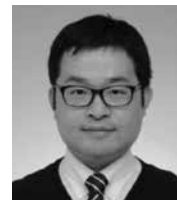


特別寄稿 2

非貴金属-電子・プロトンブーリング有機骨格の協奏による光水素発生システムの構築

中央大学理工学部 応用化学科
教授ちゃん ほちよる
張 浩徹中央大学理工学部 応用化学科
助教まつもと たけし
松本 剛

1. 緒言

近年、水素を二次エネルギーとして用いるための研究が加速している。その鍵は効率的な水素の貯蔵と取出し法の開発である。これまでに様々な技術が開発されてきたが、水素をメタノール (MeOH) の状態で貯蔵し、必要な時に取り出す技術が注目されている¹⁾。これは、多くの有機化合物の中でも MeOH が高い水素比 (12.6wt%) を有する事に加え、MeOH から比較的低温で脱水素できることに立脚している。

MeOH からの脱水素には触媒が必須だが、均一系触媒に限ると、含水 MeOH の熱的脱水素 (プロセス 1)、無水 MeOH の熱的脱水素 (プロセス 2) 及び、無水 MeOH の光脱水素 (プロセス 3) 等が報告されている²⁾。最近では Beller らが、91℃にて [Ru^{II} (H) Cl (PNP)] (PNP = HN (C₂H₄Pi-Pr₂)₂) 等がプロセス 1 の触媒になることを報告している³⁾。一方、Crabtree らは、同温度において、[Ir^I (CO)₂ (1,3-dimethylimidazol-2-ylidene)₂]⁺ 等がプロセス 2 の触媒能を有する事を報告している⁴⁾。しかし、熱的プロセスは脱水素過程にエネルギーを要することから本質的にエネルギー効率を低下させるジレンマを生むため、貴金属を用いず非熱的に脱水素を駆動するプロセス開発が重要である。この様な観点から、光を利用した脱水素プロセスの開発は、光の空間及びエネルギー選択性や長期的な環境保全の観点からも魅力的な手法である。

MeOH を水素貯蔵剤として利用する観点からは、無水 MeOH からの水素発生が理想的であるが、従来の均一系触媒を用いた無水 MeOH の脱水素は 100℃程の高温と貴金属を触媒として利用するため、より温和な条件で水素を取り出す方法と、それを駆動する安価な触媒開発が望まれている。また、MeOH から水素を取り出すことで生じるホルムアルデヒド (HCHO) は、主要プラスチックの一つであるポリアセタール (POM, 世界市場 98 万トン (2014 年)) 等の原料であるが、熱安定性の高い POM を得るためには無水 HCHO を製造する必要がある。しかし従来法では、含水 HCHO が生成するため脱水に多くのエネルギーが必要となっている。従って、無水 MeOH から水素と無水 HCHO を温和な条件で生成出来れば、上述の二つの課題を同時に解決する糸口となる。光による無水 MeOH の脱

水素は 1980 年代に斎藤らにより Rh, Pd, Ir 等の貴金属光触媒を用いて 64-65 °C にて行われていたが^{5) 7)}、その後三十年の間、触媒の活性を向上させる報告無く今日に至る。

2013 年に我々は、*o*-フェニレンジアミン (opda) を有する非貴金属錯体 [Fe^{II} (opda)₃]²⁺ が THF (テトラヒドロフラン) 中、室温にて光照射により犠牲試薬存在のもと触媒的に水素を発生することを報告した⁸⁾。本光反応における肝は、opda が単独で存在する場合には、光化学的に分解するのに対し、Fe (II) 存在下では、二つのアミノ基によりキレート構造を形成し、光化学的な電子及びプロトン移動が配位子部位で生じ、Fe (II) への配位を保持しつつ *semi*-benzoquinodiimine や *o*-benzoquinodiimine へと酸化される点にある (図 1a)。この様に有機物単独では安定に行うことができない電子、プロトン移動が金属イオンとの結合と協奏により可能となる。これにより有機物と無機イオン単独では発現しえない触媒反応をはじめとする多様な物理化学的能が発現する^{9) 11)}。

二電子・二プロトンブーラーとして働く opda に対し、一つのアミノ基を OH 基に置換した *o*-アミノフェノール (apH₂) が脱プロトン化した *o*-アミノフェノラート (apH⁻) は、ヘテロ原子による金属イオンへのキレートにより、より強固に金属イオンへ配位するとともに、二電子・一プロトンブーリング型配位子として働く事が期待される (図 1b)。apH₂ の光応答性については Pino らが、気相中 65-90℃において π-π* への光励起による apH₂ 内 O-H 結合の光化学的活性化による水素ラジカルの放出を報告している¹²⁾。しかし、apH₂ や opda を含む金属錯体種の光化学的性質に関する知見は皆無である。

本稿では、安価な有機物である apH₂、apH⁻ およびその鉄錯体、*trans*-[Fe^{II} (apH)₂ (MeOH)₂]**(1)** が示す MeOH の光化学的脱水素触媒能とその反応機構について紹介する¹³⁾。

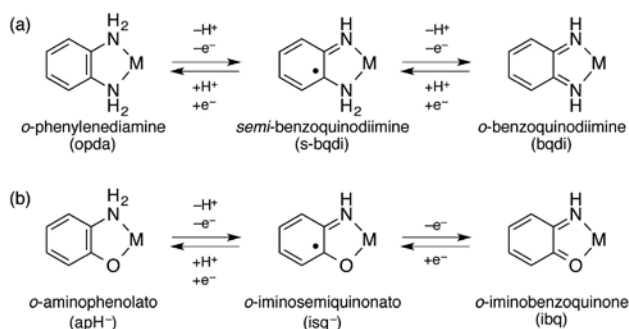


図1 (a) opda および (b) apH⁻ が示す多電子・多プロトン移動プロセス

2. 結果

2.1 apH₂ および apH⁻ からの光水素発生反応

図2に apH₂ および apH⁻ と当量の水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAOH) を作用させることにより調製した apH⁻ の MeOH 溶液 (2.00 mM) の UV-vis-NIR (紫外可視近赤外) スペクトルを示す。apH₂ と apH⁻ はともに、 λ_{max} (ϵ (モル吸光係数) / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 230 (6,260), 285 nm (3,020)、および 230 (5,540), 288 nm (2,630) に二つの吸収帯をそれぞれ示す。これらはそれぞれ二種類の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来するものと帰属されるとともに、スペクトルの類似性から、apH₂ の脱プロトン化はその $\pi-\pi^*$ 遷移にほとんど影響を及ぼさないことが分かる。

これらの MeOH 溶液は、暗条件においてはともに水素発生反応は示さない。一方、 $289 \pm 10\text{nm}$ (3.2mW Hg-Xe lamp) の光照射を行ったところ、気体の発生が確認され、GC 分析によりこの気体が水素であることが確認された (図3)。五時間の光照射後の apH₂ からの発生水素量は 4.1 ± 0.21 当量 (Φ_{H_2} (量子収率) = $2.9 \pm 0.15\%$) に及び、二十四時間後には 6.5 ± 0.33 当量に到達したことから、本光水素発生反応が光触媒反応であることが明らかとなった (表1)。脱プロトン化体である apH⁻ においても、五時間の光照射後の発生水素量は 5.2 ± 0.26 当量 (Φ_{H_2} = $3.7 \pm 0.19\%$) と類似の触媒的光水素発生反応を示した。対照実験として、MeOH 溶媒に対して同様の光照射を行っても水素の発生は確認されなかった。以上の結果は、 $\pi-\pi^*$ 励起を起点とする触媒的光水素発生反応過程の存在を示唆する。

一般に、無水 MeOH の脱水素化においては HCHO や 蟻酸メチル (HCO₂Me) 等が副生する⁵⁻⁷⁾。また、少量の H₂O が共存する系では、蟻酸 (HCO₂H) や CO₂ を形成することが知られている⁵⁻⁷⁾。apH₂ 溶液に対し五時間の光照射を行って得られる溶液の液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析結果から、 3.3 ± 0.08 当量の HCHO の生成が確認された (表1)。実験誤差 (3s, s: 標準偏差) を考慮した範囲内において、発生した水素量に近い HCHO 生成量を示し、本反応が MeOH の脱水素化反応であること

が示唆された。二十四時間の光照射反応においては、少量の HCO₂H または HCO₂Me (HCO₂H/HCO₂Me) の生成が確認され、これらは系中に共存する微量の H₂O と HCHO との反応によるものであると考えられる。以上の結果は、apH₂ および apH⁻ の MeOH の脱水素化を駆動する有機光触媒能を示す初の例である。更に、これらの水素発生量子収率 (apH₂: $\Phi_{\text{H}_2} = 2.9 \pm 0.15$; apH⁻: $\Phi_{\text{H}_2} = 3.7 \pm 0.19\%$ (ともに五時間後)) は、これまで報告された分子性光触媒として最高値である^{5-7), 11)}。

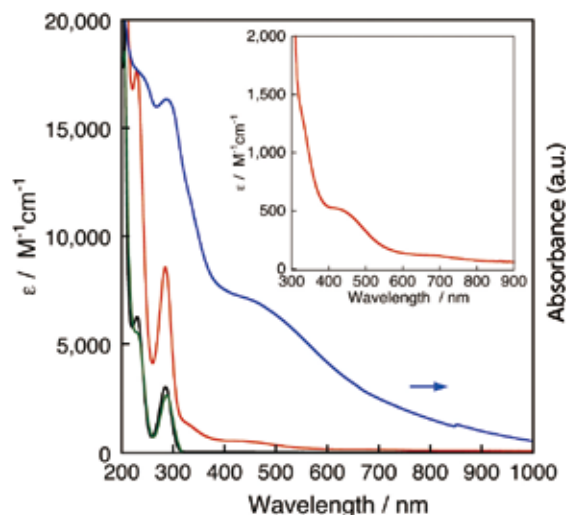


図2 apH₂, apH⁻ 及び 1 の MeOH 溶液の UV-vis-NIR スペクトル

[apH₂ (-)] = [apH⁻ (-)] = 2mM; [1 (-)] = 1.35 mM。apH⁻ は apH₂ 及び TBAOH を混合することで in situ 生成。右上の挿入図は 1 の溶液の拡大スペクトルである。錯体 1 の固体状態 (KBr disk, -) におけるスペクトルを参照として示す。

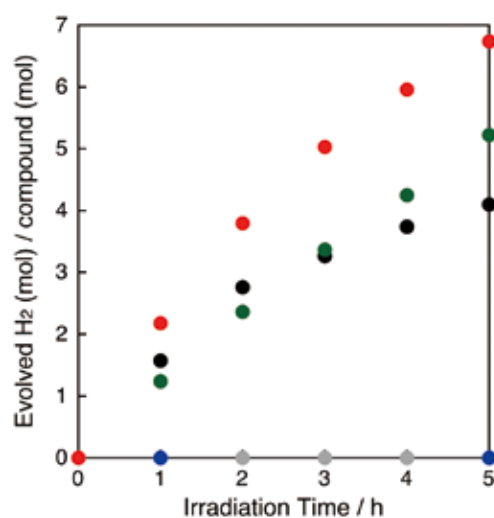


図3 apH₂, apH⁻ 及び 1 の MeOH 溶液への光照射による H₂ 発生 ($289 \pm 10\text{nm}$, 3.2mW)

apH₂ (2 mM; ●), apH⁻ (2 mM; ●), 1 (1 mM; ●), Fe^{II}(ClO₄)₂·6H₂O (1 mM; ●) 及び MeOH (●) を用いた場合の発生水素量の時間推移 (標準偏差: 5%)

表1 MeOH 中の apH_2 , apH^- 及び 錯体 **1** が示す光水素発生反応の生成物^a

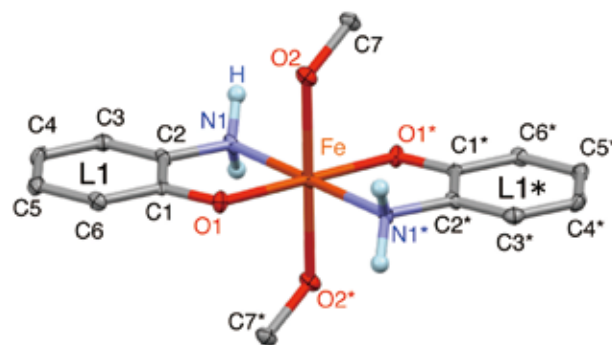
Compound	λ_{irr} (nm)	t_{irr} (h)	Mols per mol of catalyst			Φ_{H_2} (%)
			H ₂	HCHO ^b	HCO ₂ H / HCO ₂ Me ^c	
apH_2	289 ± 10	5	4.1 ^d	3.3 ^d	N. D. ^e	2.9 ^f
apH^-	289 ± 10	5	5.2 ^d	4.0 ^d	N. D. ^e	3.7 ^f
錯体 1	289 ± 10	5	6.7 ^d	6.7 ^d	N. D. ^e	4.8 ^f
apH_2	289 ± 10	24	6.5 ^d	4.9 ^d	0.71 ^d	
apH^-	289 ± 10	24	14.1 ^d	14.2 ^d	0.73 ^d	
錯体 1	289 ± 10	24	14.9 ^d	9.9 ^d	0.97 ^d	
apH_2	350 ± 10	24	N. D. ^e	N. D. ^e	N. D. ^e	
apH^-	350 ± 10	24	N. D. ^e	N. D. ^e	N. D. ^e	
錯体 1	350 ± 10	24	0.48 ^g	1.1 ^g	N. D. ^e	0.019 ^f

^a [apH_2] = [apH^-] = 2 mM; [1] = 1 mM. ^b 3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロ-2,6-ルチジンとして検量. ^c ギ酸メチルとして検量. ^d 標準偏差 (当量あたり): H₂ (5%), HCHO (1.4-2.5%), HCHO/HCO₂Me (1.9-2.9%). ^e N. D. = 不検出. ^f 外部量子収率は $t_{\text{irr}} = 5$ h の発生水素量から算出 (標準偏差: 5%). ^g 微量生じた生成物に対する実験誤差を含む.

2.2 *trans*-[Fe^{II}(apH)₂(MeOH)₂] (**1**) からの光水素発生反応

錯体 **1** は、MeOH 中において Fe^{II}(ClO₄)₂ · 6H₂O に対してそれぞれ二当量の apH_2 および TBAOH を作用させることにより無色結晶性物質として合成される (図 4)。錯体 **1** は、歪んだ六配位八面体構造を持つ Fe 中心に対して二つの二座配位子がエカトリアル位から配位し、二つの O 原子がアキシャル位から単座配位した構造を有している。二つの二座配位子は立体反発に起因すると考えられる *trans* 型で配位しているが、これらは一般に図 1 に示す apH^- , isq^- , または *o*-iminobenzoquinone (*ibq*) 型の構造を取る可能性がある。錯体 **1** の C-N および C-O 結合距離はそれぞれ 1.461 (5) および 1.342 (5) Å であり、これらの単結合性が示唆された。一方、六員環の C-C 結合距離 (1.385-1.417 (6) Å) から、その芳香属性が示唆された。 apH_2 は一つのヒドロキシプロトンと二つのアミノプロトンを有するが、錯体 **1** における Fe-O1 (2.048 (3) Å) および Fe-N1 結合距離 (2.214 (4) Å) は、 apH^- 配位子を有する既報の Fe^{II} 錯体 (Fe-O: 1.931-1.994 (2) Å; Fe-N: 2.212-2.299 (7) Å)¹⁴⁾ と同程度であり、ヒドロキシプロトンが選択的に脱プロトン化されていると考えられる。これらは、芳香族アミンおよびアルコールの $\text{p}K_{\text{a}}$ 値 ($\text{p}K_{\text{a}}$ (アニリン) = 30.6, $\text{p}K_{\text{a}}$ (フェノール) = 18.0) を考慮しても妥当である。錯体 **1** における Fe-O2 結合距離 (2.229 (3) Å) は、既報の Fe^{II}-HOMe 骨格を有する錯体のそれと同程度である一方、Fe^{II}-OMe 結合を持つ錯体の結合距離よりも長いことから、アキシャル位の配位子は MeOH であると帰属される。また、Fe-N1、Fe-O2、および Fe-O1 結合距離 (2.214 (4)、2.229 (3)、および 2.048 (3) Å) から、Fe^{II} 中心が高スピン型 (*hs*) であることが示唆された。以上の構造的特徴から、錯体 **1** は最終的に *trans*-[Fe^{II}(apH)₂(MeOH)₂] と帰属される。錯体 **1** における Fe-N1 結合距離 (2.214 (4)

Å) は、[Fe^{II}(*opda*)₃](ClO₄)₂ におけるそれ (2.204-2.234 (2) Å) と同程度であるが、O1-Fe-N1 と O1-C1-C2-N1 から成る面の二面角 (1.06°) は [Fe^{II}(*opda*)₃](ClO₄)₂ のそれ (35.90, 38.17, および 44.15°) よりも小さい。このような錯体 **1** における Fe を含む五員環の平面性から、配位元素である O の p 軌道を介した Fe^{II} 中心の d 軌道および apH^- 配位子の π 軌道間の相互作用の存在が示唆された。

図4 錯体 **1** の分子構造

C1/C1*, C2/C2*, C3/C3*, C4/C4*, C5/C5*, C6/C6*, C7/C7*, N1/N1*, N2/N2*, O1/O1*, O2/O2* は結晶学的に等価な原子を示す (2-x, -y, 2-z)

錯体 **1** (1.35 mM) の MeOH 中における UV-vis-NIR スペクトルを、固体状態のスペクトルと共に図 2 に示す。錯体 **1** は、四つの吸収帯を λ_{max} ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 230 (17,690), 285 (8,550), 335 (1,210), 460 (480), および 680 nm (118) に示した。比較的大きなモル吸光係数を持つ 230 と 285 nm における二つの吸収帯は、 apH_2 および apH^- の吸収帯と同程度の吸収極大波長を持つことから、 apH^- 配位子部位の $\pi-\pi^*$ を含む遷移に由来するものと帰属される。335 と 460 nm における吸収帯は、 apH_2 および

apH⁻には見られない錯体 **1** に特有の吸収帯であり、Fe^{II} 中心と apH⁻ 配位子部位の電荷移動 (CT) 吸収帯および Fe^{II} 中心における d-d 吸収帯と暫定的に帰属された。錯体 **1** は固体状態において、235、287、335、450、および 750 nm に吸収帯を示し、これらの極大波長は MeOH 溶液中における吸収帯と類似していることから、固体状態における構造は MeOH 溶液中で保持されていると考えられる。

図 3 には、錯体 **1** の MeOH 溶液への光照射 ($\lambda_{\text{irr}} = 289 \pm 10 \text{ nm}$; 3.2 mW) 五時間までの光水素発生量の推移を示す。錯体 **1** も apH₂ および apH⁻ 同様に光水素発生を示し、五時間および二十四時間後の水素発生量は、それぞれ 6.7 ± 0.34 および 14.9 ± 0.75 当量に達した。さらに、二十四時間後において水素と HCHO に加えて少量の HCO₂H/HCO₂Me が確認されたものの、CO₂ は検出されなかった (表 1)。なお、Fe^{II} (ClO₄)₂ · 6H₂O の MeOH 溶液を用いた対照実験においては水素の発生は確認されなかった。錯体 **1** の五時間の光照射における水素発生量の量子収率は $\Phi_{\text{H}_2} = 4.8 \pm 0.24\%$ を示した。興味深いことに、apH⁻ が示す光水素発生能は、Fe^{II} との錯形成により抑制されることはなく、金属を組み合わせることにより向上する。錯体 **1** の光励起状態と光反応性の相関を知るべく、照射光波長依存性を検討した (図 5)。錯体 **1** の MeOH 溶液に対して $460 \pm 10 \text{ nm}$ ($\epsilon_{460 \text{ nm}} = 483 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の光照射を二十四時間行っても水素は検出されないが、 $350 \pm 10 \text{ nm}$ (21.8 mW, $\epsilon_{350 \text{ nm}} = 932 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の光を用いた場合には 0.48 ± 0.02 ($\Phi_{\text{H}_2} = 0.019 \pm 0.001\%$) 当量の水素が検出された。この際の Φ_{H_2} の値は $289 \pm 10 \text{ nm}$ の励起光を用いた場合 ($4.8 \pm 0.24\%$) より小さいものの、apH⁻ 配位子と金属イオンの合理的な組み合わせにより、水素発生を駆動する励起波長の低エネルギー化を可能にすることを示唆する。

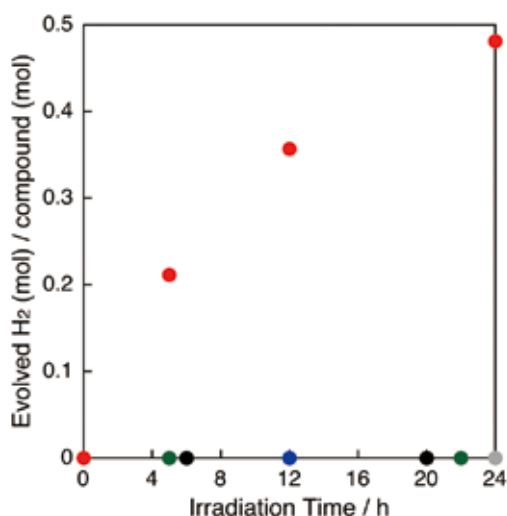


図 5 錯体 **1** の MeOH 溶液への光照射による H₂ 発生 ($350 \pm 10 \text{ nm}$, 21.8 mW)

apH₂ (2mM; ●), apH⁻ (2mM; ●), **1** (1mM; ●), Fe^{II} (ClO₄)₂ · 6H₂O (1mM; ●) 及び MeOH (●) を用いた場合の発生水素量の時間推移 (標準偏差: 5%)

2.3 MeOH の光脱水素機構

過去に報告されている無水 MeOH の光脱水素化に関する機構研究は皆無である。我々はまず本系で見出された光水素発生において、発生している水素の起源に着目した。これは、本系における水素源として、(1) MeOH のヒドロキシル基または Me 基由来の水素、(2) apH 骨格の芳香族水素、および (3) apH 骨格が有するアミノ基由来の水素の可能性があると起因する。初めに、表 1 に示す様に発生水素量に近いモル量の HCHO が生成していることに加え、微量ながら HCO₂H/HCO₂Me が検出されていることから、水素源 (1) が最も有力な候補と考えられた。本仮定を実験により証明すべく、まず CD₃OH (MeOH-d₃) を用いた光水素発生特性を評価した。評価に先立ち、まず 77 K において標準 H₂, D₂, HD ガスがそれぞれ 5.0 (*p*-H₂), 6.3 (*o*-H₂), 7.8 (*p*-D₂), 8.4 (*o*-D₂) および 6.4 (HD) 分の保持時間に検出されることを確認した (図 6a-c)。一方、MeOH-d₃ 中の apH₂ に対し $289 \pm 10 \text{ nm}$ 光照射を行うと、HD の選択的生成を示唆する保持時間 6.4 分の単一信号が検出され、HD が MeOH-d₃ の α -水素に由来することが示された (図 6d)。類似の結果は、apH⁻ または **1** への同波長の光照射 (図 6e, 6f) 並びに $350 \pm 10 \text{ nm}$ 光照射に対しても得られた (図 6g)。以上の結果から発生した水素の起源が MeOH であることを確認できる。

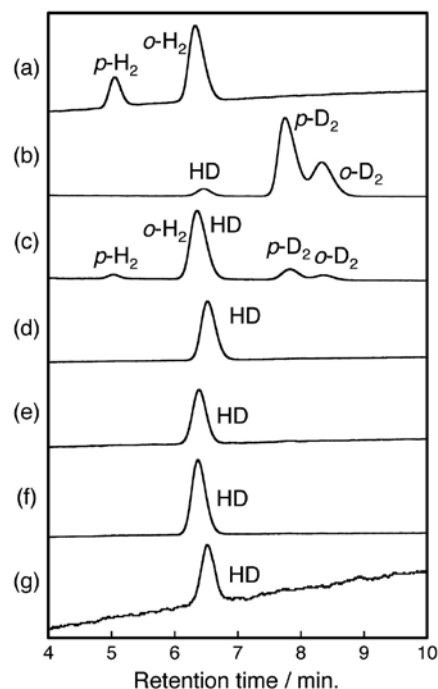


図 6 H₂, D₂, HD 標準ガス及び光水素発生による生成物のガスクロマトグラフ

(a) H₂, (b) MeOH-d₄ (99.8%) と Na の反応により得られた D₂ および HD, (c) MeOH/MeOH-d₄ 溶液 (v/v = 1/1) と Na の反応により得られた HD, H₂ および D₂, (d) apH₂, (e) apH⁻ および (f) **1** への光照射 ($289 \pm 10 \text{ nm}$ (3.2 mW, 24 h)) により得られた気体, (g) **1** への光照射 ($350 \pm 10 \text{ nm}$ (21.8 mW, 24 h)) により得られた気体の GC。条件: 8% KOH アルミナカラム, $T = 77 \text{ K}$ 。

続いて、発生した水素の形成過程に着目した。apH₂ 及び apH⁻ の電子・プロトン移動特性を鑑みると、これらは(多)電子、水素ラジカル、およびヒドリドを発生すると推測される(図 1b)。これを検証すべく、本研究では Pino らの知見も考慮した上で¹²⁾、水素ラジカルに対しトラップ剤として働き di-*tert*-butyl disulfide (*t*-Bu₂S₂) を与える事が知られている、2-methylpropane-2-thiol (*t*-BuSH) を用いた光水素発生を検討した。*t*-BuSH の ¹H NMR スペクトルには暗条件及び明条件 (289 ± 10 nm) 下で共通して *t*-Bu 基由来のシングレットピークが δ = 1.40 ppm に現れるのに対し(図 7a)、*t*-BuSH が水素ラジカルと反応した場合に生じる *t*-Bu₂S₂ は暗条件下で 1.29 ppm にシグナルを与える(図 7b)。一方、*t*-Bu₂S₂ は光照射 (289 ± 10 nm (5 h)) により 1.71 および 0.88 ppm に光反応生成物の存在を示すシグナルを与えた(図 7c)。MeOH-*d*₄ 中、暗条件下において *t*-BuSH/apH₂ 混合物のスペクトルに変化が無いことを確認した上で(図 7a, 7d)、この溶液に光照射 (289 ± 10 nm (5 h)) を行ったところ、*t*-Bu₂S₂ に対して光照射を行った際に得られるシグナルと類似したシグナルが 1.71, 1.29, 1.22, 0.88 ppm に検出された(図 7e)。以上の結果は、明条件下において apH₂ と *t*-BuSH が反応し、*t*-Bu₂S₂ を生成していることを示唆する。

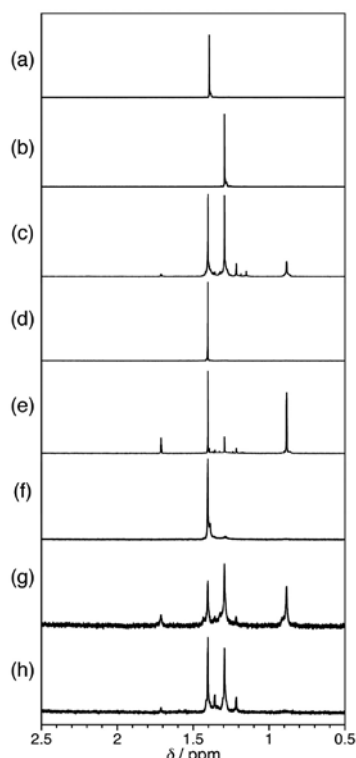
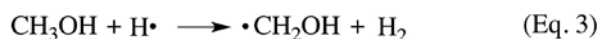
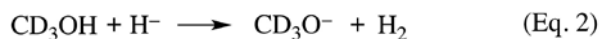


図 7 水素ラジカルトラップ剤共存下における光水素発生反応の生成物の ¹H NMR スペクトル

(a) *t*-BuSH, (b) *t*-Bu₂S₂, (c) *t*-Bu₂S₂ への光照射後 (289 ± 10 nm (5h)), (d) *t*-BuSH/apH₂ 混合物, (e) *t*-BuSH/apH₂ 混合物への光照射後 (289 ± 10nm (5h)), (f) *t*-BuSH/1 混合物, (g) *t*-BuSH/1 混合物への光照射後 (289 ± 10nm (5h)), (h) *t*-BuSH/1 混合物への光照射後 (350 ± 10nm (24h)) の ¹H NMR スペクトル (MeOH-*d*₄)。

同様の実験を錯体 **1** に関しても行ったところ、¹H NMR スペクトルにおいて *t*-BuSH は錯体 **1** の共存および非共存にかかわらず同一のシグナルを与えたことから(図 7a, 7f)、基底状態において常磁性化学種である錯体 **1** と *t*-BuSH の間における相互作用の存在は確認されなかった。一方、錯体 **1** と *t*-BuSH の混合溶液に対して光照射 (289 ± 10 nm (5h)) を行った溶液においては、新しいシグナルが 1.71, 1.29, 1.22, および 0.88ppm に出現した(図 7g)。これらのシグナルは、図 7e に示す apH₂ と *t*-BuSH の混合溶液に対する光照射後に出現したシグナルと一致し、錯体 **1** と *t*-BuSH の混合溶液の光照射においても、*t*-Bu₂S₂ が生成していることを示唆する。*t*-BuSH から *t*-Bu₂S₂ が生成する推定反応機構としては、apH₂ の励起状態から発生した水素ラジカルによる *t*-BuSH の SH 基部位からの水素原子引き抜き反応を伴うチルラジカル (*t*-BuS[•]) の形成とその二量化が考えられる。興味深いことに、錯体 **1** に対して *t*-BuSH 共存下、350 ± 10nm の光照射を二十四時間行った場合においても、*t*-Bu₂S₂ に特徴的なシグナルが 1.29 ppm に観測された(図 7h)。これらの結果は、289 ± 10 nm の光励起の場合と同様に、350 ± 10nm の光励起で駆動する MeOH 脱水素化反応機構においても、水素ラジカル発生過程が含まれていることを示唆するものである。

一般に、MeOH からの水素発生は、電子、水素ラジカル、またはヒドリド移動を伴う。電子供与剤として金属ナトリウム、またはヒドリド供与剤として水素化ホウ素ナトリウムを CD₃OH (MeOH-*d*₃) に作用させた結果、H₂ のみが選択的に発生し、HD は検出されない (Eq. 1 および 2、図 6a-c)。水素ラジカルは、MeOH の *a*-水素原子を引き抜き、H₂ の発生とともに対応する炭素ラジカル種 ([•]CH₂OH) を生成することが知られており (Eq. 3)¹⁵⁾、この [•]CH₂OH は Fe (III) や Co (III) 等の電子受容体 (EA) と反応して HCHO を与える (Eq. 4)。



EA: 電子受容体(Fe(III), Co(III), etc.)

本反応系において apH₂ の電子、ヒドリド、または水素ラジカル供与剤としての機能が考えられたが、前述の通り、MeOH-*d*₃ 中における光反応では、いずれも HD が選択的に生成し(図 6)、この結果はそれぞれ MeOH-*d*₃ における *a*-水素原子引き抜き過程が本反応機構に含まれていることを示す。この結果と、apH₂ または錯体 **1** の *t*-BuSH 共存下での反応性(図 7)を考慮し、apH₂、apH⁻、および錯体 **1** が示す MeOH 脱水素化はいずれも水素ラジカル発生を起点とする反応であると結論付けられる。

図 8a には、 apH_2 を用いた光水素発生 の推定反応機構を示す。本反応では、 apH_2 の $289 \pm 10\text{nm}$ 励起により $\pi-\pi^*$ 励起状態を経由し、 apH_2 の水酸基部位から水素ラジカルが発生する。続いて、水素および HCHO が、 MeOH からの α -水素の選択的な引き抜きを経て形成すると考えられる (図 6d)。 $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2\text{Me}$ 等の酸化生成物は、 HCHO を原料とする脱水素化を経て形成するものと考えられる。一方、 apH^- の場合においては、ヒドロキシプロトンが存在しないため、 apH_2 の場合の様な水酸基部位からの水素ラジカルの発生は起こり得ない。これまでに、アニリンや *opda* 等の芳香族アミンの気相中またはアルゴンマトリックス中での光反応により、 $\pi-\pi^*$ 励起状態および円錐交差を経て $\pi-\sigma^*$ 励起状態が形成することが報告されている^{16), 17)}。続いてアミノ基部位の N-H 結合の光化学的活性化が進行し、 apH_2 の場合と同様に水素ラジカルを与えることが明らかとされた。従って apH^- の場合

においては、N-H 結合の均等開裂による水素ラジカル形成に伴い、 isq^- が形成するものと考えられ (図 8b)、水素ラジカル発生後の後続過程において apH_2 の場合と同様に水素と HCHO を形成するものと考えられる。

最後に、 apH^- を配位子として有する錯体 **1** においては、 apH^- の場合と同様に N-H 結合の活性化による水素ラジカルの形成を起点として反応が進行するものと考えられる (図 8c)。錯体 **1** の反応機構においては、 Fe^{II} に配位する軸位の MeOH 、および溶媒である MeOH 分子が水素ラジカルと反応する二つの経路 A および B が考えられ得る。これら反応において、 apH^- 配位子の Fe^{II} との錯形成は apH^- 部位を中心とする本光水素発生を阻害しないが、 $\pi-\pi^*$ を含む励起状態を経由する反応 ($\Phi_{\text{H}_2} = 4.8 \pm 0.24\%$) の方が、CT 励起状態を経由する反応 ($\Phi_{\text{H}_2} = 0.019 \pm 0.001\%$) よりも高い量子収率を示すことは注目すべき点である。

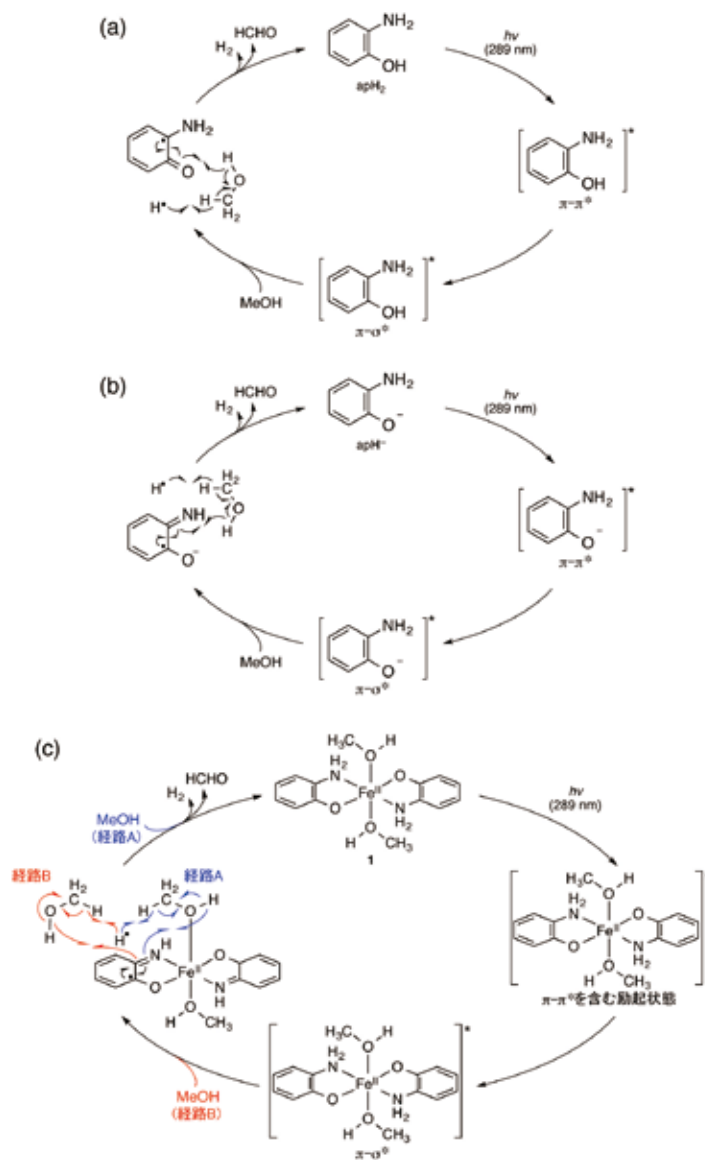


図 8 推定光水素発生機構

(a) apH_2 , (b) apH^- 及び (c) **1** への光照射 ($289 \pm 10\text{nm}$) により触媒される反応サイクル

3. 結言

以上本研究では、安価な有機物であり多電子・多プロトン貯蔵可能な apH_2 , apH およびその Fe (II) 錯体が光触媒として働き、MeOH の脱水素を室温で駆動することを初めて見出した。本系は、通常の分子性均一系光触媒で必要とされる光増感剤を用いることなく、MeOH から水素と HCHO を生じる興味深い系である。特に、 apH_2 および apH が金属非共存下においても脱水素触媒能を発現すること、またその能力が常磁性 Fe (II) イオンの共存により増強することは注目に値する。また、 $350 \pm 10\text{nm}$ の光照射による脱水素特性は、今後有機骨格の構造と金属種の最適化により低エネルギープロセスへと進化させることを期待させる。またこのような機構解明に有利な均一系における知見を、触媒ユニットの担持による不均一系触媒の設計にリンクさせることで、より優れた活性や耐久性を有する新しいタイプの触媒を創成できると考える。

謝辞

本研究は、2015 年度 ENEOS 水素基金の助成により行われました。この場を借りて深く感謝いたします。また本研究は脇坂聖憲博士 (現東京工業大学) 及び田中亮太修士 (現凸版印刷株式会社) の多大なる努力のもと行われました。

— 参考文献 —

- 1) Navarro, R. M., Peña, M. A. & Fierro, J. L. G.; Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chem. Rev.* 107, 3952-3991 (2007).
- 2) Trincado, M., Banerjee, D. & Grützmacher, H.; Molecular catalysts for hydrogen production from alcohols. *Energy Environ. Sci.* 7, 2464-2503 (2014).
- 3) Nielsen, M. *et al.*; Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide. *Nature* 495, 85-89 (2013).
- 4) Campos, J., Sharninghausen, L. S., Manas, M. G. & Crabtree, R. H.; Methanol dehydrogenation by iridium *N*-heterocyclic carbene complexes. *Inorg. Chem.* 54, 5079-5084 (2015).
- 5) Takahashi, T., Shinoda, S. & Saito, Y.; The mechanisms of photocatalytic dehydrogenation of methanol in the liquid phase with *cis*- $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{dpm})_2]$ complex catalyst. *J. Mol. Catal.* 31, 301-309 (1985).
- 6) Yamamoto, H., Shinoda, S. & Saito, Y.; Photocatalytic dehydrogenation of methanol in the liquid phase with *cis*- $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{dpm})_2$ and $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dpm})_2$ complex catalysts. *J. Mol. Catal.* 30, 259-266 (1985).
- 7) Nomura, K., Saito, Y. & Shinoda, S.; Photoenhanced catalytic dehydrogenation of methanol with tin (II) -coordinated iridium complexes. *J. Mol. Catal.* 50, 303-313 (1989).
- 8) Matsumoto, T. *et al.*; Nonprecious-metal-assisted photochemical hydrogen production from *ortho*-phenylenediamine. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 8646-8654 (2013).
- 9) Chang, H.-C. & Kiriya, D.; Synchronic transformations of molecular states and macroscopic phases in valence-tautomeric complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 642-652 (2013).
- 10) Chang, H.-C. *et al.*; Redox-active columnar metallomesogen and its cyclic voltammetric response. *J. Mater. Chem.* 17, 4136-4138 (2007).
- 11) Wakizaka, M. *et al.*; A coordination network with ligand-centered redox activity based on *facial*- $[\text{Cr}^{\text{III}}(2\text{-mercaptophenolato})_3]^{3-}$ metalloligands. *Chem. Eur. J.* 23, 9919-9925 (2017).
- 12) Capello, M. C. *et al.*; Fast nonradiative decay in *o*-aminophenol. *J. Phys. Chem. A* 118, 2056-2062 (2014).
- 13) Wakizaka, M., Matsumoto, T., Tanaka, R. & Chang, H.-C.; Dehydrogenation of anhydrous methanol at room temperature by *o*-aminophenol-based photocatalysts. *Nat. Commun.* 7, 12333 (2016).
- 14) Bittner, M. M., Kraus, D., Lindeman, S. V., Popescu, C. V. & Fiedler, A. T.; Synthetic, spectroscopic, and DFT studies of iron complexes with iminobenzo (semi) quinone ligands: Implications for *o*-aminophenol dioxygenases. *Chem. Eur. J.* 19, 9686-9698 (2013).
- 15) Campano, D. D., Kantrowitz, E. R., Hoffman, M. Z. & Weinberg, M. S.; Generation of radicals in the charge-transfer photochemistry of coordination complexes of cobalt (III) in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 78, 686-691 (1974).
- 16) Roberts, G. M. *et al.*; Unraveling ultrafast dynamics in photoexcited aniline. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 12578-12589 (2012).
- 17) Ujike, K., Kudoh, S. & Nakata, M.; First detection of 7,8-diazabicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene produced from 3,5-cyclohexadiene-1,2-diimine in an argon matrix. *Chem. Phys. Lett.* 396, 288-292 (2004).