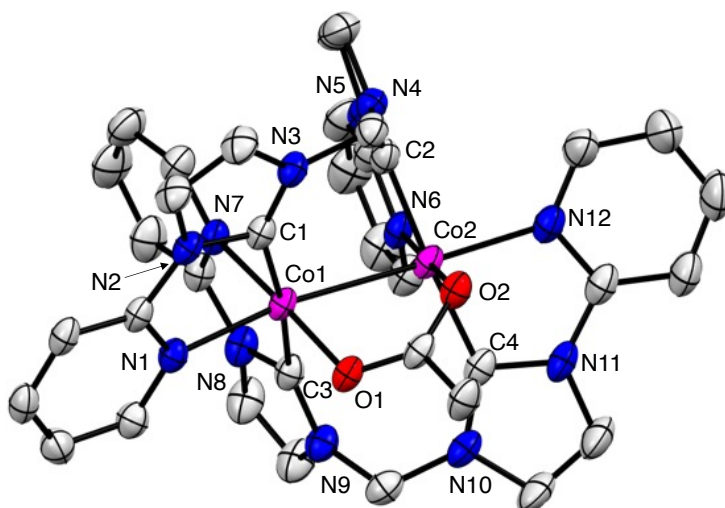


図 3-2. 錯体 **1** の ORTEP 図. カウンターアニオン (PF_6)、溶媒 (アセトン) および水素原子は省略している。

^1H NMR スペクトルでは、二つの Co^{II} 中心の反強磁性相互作用によって、反磁性領域に L と酢酸イオンに由来するピークが見られる (図 3-3)。**1** の UV-vis-NIR 吸収スペクトルは、420 nm および 550 nm にバンドを示す (図 3-4)。

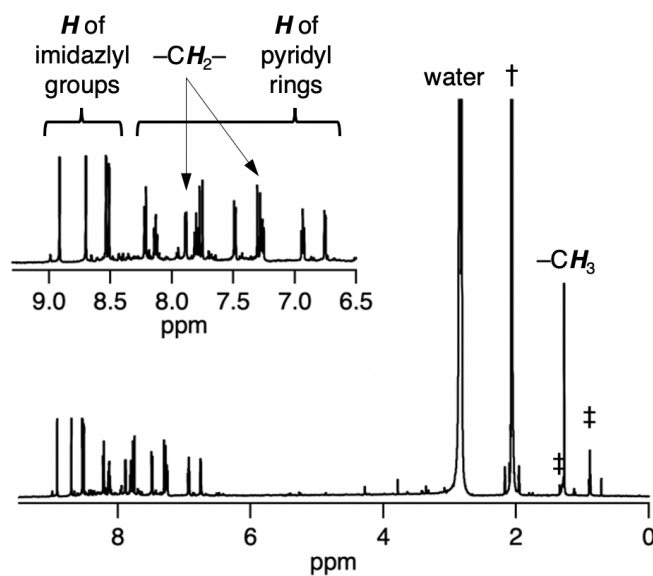


図 3-3. アセトン- d_6 中の錯体 **1** の ^1H NMR スペクトル. †:アセトン ‡: n -ヘキサン

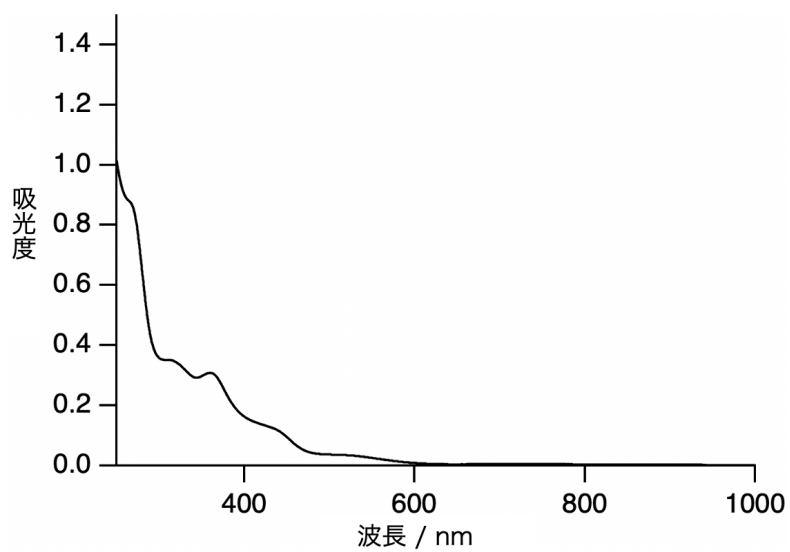


図 3-4. アセトニトリル中での錯体 **1** (10mM) の UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 0.1 cm

1 の XPS スペクトルは、780.1 および 795.2 eV に Co $2p_{3/2}$ および $3p_{1/2}$ のピークを示す (図 3-5)。これは、以前に報告されている Co^{II} 錯体のピークと類似している¹⁹⁾。この結果は、**1** の Co 金属中心が 2 価であることを示している。

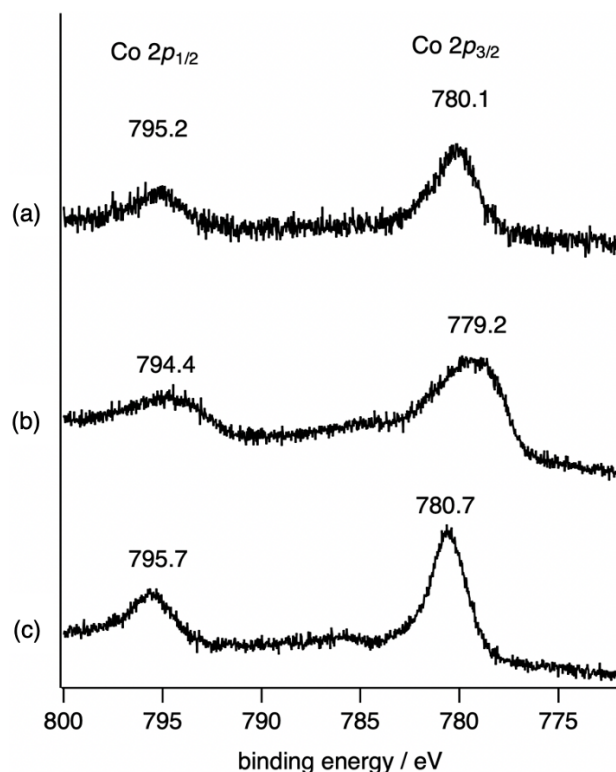


図 3-5. Co2p 領域における(a)Co^{II} 錯体 **1**, (b) Co^I 錯体 **2**, (c)Co^{III} 錯体 **4** の XPS スペクトル

3-3-2. 錯体 **2** の合成と同定

錯体 **1** は、他のルイス塩基の添加なしで H₂ と反応して水中で低価数 Co^I 錯体 [Co^I(L)](PF₆) {[**2**](PF₆)} を生成する。錯体 **2** は窒素下で 3 ヶ月安定である。錯体 **2** は X 線分析 (図 3-6)、UV-vis-NIR 吸収スペクトル (図 3-7)、¹H NMR 分光法 (図 3-8)、XPS (図 3-5) および元素分析によって特性評価された。ジエチルエーテルを拡散させたアセトニトリル溶液中で [**2**](PF₆) を再結晶すると、X 線分析に適した紫色の結晶が形成された。ORTEP 図は、Co 金属中心が L で囲まれた正方形の平面構造をしていることを示している (図 3-6)。この配位構造は、d⁸ 錯体に典型的なものである²⁰⁾。Co–C(carbene) {1.794(5) and 1.793(6) Å} と Co–N 距離 {2.028(4) and 2.025(4) Å} は、L の平面四角形のコバルト錯体のもの {Co–C(carbene): 1.800(3) Å and Co–N: 1.979(2) Å} と同程度である¹⁸⁾。

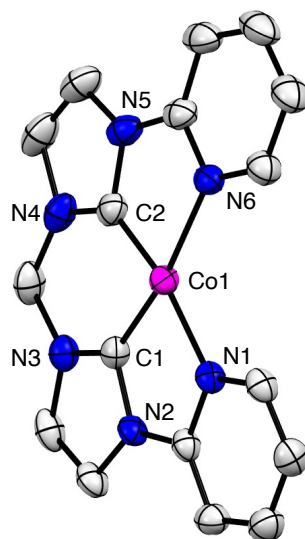


図 3-6. 錯体 **2** の ORTEP 図. カウンターアニオン(PF_6)、溶媒(アセトニトリル)および水素原子は省略している.

2 の UV-vis-NIR 吸収スペクトルは、400 nm と 543 nm に広い吸収バンドと、650 nm にシヨルダーを示す (図 3-7)。これは、正方形平面状の $\text{Co}^{\text{I}}\text{N}$ ヘテロサイクリックカルベン錯体の UV-vis-NIR 吸収スペクトルに類似している²⁰⁾。**2** の ^1H NMR スペクトルは、反磁性領域にピークを示す (図 3-8)。**2** の XPS スペクトルは、 $\text{Co } 2p_{3/2}$ および $2p_{1/2}$ の結合エネルギーがそれぞれ 779.2 および 794.4 eV であり、 Co^{II} 錯体 **1** の結合エネルギーよりも低いことを示している (図 3-5)。これらの結果は、**2** の Co 金属が中心は一価であることを示唆している。

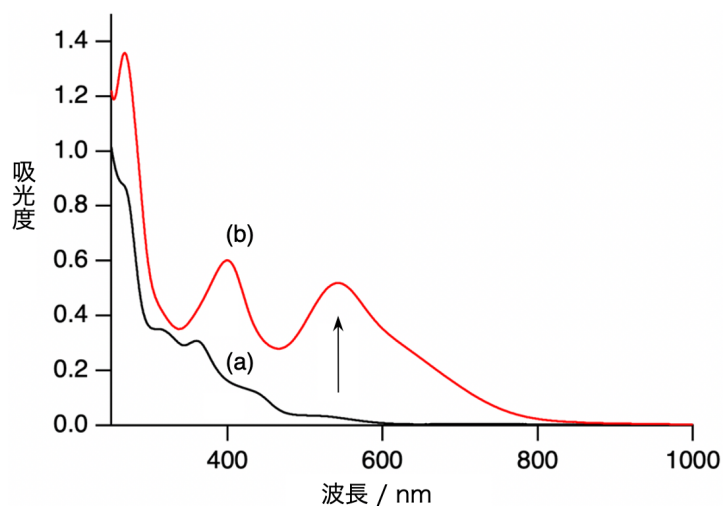


図 3-7. アセトニトリル中での(a)錯体 **1**(1mM)および(b)錯体 **2**(1mM)の UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 0.1 cm

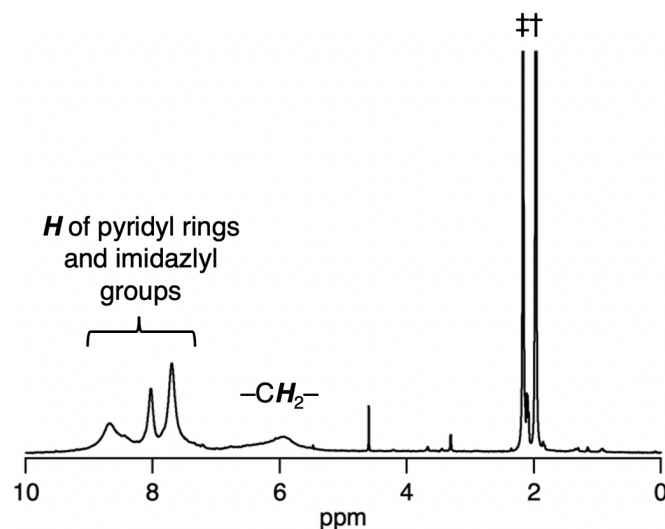


図 3-8. アセトニトリル- d_3 中の錯体 **2** の ^1H NMR スペクトル. †:アセトニトリル ‡:

Co 錯体と水素との反応による低原子価 Co 錯体の生成は、Chirik らによって報告されている¹²⁾。低原子価 Co 錯体 $[\text{Co}^0(\text{dppe})(\text{COD})]$ (dppe = 1,2-diphenylphosphinoethane, COD = 1,5-cyclooctadiene)は、トルエン中、他の塩基の添加なしで、 Co^{II} 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dppe})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ と水素との反応によって形成するが、プロトンを引き抜く塩基として機能する脱離基(アルキルシリル基)が必要であった。我々の以前の研究で示されているように、水は塩基の候補の一つである²¹⁾。しかし、我々の以前の $\text{Ni-H}_2\text{EC}$ は、出発の Ni^{II} 錯体が水中で不安定であるため、アセトニトリル中、ルイス塩基としての CO_3^{2-} を使用して Ni^{II} と水素との反応で合成された¹¹⁾。一方、出発錯体 **1** は水中で安定であるため、 $\text{Co-H}_2\text{EC}$ は **1** と水素から追加のルイス塩基無しで形成され、その収率は水の反応溶液の pH に依存する(図 3-9)。酸性条件では、水のルイス塩基性が低下するため、収率が減少した。ルイス塩基である酢酸配位子と水酸化物イオンとの置換によって水素からの脱プロトン化が抑制されるため、塩基性条件でも収率がわずかに減少した。以上の理由から、収量は、pH 7.5 で最大の釣鐘型であった。また、錯体 **2** の生成反応における温度依存性の詳細な検証は行っていないが、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 付近の低温度条件では、錯体自体の溶解性の低下と水素との反応性の低下により、収率が低下すると予想される。また、高温条件では、出発錯体 **1** もしくは生成した錯体 **2** の分解が起こる可能性があり、収率の低下が予想される。ここで実証しているように、 H_2EC にとって水は好ましい溶媒である。なぜなら、水中での水素のヘテロリティックな開裂の自由エネルギーは、一般的な有機溶媒のものよりも低く、水は水素から放出されるプロトンを引き抜く塩基としても機能するためである^{22,23)}。

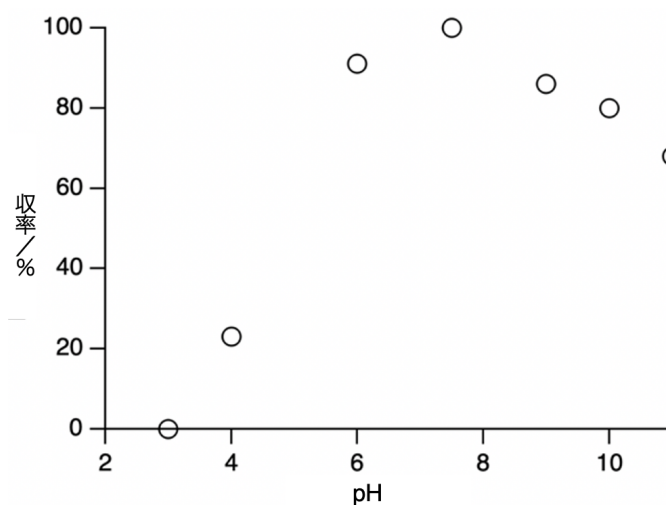


図 3-9.錯体 **1** と水素との反応による錯体 **2** の生成の pH 依存性.相対収率は pH 7.5 の収量を基準としている.

3-3-3. 錯体 **2** の反応性

N-メチルアクリジニウム、デカメチルフェロセニウムおよびジクロロメタンを利用して錯体 **2** の反応性を調べた(表 1)。

表 1. 各基質に対する錯体 **2** の反応性について.

Entry	Reaction type	Electron acceptors	Co(I)	Ni(I) H ₂ EC ¹¹
			H ₂ EC 2 (this work)	
1	electron transfer	Acr ⁺ ^a	20%	no reaction
2	electron transfer	Fc ⁺ ^b	90%	60%
3	oxidative addition	CH ₂ Cl ₂	75%	no reaction

室温での錯体 **2** と N-アクリジニウムイオンとの反応は、9,9',10,10'-tetrahydro-10,10'-dimethyl-9,9'-biacridine (Acr₂)を与え、¹H NMR によって検出および定量した。この反応の収率は、20%であった。以前報告した Ni-H₂EC は、室温では N-acridinium ion を還元しなかった¹¹⁾。低原子価錯体 **2** は、室温で Fc⁺をデカメチルフェロセン(Fc*)に還元する。この反応は、紫外可視吸収分光法(図 3-10)により、追跡および定量された。780 nm の Fc⁺の吸収帯は、**2** の添加により減少する。この反応の収率は、**2** に基づいて 90%と決定された。これは、Ni-H₂EC と Fc⁺との反応で見られる 60%収率よりも高い(図 3-11)。

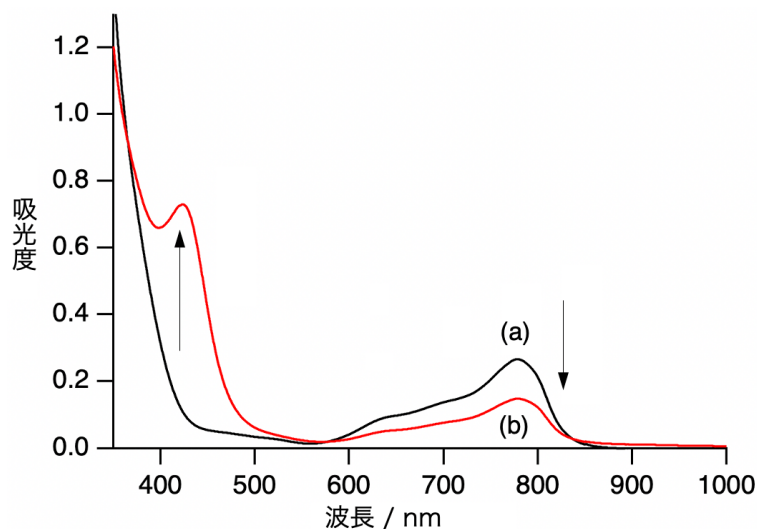


図 3-10. アセトニトリル中における(a)デカメチルフェロセニウムイオンおよび(b)錯体 **2** と 2 当量のデカメチルフェロセニウムイオンの UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 1.0 cm

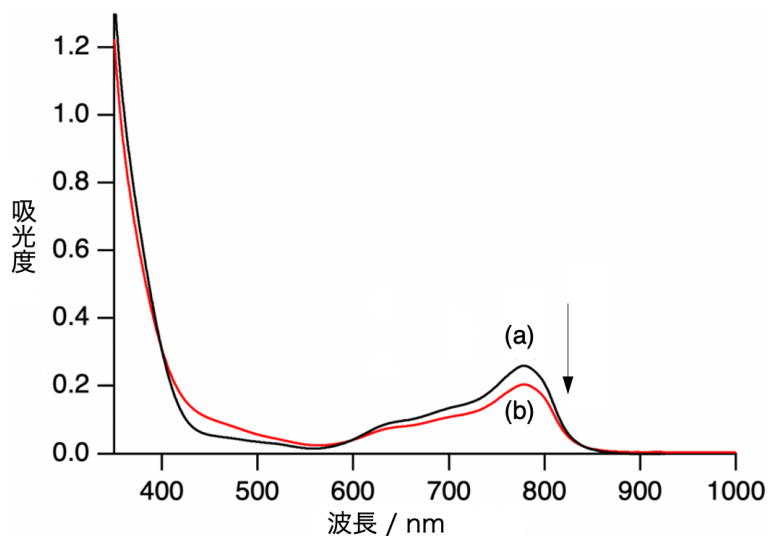


図 3-11. アセトニトリル中における(a)デカメチルフェロセニウムイオンおよび(b) $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{triphos})(\text{NO}_3)]$ と 2 当量のデカメチルフェロセニウムイオンの UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 1.0 cm

2 と Fc^{*+} の反応で形成された Co^{II} 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]^+$ (**3**) は ESI-MS (図 3-12) と ESR (図 3-13) によって検出された。正イオンの ESI-MS スペクトルは、 m/z 423.1 に、 $[\mathbf{3} + \text{NO}_3]^+$ の計算された同位体分布とよく一致する特徴的な同位体分布の顕著なシグナルを示す。錯体 **3** の ESR スペクトルは、 Co^{II} に特徴的なスペクトルを示す²⁴⁾。これらの結果は、**2** (Co^{I}) から Fc^{*+} への一電子移動は進行するが、**3** (Co^{II}) から Fc^{*+} へは進行しないことを示している。

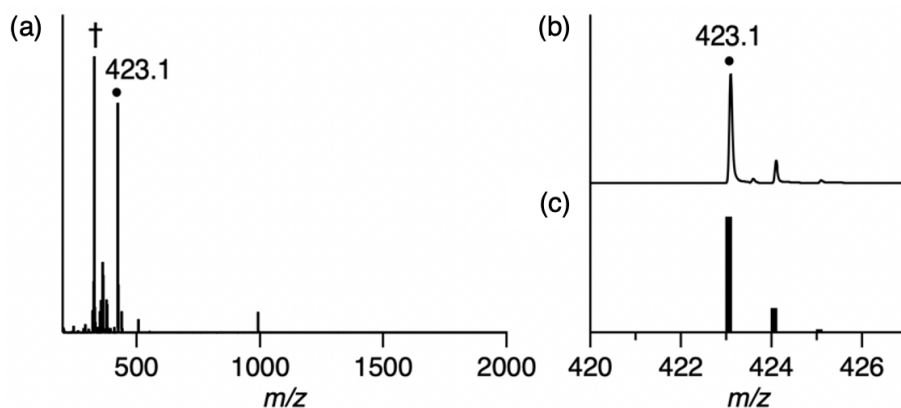


図 3-12. (a)錯体 **2** と Fc^{*+} の反応により生成した錯体 **3** の陽イオン ESI-MS スペクトル. †: Fc^{*+} に対応する $m/z=326.2$ のシグナル. (b) (a) のスペクトルの m/z 420–427 領域の拡大図. $[\mathbf{3}+\text{NO}_3]^+$ に対応する $m/z=423.1$ のシグナル. (c) $[\mathbf{3}+\text{NO}_3]^+$ の理論値.

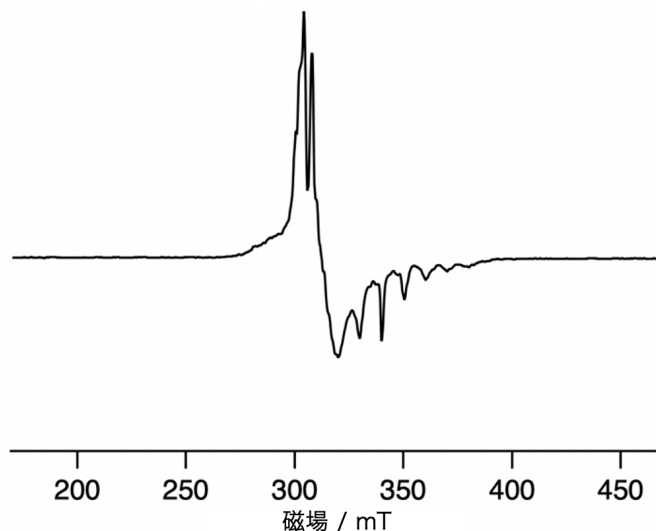


図 3-13. 123 K の凍結 DMF 中の錯体 **3** の ESR スペクトル.

$\text{Co-H}_2\text{EC}$ の相対的に高い反応性は、 $\text{Ni-H}_2\text{EC}$ とは反応しない CH_2Cl_2 との反応によっても示された。 CH_2Cl_2 の **2** への酸化的付加は、室温で Co クロロメチル錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ $\{[\mathbf{4}]\text{PF}_6\}$ を与える。これは、X 線解析(図 3-14)、NMR 分光法 (図 3-15)、UV-vis (図 3-16)、XPS (図 3-5c) と元素分析によって特性評価された。 Co 原子は L 、 Cl^- およびカルベノイド部位によって構成される歪んだ八面体配位をとっている (図 3-14)。 Co-Cl 結合距離 $\{1.966(2) \text{ \AA}\}$ は、他の Co クロロメチル錯体と同程度である²⁵⁻²⁸)。 **4** の ^1H NMR スペクトルは、反磁性領域の L および CH_2Cl 部分に由来するシグナルを示す (図 3-15)。 **4** の吸収スペクトルは、**2** に由来する長波長領域の吸収帯の消失を表す(図 3-16)。図 3-5c は、**4** の $\text{Co } 2p_{3/2}$ および $2p_{1/2}$ の結合エネルギーがおおの 780.7 および 795.7 eV であり、それら

が錯体 **1** よりも高いエネルギーにシフトしている (図 3-5a,5b)。これは錯体 **4** の Co 中心が 3 価であることを支持している。

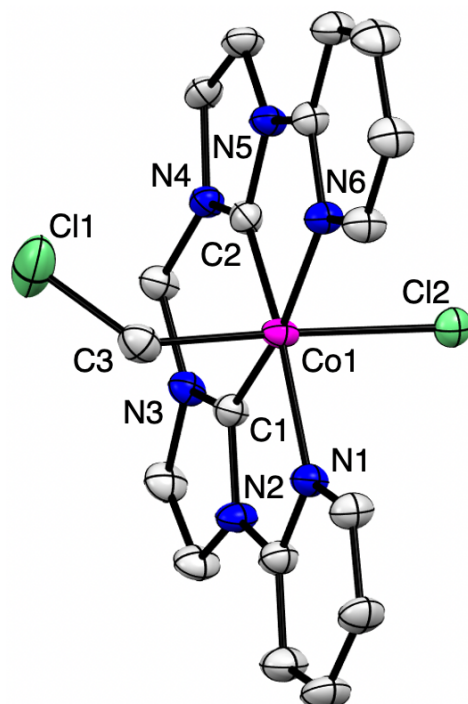


図 3-14. 錯体 **4** の ORTEP 図. カウンターアニオン(PF_6)、溶媒(ジメチルアセトアミド)および水素原子は省略している。

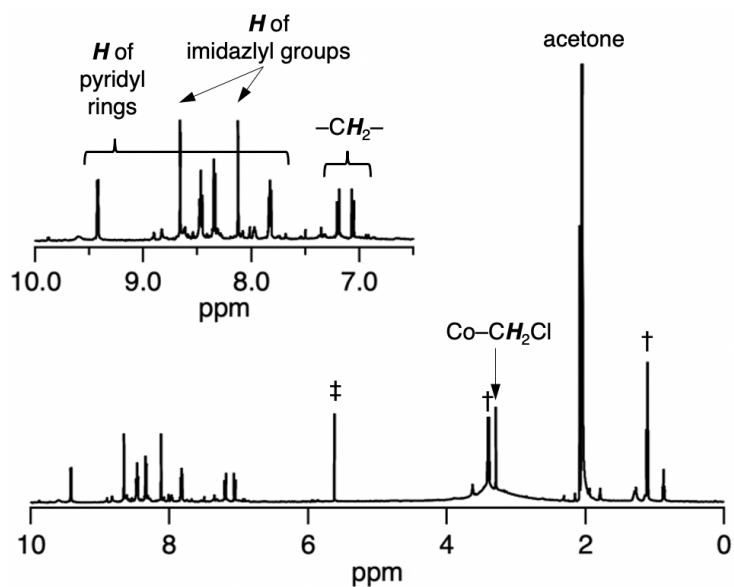


図 3-15. アセトニトリル- d_3 中の錯体 **4** の ^1H NMR スペクトル. †:ジエチルエーテル
‡:ジクロロメタン

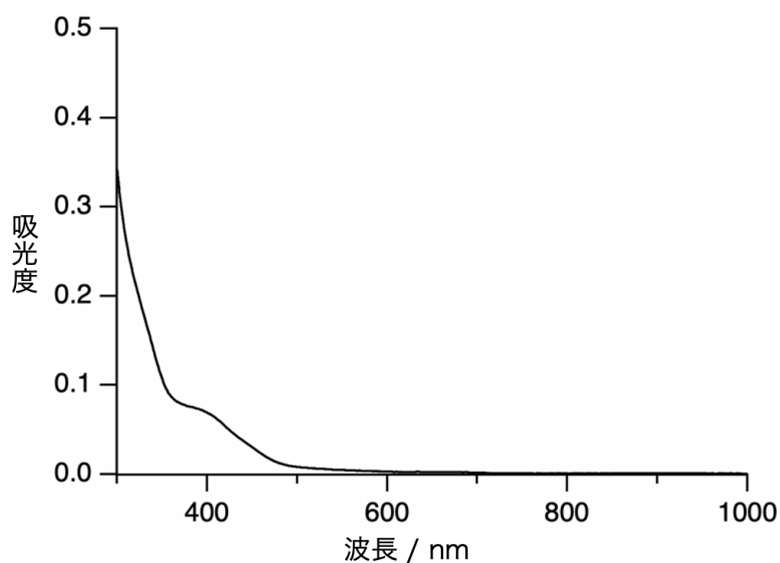


図 3-16. アセトニトリル中の錯体 **4** (1.0 mM) の UV-vis-NIR スペクトル. 光路長: 0.1 cm

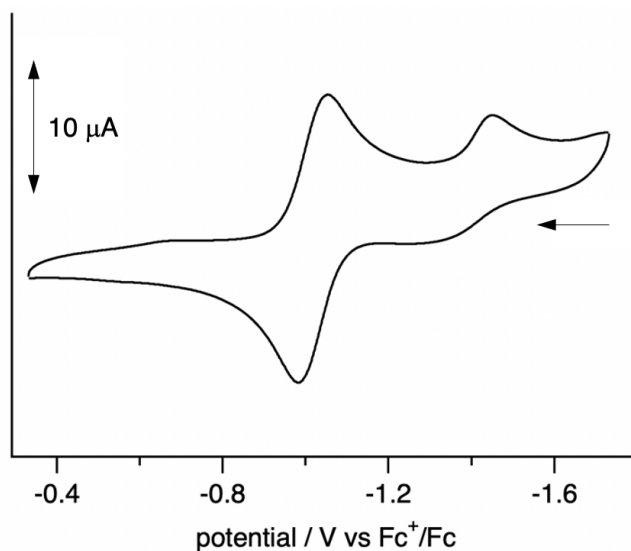


図 3-17. 窒素雰囲気下、25°Cにおける 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ を含むアセトニトリル中の錯体 **2** (5 mM) のサイクリックボルタモグラム(作用電極: ガラス状炭素、カウンター電極: 白金、参照電極: Ag/AgNO₃、走査速度: 100 mV). 錯体 **2** における Co^{II/III} の $E_{1/2}$ は -1.02 V vs ferrocenium/ferrocene. -1.5 V 付近で観測される波形はおそらく分解生成物によるものである.

電気化学的な測定は、Co-H₂EC の電子アクセプターやジクロロメタンに対する高い反応性をサポートする。**2** のサイクリックボルタモグラムは、擬可逆の酸化還元対を -1.02 V ($DE_p = 72$ mV, $i_{pc}/i_{pa} = 1.0$) vs ferrocenium/ferrocene に示し (図 3-17)、これは Co^{III} に帰属される。

^{25,26} この値は、ニッケル($E_{1/2} = -0.57$ V vs ferrocenium/ferrocene)のそれよりも低い。Co-H₂EC が比較的高い反応性を有する理由の一つは、L の電子供与性である。なぜならば、電子リッチな金属中心は、電子アクセプターに容易に電子を放出するためである。以前の Ni-H₂EC の配位子は、水素からの電子貯蔵を促進するための逆供与性のホスフィンである。

このことは、特に Ni-H₂EC 錯体と比較した場合に、**2** の設計上考慮した点を正当化する¹¹⁾。L の電子供与性が、電子を放出するのに十分なだけ電子を豊富に含む金属中心を押し込むため、**2** は比較的高い反応性を持っている。対照的に、Ni-H₂EC 錯体は、H₂ からの電子の貯蔵をサポートすることを目的とした電子求引性のホスフィンを配位子に持つ。ただしこの場合、電子豊富な Ni(I) 中心のその後の有用な反応性が失われる。

上記の結果に基づいて機構全体について次のように説明する (図 3-18)。まず、Co-H₂EC、Co(I)錯体 **2** は、H₂ から電子を抽出することによって二核 Co(II)錯体 **1** から生成される。このステップは、酢酸配位子と水によって可能になり、溶媒として水を使用して室温で行った (**1** を基準にして収率 50%)。酢酸イオンと水がルイス塩基として機能するため、追加で添加する必要はない。次に、この Co-H₂EC は安定した固体として分離され、N₂ 下、室温で3ヶ月以上保存できる。最後に、H₂ から抽出された電子は、Co-H₂EC を介して室温にて利用することができる。たとえば、Co-H₂EC はデカメチルフェロセニウムイオンの一電子還元(**2** を基準にして収率 90%)によって Co(II)錯体 **3** を生成し、さらに N-メチルアクリジニウムイオンの還元的カップリング(**2** を基準にして収率 20%)を行った。さらに、Co-H₂EC を用いてジクロロメタンへの二電子移動を行い、クロロメチル錯体 **4**(**2** を基準にして収率 75%)を生成した。

3-4. 結語

結論として、本研究にて多くの有用な機能を備えた Co-H₂EC を報告した。まず、この Co-H₂EC は室温にて余分なルイス塩基を添加することなく、H₂ からの直接電子抽出によって合成できる。次に、合成された Co-H₂EC は、H₂ から電子を1つ取り出し、安定な固体として N₂ 下で室温にて3ヶ月以上保存できる。最後に、この Co-H₂EC は、必要に応じて酸化剤へのさまざまな電子移動に使用できる。

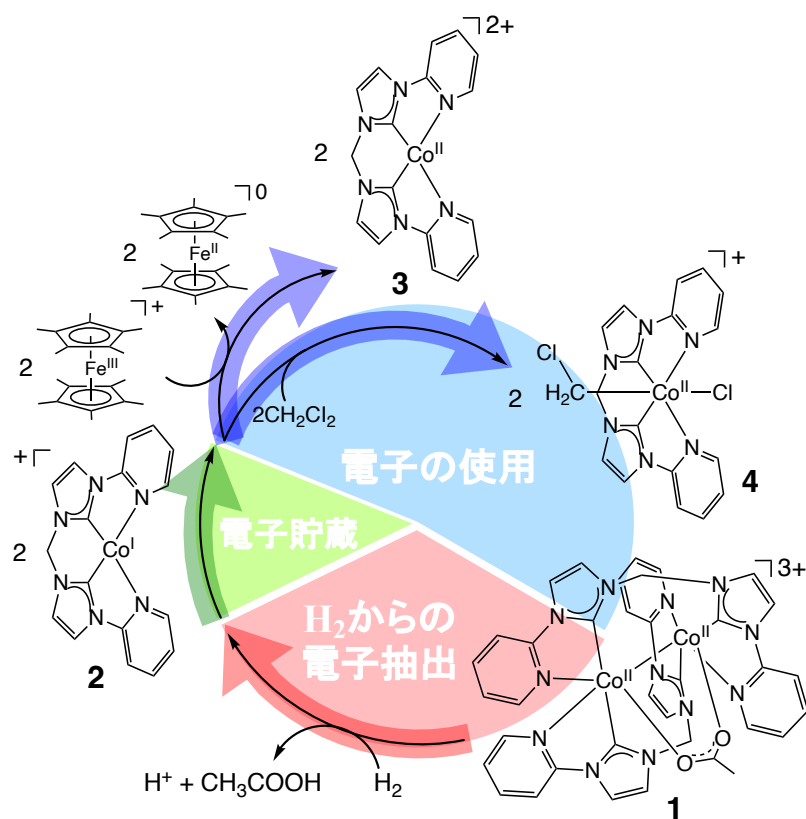


図 3-18. 水素電子キャリアの Co 錯体による電子移動反応

3-5. 参考文献

1. Allendorf, M. D.; Stavila, V.; Snider, J. L.; Witman, M.; Bowden, M. E.; Brooks, K.; Tran, B. L.; Autrey, T. Challenges to Developing Materials for the Transport and Storage of Hydrogen. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 1214–1223, DOI: 10.1038/s41557-022-01056-2.
2. Park, J.; Adhikary, A.; Moon, H. R. Progress in the Development of Flexible Metal–Organic Frameworks for Hydrogen Storage and Selective Separation of Its Isotopes. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *497*, 215402, DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215402.
3. Rather, S. Preparation, Characterization and Hydrogen Storage Studies of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 4653–4672, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.055.
4. Usman, M. R. Hydrogen Storage Methods: Review and Current status. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *167*, 112743, DOI: 10.1016/j.rser.2022.112743.
5. Fan, W. K.; Tahir, M. Recent Trends in Developments of Active Metals and Heterogenous Materials for Catalytic CO₂ Hydrogenation to Renewable Methane: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105460, DOI: 10.1016/j.jece.2021.105460.
6. Lamb, K. E.; Dolan, M. D.; Kennedy, D. F. Ammonia for Hydrogen Storage; A Review of Catalytic Ammonia Decomposition and Hydrogen Separation and Purification. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 3580–3593, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.024.
7. Onishi, N.; Laurenczy, G.; Beller, M.; Himeda, Y. Recent Progress for Reversible Homogeneous Catalytic Hydrogen Storage in Formic Acid and in Methanol. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 317–332, DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.021.
8. Schneemann, A.; White, J. L.; Kang, S. Y.; Jeong, S.; Wan, L. F.; Cho, E. S.; Heo, T. W.; Prendergast, D.; Urban, J. J.; Wood, B. C.; Allendorf, M. D.; Stavila, V. Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10775–10839, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00313.
9. Preuster, P.; Papp, C.; Wasserscheid, P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-free, Hydrogen Economy. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 74–85, DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00474.
10. He, T.; Cao, H.; Chen, P. Complex Hydrides for Energy Storage, Conversion, and Utilization. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902757, DOI: 10.1002/adma.201902757.
11. Takahashi, C.; Yatabe, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Single-Step Synthesis of Ni^I from Ni^{II} with H₂. *Chem.–Eur. J.* **2023**, *29*, e202302297, DOI: 10.1002/chem.202302297.
12. Friedfeld, M. R.; Margulieux, G. W.; Schaefer, B. A.; Chirik, P. J. Bis(phosphine)cobalt Dialkyl Complexes for Directed Catalytic Alkene Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13178–13181, DOI: 10.1021/ja507902z.

13. Raba, A.; Cokoja, M.; Ewald, S.; Riener, K.; Herdtweck, E.; Pöthig, A.; Herrmann, W. A. Kühn, F. E. Synthesis and Characterization of Novel Iron(II) Complexes with Tetradentate Bis(N-heterocyclic carbene)–Bis(pyridine) (NCCN) Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 2793–2800, DOI: 10.1021/om2010673.
14. Hamada, S.; Funasako, Y.; Mochida, T.; Kuwahara, D.; Yoza, K. Phase Transitions and Thermal Properties of Decamethylferrocenium Salts with Perfluoroalkyl-Sulfonate and -Carboxylate Anions Exhibiting Disorder. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 35–41, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.04.005.
15. Takahashi, C.; Yatabe, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Single-Step Synthesis of Ni^I from Ni^{II} with H₂. *Chem.–Eur. J.* **2023**, *29*, e202302297, DOI: 10.1002/chem.202302297.
16. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Chastin, R. C. Jr. King, Eds., Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, MN, **1995**, pp 40–41.
17. J. F. Berry, *Metal-Metal Bonded Compounds of the Group IX Elements*. Comprehensive Coordination Chemistry III, Elsevier, **2021**, pp 4–42.
18. Liu, B.; Xia, Q.; Chen, W. Direct Synthesis of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper Complexes of N-Heterocyclic Carbenes by Using Commercially Available Metal Powders. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5513–5516, DOI: 10.1002/anie.200901850.
19. Burness, J. H.; Dillard, J. G.; Taylor, L. T. An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Cobalt(II) Schiff Base Complexes and Their Oxygenation Products. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6080–6088, DOI: 10.1021/ja00854a021.
20. Mo, Z.; Li, Y.; Lee, H. K.; Deng, L. Square-Planar Cobalt Complexes with Monodentate N-Heterocyclic Carbene Ligation: Synthesis, Structure, and Catalytic Application. *Organometallics* **2011**, *30*, 4687–4694, DOI: 10.1021/om200527y.
21. Ogo, S. H₂ and O₂ Activation by [NiFe]hydrogenases – Insights from Model Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 43–53, DOI: 10.1016/j.ccr.2016.07.001.
22. Brereton, K. R.; Smith, N. E.; Hazari, N.; Miller, A. J. M. Thermodynamic and Kinetic Hydricity of Transition Metal Hydrides. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7929–7948, DOI: 10.1039/d0cs00405g.
23. Niklas, J.; Kohler, L.; Potocny, A. M.; Mardis, K. L.; Mulfort, K. L.; Poluektov, O. G. Electronic Structure of Molecular Cobalt Catalysts for H₂ Production Revealed by Multifrequency EPR. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 11889 – 11899, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02576.
24. Lee, S.; Espenson, J. H.; Bakac, A. Structure and Reactivity of Novel Alkylcobalt Macrocycles. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3442–3447, DOI: 10.1021/ic00343a032.

25. Lopez, C.; Alvarez, S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. The Influence of Equatorial Bulky Substituents on the Properties of Organometallic, Bis(dioximato)cobalt(III) Compounds. Structural Comparison between *trans*-[Co(dpgH)₂(R)(L)] Complexes [dpgH = diphenylglyoximato(-1)] and other B₁₂ models. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1637–1646, DOI: 10.1016/S0277-5387(00)83718-3.
26. Polson, S. M.; Cini, R.; Pifferi, C.; Marzilli, L. G. Synthesis and X-ray Structures of Elusive Imine/Oxime-Type Organocobalt B₁₂ Complexes. NMR Study Suggesting Steric Strain within the Axially Ligated Benzimidazole. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 314–322, DOI: 10.1021/ic961105z.
27. Smith, A. L.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. Redox-Active Ligand-Mediated Oxidative Addition and Reductive Elimination at Square Planar Cobalt(III): Multielectron Reactions for Cross-Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358–14360, DOI: 10.1021/ja106212w.
28. Kawano, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. A Cobalt–NHC Complex as an Improved Catalyst for Photochemical Hydrogen Evolution from Water. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9872–9875, DOI: 10.1039/c4cc03493g.

第4章 結言

これまでヒドロゲナーゼと同様に水素からの電子を取り出す水素電子キャリアについて論じてきた。水素を電子源として利用する報告例は少なく、その電子を用いた触媒反応設計についての知見を得ることは学術的・工業的に大きな価値があり、そのような研究の今後の指針となりえる。本論文では、新規水素電子キャリアとなる電子貯蔵触媒の設計指針とその反応性について検証した。以下に研究の概略図を示す（図 4-1）。

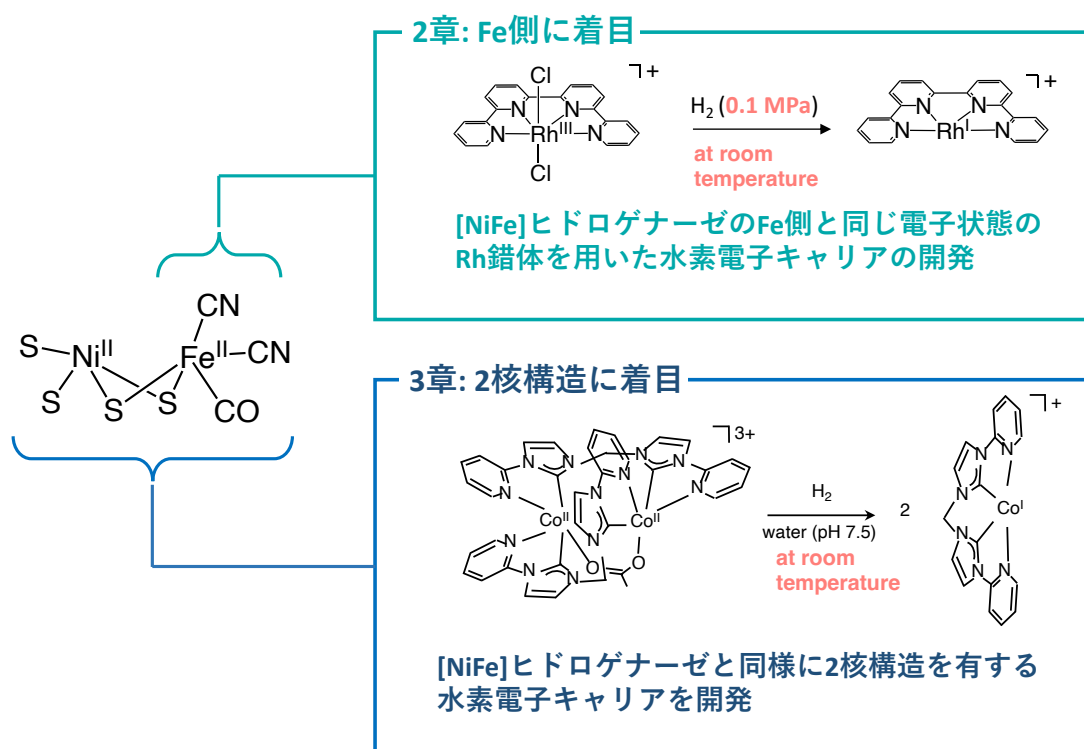


図 4-1. 本研究の概略図

第2章

第2章では、Rhを中心金属とする常温常圧での水素からの電子抽出と、そのキャリアを利用した酢酸合成について述べた。反応における各段階の反応性とそれぞれの中間体を単離することにより調べ、水素と二酸化炭素を用いた酢酸合成を行う触媒とその反応条件および反応機構の知見を得た。

触媒設計の観点では、[NiFe]ヒドロゲナーゼを参考にしてFe側と同じ d^6 のlow spinの電子状態の金属中心と、強力な電子求引性配位子であるqpyを組み合わせることで、酸性条件であっても金属中心に電子を貯蔵できる水素電子キャリアとなるRh錯体を開発した。また、反応条件の観点では、溶媒に水を用いることで反応系中にて水が水素からプロトンを取り出すことで追加のルイス塩基を必要としない反応を行うことができた。

第3章

第3章では、Coを中心金属とする二核水素電子キャリアの合成とその反応性の評価について述べた。本章では第2章で用いたRh錯体と異なり、安価で豊富に存在するコバルトを用いた水素電子キャリアの開発を行った。また、その構造に関しては、[NiFe]ヒドロゲナーゼと同様な2核構造を有する錯体を用いて行った。

本論文より、 d^7 の二核構造を有する錯体で水素からの電子抽出が可能であることを実証した。また、単核ホスフィン錯体以外の第一周期遷移金属の金属錯体で初めて水素電子キャリアの開発に成功した。

本研究における今後の課題として反応性の未開拓が挙げられる。第2章の酢酸合成触媒においては酢酸のTONはまだ低く、また第3章ではジクロロメタン等の基質の還元反応への電子利用までの検証であり任意の化合物の触媒的合成には至っていない。したがって、水素電子キャリアを用いたより高収率高汎用性をもつ触媒の開発と反応系の確立が必要である。そして今後はより多岐にわたる基質へ水素の電子を移動でき、二酸化炭素や窒素といった不活性物質を還元し有機合成反応に利用できるような水素電子キャリアの開発が望まれる。また、水素キャリアを開発するにあたって、本研究では、複素環が4つ連結した配位子を用いた。当初の期待通り、電子状態のコントロールと平面構造の安定化が図れた。

以上のように、この論文で[NiFe]ヒドロゲナーゼの構造を参考にした新規水素電子キャリアとなる電子貯蔵触媒の開発とその設計指針を得た。[NiFe]ヒドロゲナーゼの水素との反応前の電子状態を参考にした上で、複素環が4つ連結した配位子によって電子貯蔵後状態を安定化するような分子設計が、水素電子キャリアの設計指針として有効であるがわかった。この知見をもとに、水素電子キャリアを用いて水素から電子を取り出しそれを有機合成反応に利用することで更なる新規反応の開拓が可能である。今後、水素電子キャリアとその有機合成反応の新規開発がなされていくことを期待している。

発表目録

第2章 水溶性電子貯蔵錯体を用いた二酸化炭素・ヨードメタン・水素からの酢酸合成

“Acetic Acid from CO₂, CH₃I and H₂ by Means of a Water-Soluble Electron Storage Catalyst”

Takeshi Yatabe, Kazuki Kamitakahara, Kaede Higashijima, Tatsuya Ando, Takahiro Matsumoto, Ki-Seok Yoon, Takao Enomoto and Seiji Ogo*.

Chem. Commun., 2021, **57**, 4772.

第3章 コバルト(I)錯体に1電子貯蔵する水素エネルギーキャリア

“H₂-derived energy carrier with one electron stored in a cobalt(I) complex”

Seiji Ogo*, Kazuki Kamitakahara, Takeshi Yatabe, Yunosuke Hashimoto, Naoto Kanda and Hidetaka Nakai.

Organometallics, 2024, **43**, 802–806.

謝辞

本研究の遂行に際し、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院の小江誠司教授に心より感謝の意を表します。また、本研究を行う上でご指導および有益なご助言を頂きました、松本崇弘准教授、尹基石准教授、高橋幸奈准教授、谷田部剛史助教、安藤達也特任助教(現三菱化学株式会社)に深く感謝致します。

本論文の執筆にあたり、有益なご教示、ご助言を頂きました九州大学大学院工学研究院の後藤雅宏教授、金子賢治教授に深く感謝致します。

第2章の研究におきまして、ご指導および有益なご助言を頂きました、田中貴金属工業榎本氏(現 Rapidus 株式会社)に深く感謝致します。

第3章の研究におきまして、ご指導および有益なご助言を頂きました、近畿大学大学院総合理工学研究科の中井英隆准教授に深く感謝致します。

第2,3章の研究におきまして、化学両論的反応の実験と論文の執筆に多大な協力して頂きました、東島かえで氏、橋本祐之介氏、神田直人氏に深く感謝致します。

事務手続き等でお世話になりました、小江研究室の重松由美子秘書に深くお礼申し上げます。

研究室生活において、様々な場面でお世話になった先輩方に心から感謝致します。また、苦楽を共にした、同期、後輩諸君に心から感謝致します。

最後に、6年に渡り研究生活を支えてくれた家族に心より感謝致します。

2024 年 7 月

上高原 一輝