

可視光を吸収する多核ヒドリド錯体の設計と光反応性

稲垣 昭子*¹

Design of Visible-Light Sensitive Multinuclear Hydride Complexes and their Reactivities

Akiko INAGAKI*¹

ABSTRACT : Dinuclear iridium polyhydride complexes bearing diphosphine ligands were synthesized and characterized for visible-light sensitive photocatalysis, such as CO₂ hydrogenation and hydrogen production. These complexes can be synthesized in high yields in two steps from a mononuclear cationic iridium complex, [Ir(cod)₂]BF₄, as a precursor. The structures of the complexes were unambiguously determined on the basis of single-crystal X-ray diffraction studies. One of the complexes showed favorable catalytic activity for CO₂ hydrogenation under low pressure conditions compared with the existing mononuclear catalysts. The catalytic activity was significantly higher under photoirradiation ($\lambda = 395$ nm), suggesting acceleration of the reaction by light. DFT calculations were conducted to elucidate the effect of light toward these polyhydride complexes.

Keywords : polyhydride complex, dinuclear iridium complex, light-sensitive, CO₂ hydrogenation

(Received December 1, 2022)

1. 緒言

有機金属化学種は、優れた触媒機能を示す均一系触媒として活発に研究が進められているが、主に中心金属を一つ含む単核錯体とその中心となっている。その中でも特に金属—ヒドリド結合 (M-H) を有する「ヒドリド錯体」は、高い還元反応を示す化学種として注目されており、これまでも数多くの優れた触媒的還元作用が報告されている^[1-3]。一方で、金属を二つ以上含む多核ヒドリド錯体は合成例自体が少なく、その系統的な合成方法や錯体のデザイン自体がそれほど確立されていない^[4-7]。見方を変えれば、多核ヒドリド骨格は、その三次元的かつ高活性な反応場として魅力的であるにも関わらず未開拓な領域であり、様々な触媒デザインを施す余地がある。さらに、光反応において、金属—金属間の電子の相互作用の存在は、単核錯体より長波長領域に吸収帯をシフトさせると考えられ、低エネルギー光を利用した反応開発に適していると考えた。これらのことを踏まえ、可視光を吸収可能な多核錯体を開発し、光触媒反応へ展開する

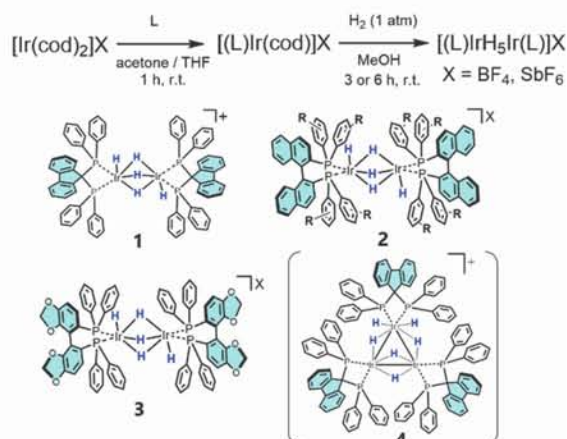
ことを考え、以下の研究に取り組んだ。

2. 錯体合成

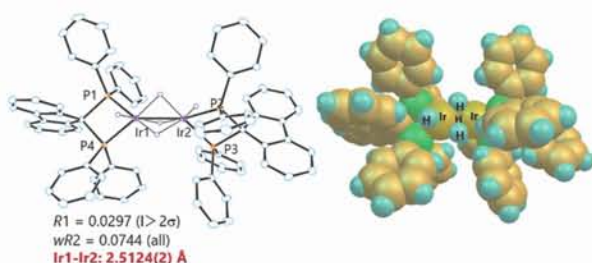
新しく開発した多核イリジウムヒドリド錯体の合成ルートを示した (Scheme 1)。既知の前駆体であるカチオン性イリジウムビスシクロオクタジエン錯体 [Ir(cod)₂]⁺ (cod = 1,5-cyclooctadiene) に対して、等量のジホスフィン配位子 (L) を加えると、定量的に単核ジホスフィン錯体 [(L)Ir(cod)]⁺ が生成する。これを単離・精製後に、1 気圧の水素ガス雰囲気下で攪拌することによって、良好な収率で二核イリジウムポリヒドリド錯体 [(L)Ir(H₅)Ir(L)]⁺ (**1-3**) が生成することを見出した。配位子 L には、様々な嵩高いジホスフィン配位子が適用可能である。また、配位子によっては、反応時間、溶媒、水素圧を工夫することによって、**4** のような三核構造を有するモノカチオン性ヘキサヒドリド錯体を 30% 程度の収率を最大値として合成することができる。この時、三核錯体は沈殿として得られ、母液には二核錯体のみが存在するため、容易に分離できる。また一方で、同族のロジウムの前駆体 [Rh(cod)₂]⁺ を用いて同様な反応を試みたが、後段の二核

*¹ : 理工学部理工学科教授 (akiko-inagaki@st.seikei.ac.jp)

ヒドリド錯体の形成が進行せず、目的の錯体の合成にはイリジウムが適していると判断した。



Scheme 1. 多核イリジウムヒドリド錯体の合成ルート



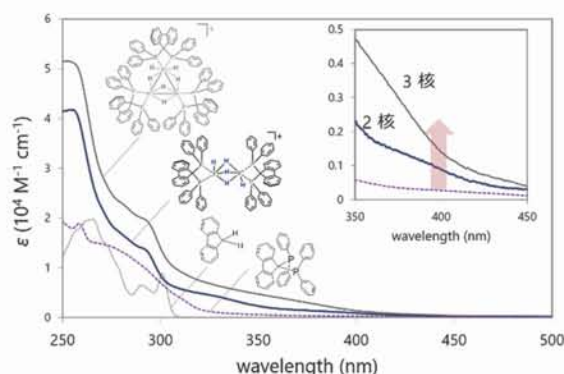
Scheme 2. イリジウムヒドリド錯体（カチオン部）のORTEP図（左）と、その空間充填モデル（右）

得られたイリジウムヒドリド錯体はいずれも単結晶X線構造解析によりその分子構造を明らかにすることができた。そのカチオン部の構造とその空間充填モデルをScheme 2 に示した。

Scheme 2 に示した二核ヒドリド錯体については、ヒドリド配位子の位置を決定することができた。図に示す通り、5つのヒドリド配位子のうち3つが二核間に架橋しており、残りの2つは各イリジウムの末端に位置することが明らかとなった。また空間充填モデルより明らかな通り、二座リン配位子のバックボーンであるフルオレンおよびリン上の置換基であるフェニル基で囲んだ二核反応空間を提供している。この反応空間は十分な広さを有しており、中央に位置するヒドリド配位子は、外部基質が存在する環境で十分相互作用可能であることが示唆される。

3. 光反応

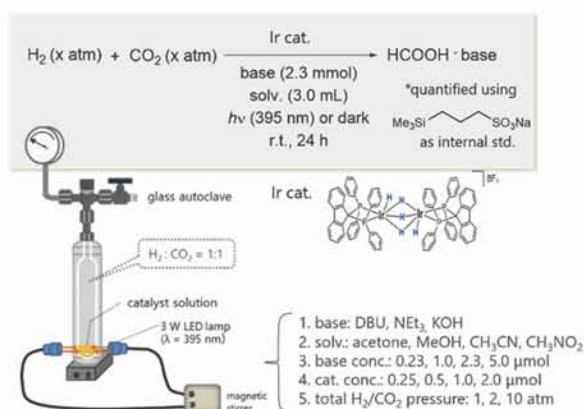
室温、ジクロロメタン中で紫外・可視吸収スペクトルを測定した (Scheme 3)。配位子単独やフルオレンは可視



Scheme 3. 多核イリジウム錯体および構成ユニットの紫外可視吸収スペクトル (r.t., CH₂Cl₂)

領域にほとんど吸収を持たないが、二核化、三核化するに従い、可視領域に吸収が現れる。この図はイリジウム1ユニット当たり規格化した図であり、多核化に伴い、1ユニット当たりの吸光係数が増加していることが分かる。配位子によって異なるものの、可視領域 ($\lambda > 400$ nm) の吸収は、1000~5000 程度の吸光係数を示しており、395 nm LEDランプを用いて反応を試みることにした。ヒドリド錯体は一般的に還元反応の活性種として知られており、高い還元能力が期待できることから^[11-13]二酸化炭素の水素化反応を試みた (Scheme 4)。

既存の熱反応ではこれまで、高温・高圧下での二酸化炭素水素化反応が報告されている^[8-11]。超強塩基を使った特殊な条件を除いて、計 80~100 気圧、温度は 100 度前後の条件下で行われていることが多い。合成した二核イリジウムヒドリド錯体を触媒として用い、395 nm の 3W LEDランプを光源として、二酸化炭素、水素それぞれ 5 気圧条件下、室温で反応が進行することを見出した。様々な溶媒、塩基を検討した結果、上述の条件下、アセトン溶媒中、塩基として DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)を用いると、低触媒濃度(錯体 2, R = H)で反応が進行し、TON数は 2000 程度に達した (Table 1, entry 1,2)。対照実験として触媒無しで反応を行ったところ、ほとんど反応は進行しなかった (entry 3)。さらに、より低圧 (CO₂, H₂ 圧各 1 気圧、計 2 気圧下)での反応を検討したところ、反応が進行し、かつ暗所下より大幅に高い触媒回転数(TON)を示した (entry 4, 5)。続いて、さらに低圧条件として 1 気圧 (常圧; CO₂, H₂ 圧各 0.5 気圧、計 1 気圧下)での反応を検討したところ、加圧下でのTON数をやや下回るものの、300 を超える触媒回転数を示した。常圧下での反応の報告はほとんどなく、高濃度の触媒を用いた例が知られているにとどまっている。^[12] 本触媒が光照射と組み合わせることにより、



Scheme 4. イリジウム二核錯体による二酸化炭素の水素化反応条件

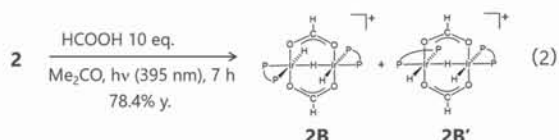
Table 1. 二酸化炭素の水素化反応結果¹

entry	pressure CO_2/H_2 /atm	cat. / μmol	Irr	yield ² /%	TON ³
1	5/5	0.25	ON	21.3	1960
2	5/5	0.50	ON	26.1	1200
3	5/5	0	ON	trace	0
4	1/1	0.50	ON	9.7	447
5	1/1	0.50	off	3.6	167
6	0.5/0.5	0.25	ON	3.4	312

¹ アセトン溶媒, 室温, 塩基 DBU (2.3 mmol) 存在下 395 nm LED ランプで照射した結果. ² 加えた塩基に対する収率. ³ 反応させた平均値. sodium 3-(trimethyl)-1-propanesulfonate を内部標準として ¹H NMR により算出.

非常に温和な条件下で高い触媒活性を示すことが分かる。

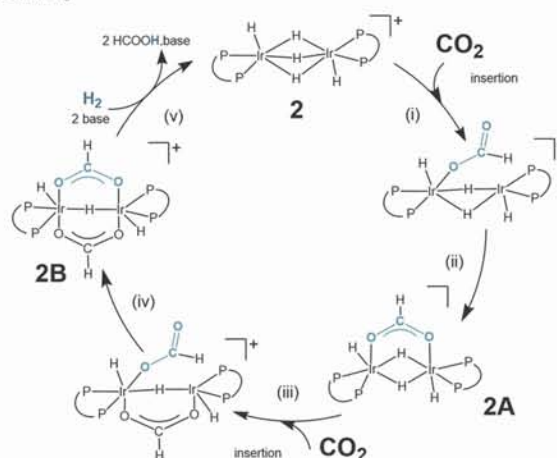
反応途中の溶液のESI-MSスペクトルを測定すると、モノホルメート ($m/z = 1503$)、ビスホルメート錯体 ($m/z = 1547$) に由来する化学種が観測された。これら二種類のホルメート錯体を、ギ酸との反応条件を工夫することにより合成・単離し、NMRにより同定することに成功した (Eq 1, 2)。



モノホルメート錯体は、錯体 **2** に 10 当量のギ酸を加え、暗所下で7時間攪拌することで異性体混合物 (**2A/2A'** = 1/1) として得られる (Eq 1)。暗所下で反応を行うことにより、後段の反応の進行が抑制されている。また、同

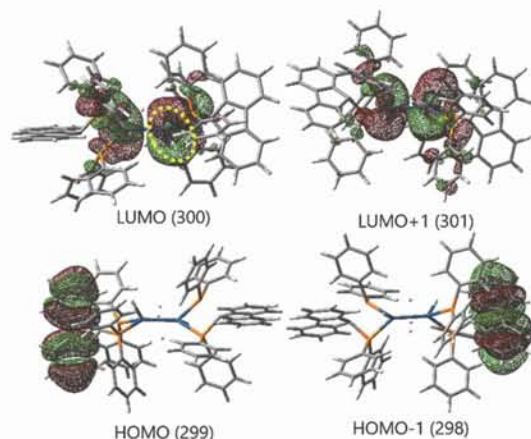
様な条件下、光を照射すると二つ目のホルメートが架橋したビスホルメート錯体 **2B**, **2B'** (**2B/2B'** = 2/1) が得られた (Eq 2)。この様にして別途合成した錯体 **2A** (**2A**, **2A'** 混合物), **2B** (**2B**, **2B'** 混合物) を触媒として用いると錯体 **2** の場合とほぼ同等の触媒活性を示した。この結果は、これらのホルメート錯体が反応機構における中間体に該当することを示唆している。

これらの結果を基に、予想反応機構をScheme 5 に示した。錯体 **2** へ段階的に二酸化炭素が挿入し、モノホルメート錯体 (**2A**, **A'**)、ビスホルメート錯体 (**2B**, **B'**) が生成する。その後、系内の塩基と反応し、続いて水素と反応することにより **2** を再生する触媒サイクルであると考えている。モノホルメート錯体から直接**A**を生成する機構など、他の経路の存在も考えられる。この触媒サイクルにおける光の効果は、特に **2** \rightarrow **2A** のステップで顕著に表れることを ¹H NMR による反応追跡により確認している。1気圧 CO_2 雰囲気 (H_2 と塩基は加えていない)、室温条件では、**2** \rightarrow **2A** の反応は全く進行しないのに対して光を照射すると速やかな**A**の消失と **2A** の生成が観測された。



Scheme 5. 錯体 **2** を触媒とする二酸化炭素水素化の予想反応機構。

錯体 **2** に対する光の効果を検証する為に、基底状態における錯体 **2** のDFT計算を行った。錯体 **2** のHOMO, LUMO近傍の軌道はそれぞれ、配位子のフルオレンユニット、およびヒドリド配位子を含むイリジウムd 軌道の性質を強く帯びたものであった (Scheme 6)。また、LUMO近傍の軌道には Ir-H 反結合性軌道の性質を帯びており、この軌道への遷移が、ヒドリド配位子の脱離を促すことが予想される。これらの計算結果から、低エネルギー光の照射により、配位子から金属への遷移、即ちLMCT遷移 (ligand-to-metal charge transfer) が生じ、配位子で吸収したエネルギーを金属中心へと受け渡すことが可能である



Scheme 6. 錯体 **2** のDFT計算におけるフロンティア軌道周辺の軌道. Gaussian g16A03, B3LYP, Ir:LanI2DZ, P: 6-31G(d), C, H: 3-21G.

ことが示唆された。詳細な光化学過程の詳細はまだ十分に調査できておらず、出発錯体である錯体 **2** だけでなく、中間体を含めたTDDFT計算をはじめ、光化学物性の調査が今後の課題である。

6. むすび

本研究では光エネルギーを吸収し、反応へ利用可能な触媒の合成を目指し、ジホスフィン配位子を有する様々な二核イリジウム錯体の合成、物性と反応性について紹介した。合成は、適用範囲が広く、類似の合成手法を用いることにより、配位子の異なる二核・三核錯体の合成や、金属の異なる錯体の合成も可能である。ここでは、二酸化炭素の水素化反応を中心に紹介した。より詳細な反応の解析は割愛したが、本反応で光は、水素分子 (H_2) の活性化と二酸化炭素 (CO_2) の Ir-H 結合への挿入反応に対して著しい促進効果を示している。即ち、反応基質である両方の基質に対して光が効果を及ぼしていることとなる。また、温和な条件では、光が反応を促進する一方で、暗所では反応自体が進行しないことから、光を外部刺激とするスイッチングが可能となる。「光」は、非常に簡便かつ反応系中を汚染しないクリーンな刺激である。他の刺激である酸・塩基や酸化・還元を刺激とする場合、試薬の投入に伴い副生成物が生成する。また一般的な刺激として用いられる「熱」刺激の場合、熱媒体の存在によるタイムラグが存在し、かつ熱エネルギーを消費することから比較しても、光が非常に優れた刺激であることが分かる。この様な光を用いたスイッチングができれば、光照射の間隔、照射時間、波長等の因子により反応を自在かつ精密に制御可能となり、既存の反応とは異なる新

しい反応へと展開が可能である。即ち、本触媒系は光をエネルギーかつ外部刺激として利用し、新しい反応開発へと展開可能な系である。二酸化炭素の水素化反応以外にも、触媒を変えることにより、ギ酸分解に伴う水素発生スイッチングや、有機基質の結合切断反応など、多様な反応へと展開することができる。

参考文献

- [1] R. Tanaka, M. Yamashita, L.W. Chung, K. Morokuma, K. Nozaki, *Organometallics*, 30 (2011) 6742-6750.
- [2] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 14168-14169.
- [3] W.-H. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 12936-12973.
- [4] F.H. Antwi-Nsiah, J.R. Torkelson, M. Cowie, *Inorganica Chimica Acta*, 259 (1997) 213-226.
- [5] L. Cancela, M.A. Esteruelas, J. Galbán, M. Oliván, E. Oñate, A. Vélez, J.C. Vidal, *Inorganic Chemistry*, 60 (2021) 2783-2796.
- [6] T.M. Gilbert, R.G. Bergman, *Organometallics*, 2 (1983) 1458-1460.
- [7] L.A. Oro, D. Carmona, M.P. Puebla, M.P. Lamata, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *Inorganica Chimica Acta*, 112 (1986) L11-L13.
- [8] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, *Chem. Rev.*, 118 (2018) 434-504.
- [9] K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Chem. Rev.*, 118 (2018) 372-433.
- [10] S. Takaoka, A. Eizawa, S. Kusumoto, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, K. Nozaki, *Organometallics*, 37 (2018) 3001-3009.
- [11] W.-H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 12936-12973.
- [12] N. Onishi, S. Xu, Y. Manaka, Y. Suna, W.-H. Wang, J.T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, *Inorganic Chemistry*, 54 (2015) 5114-5123.