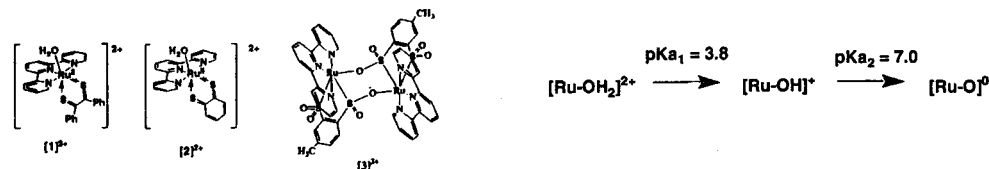


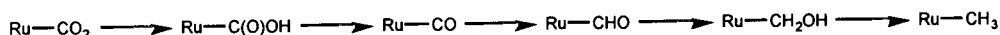
金属-オキソ種は工業化学あるいは生物無機化学などの観点から注目を集めており、それらの構造や電子状態などについて多くの研究がなされている。なかでも、ルテニウム-オキソ錯体は炭化水素、アルコール、オレフィンなどを酸化することが知られており、最近、DNA切断能、抗腫瘍活性を持つことも示された。我々はルテニウム-オキソ種をプロトン濃度勾配を利用してアクア錯体から誘導することを試みている。今回、ルテニウム-アクア-ターピリジンの系にジチオレンを導入した錯体[1](CF₃SO₃)₂及び[2](CF₃SO₃)₂を合成しプロトン濃度によるオキソ錯体への変換に成功し、ジチオレン配位子の役割について明らかとした。

錯体[1](CF₃SO₃)₂の0.1 N CF₃SO₃H - 10% CH₃OH 溶液を用い滴定を行った結果、2段階のプロトン解離過程を示し pKa がそれぞれ、3.8、7.0 と求められ、中性付近でオキソ錯体への変換が容易に行えることが明らかとなった。これまで報告されているルテニウム-モノアクア錯体は pKa が 7-12 程度であり一段階のプロトン解離しか示さず、プロトン濃度勾配だけではオキソ錯体は生成しない。電子スペクトル、サイクリックボルタモグラムを測定したところ、錯体に特徴的であるルテニウム-ジチオレン部位に基づく MLCT 及び酸化還元波が大きく影響を受け口ることが示された。ジチオレンが電子アクセプターとして作用しており中性付近でのオキソ錯体への変換に積極的に関与していることを示している。CH₂Cl₂ 溶液中においても、アクア錯体からヒドロキソ錯体への変換において同様にジチオレン部位の重要性が示された。水-アセトン (10%) 溶液中、錯体[1]²⁺ (0.5 mM), Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ (100 mM) の条件でベンジルアルコール (50 mM) に対する酸化能を検討した結果、14 mM のベンズアルデヒドが検出された。これらの結果は、生成したオキソ錯体[1]⁰ が 2 電子供与体となりうることを示している。さらに、錯体[2]²⁺ のヒドロキソ錯体は活性化されたジチオレン部の硫黄が分子状酸素、水と反応し酸化を受けたジスルフォナト二核錯体[3]²⁺ となることを見出した。



近年、地球温暖化等の環境問題に関連して、大気中の二酸化炭素の削減方法が様々な視点から検討されている。特に、CO₂ の還元による炭化水素、アルコールなどのエネルギー源、あるいは化学的原料として付加価値の高い物質に変換する系を構築するための研究が盛んに行われている。以前より、金属錯体を均一系触媒とした光または電気化学的 CO₂ 多電子還元反応において、ポリピリジルルテニウム錯体 ([Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺) は最も良く研究されている触媒であり、我々は、この[Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ による金属上での CO₂ 還元の多段階プロセスを Scheme 1 のように提案してきた。

Scheme 1



しかしながら、これまで金属錯体を均一系触媒として用いた CO₂ の多電子還元反応においては、生成物は 2 電子還元生成物に対応する CO またはギ酸のみであった。それに対して我々は、上記 Scheme 1 に対応する CO₂ 多電子還元反応の全ての中間体をルテニウム錯体として合成化学的に単離し、それらの結晶構造解析に成功した (Scheme 2)。この結果を考慮すると、合成化学的に 4 電子、6 電子、および 8 電子還元体に対応するホルミル錯体、ヒドロキシメチル錯体、およびメチル錯体が単離可能であり、理論的には高次の還元体生成が示唆される。

本反応系において、分子構造および振動スペクトルについて系統的な解析を行ったところ、金属-炭素結合間の結合距離と振動エネルギーが、金属に配位している炭素原子の混成状態 (sp, sp², および sp³ 性) に基づいて分類できることを見出した。また、本研究は上記 Scheme 1 に示した CO₂ 多電子還元生成物に相当する合理的な前駆体を単離可能とした最初の例であることから、均一系での触媒的 CO₂ 還元反応における“ブレークスルー”錯体の典型として、今後、様々な分子系のモデルとなることが期待される。

Scheme 2

