

2P045

2-アミノフェノラート 3d 金属錯体による MeOH の光脱水素化反応

(中大理工) ○田中 亮太, 脇坂 聖憲, 松本 剛, 張 浩徹

Photochemical dehydrogenation of methanol by 2-aminophenolato 3d metal complexes

(Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ.)

○Ryota Tanaka, Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang

[序] MeOH は高い水素貯蔵率 (MeOH/HCHO, 6.3 wt%) を有する水素貯蔵材として注目されている。MeOH の脱水素反応は吸熱反応 ($\Delta G_r = 50.6 \text{ kJ/mol}$, Eq. 1) であり、エネルギー及び触媒を必要とする。¹



その均一系触媒として近年、Beller らにより設計された Ru(II)及び Fe(II)錯体が熱的に MeOH 脱水素反応を触媒することが報告されている。² この様に従来の均一系触媒を用いた MeOH 脱水素反応は貴金属を活用した熱的な反応が主流であった。しかしこれらの脱水素反応は熱平衡状態にあるため逆反応を抑制すること、並びに非貴金属元素を活用する新しいシステムの開発が求められている。

一方、我々は配位原子にアミノ基を有し二電子二プロトン移動可能なレドックス活性配位子である *o*-phenylenediamine (opda) を有する Fe(II)錯体による室温における光水素発生を報告している。³ そのメカニズムは光照射によりアミノ基上から水素ラジカルの生成を経由し水素が発生すると共に、配位子が酸化体へと変化すると考えられている。

一方、配位原子をアミノ基及び水酸基で非対称化した 2-aminophenolato (apH) を有する錯体は異なる光反応性を示すことが期待される。apH は二電子及び一プロトン移動可能な配位子であるためヒドリド供与に対して活性を有することが期待される。MeOH 脱水素反応に光反応を活用することは、反応に加熱の必要が無いばかりでなく、熱平衡状態から生じる逆反応を抑制する有効な手法と考えられる。このような背景の基、我々は apH を配位子とした Fe(II)錯体 *trans*-[Fe^{II}(apH)₂(MeOH)₂] (図 1) による室温における MeOH 中での光水素発生反応を報告している。⁴ しかしその機構の詳細については未だ明らかになっていない。本研究では、Fe(II)錯体触媒による光駆動型の MeOH 脱水素触媒の開発を目的とし、Fe(II)錯体の水素発生能と駆動力及び水素源に関して検討した。

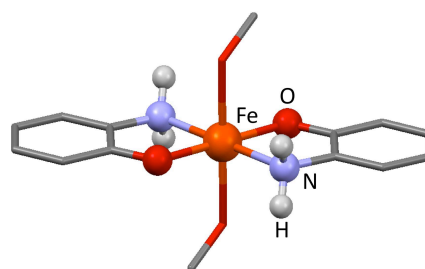


図 1. Fe(II)錯体の分子構造

[実験] 窒素雰囲気下、Fe(II)錯体の MeOH 溶液の UV-vis スペクトル測定を行った。Fe(II)錯体の MeOH 溶液及び CD₃OH 溶液に 100 W Xe ランプ及び 200 W Hg-Xe ランプとバンドパスフィルターを用いて光照射を行い、発生した気体をガスクロマトグラフィー(GC)分析により定量した。反応後溶液は UV-vis スペクトル測定及び GC により分析した。

[結果と考察] Fe(II)錯体の MeOH 溶液は暗条件下では水素発生を示さないのに対し、光照射により水素を発生し、48 h で apH に対し、86 当量の水素を発生した (図 2a)。また、MeOH 中で 285 及び 451 nm にそれぞれ吸収帯を持つが (図 2b)、500 nm 光の選択的照射では水素発生を示さないのに対し、300 nm 光では水素を発生した(図 2c)。このことから光水素発生反応の駆動力は 285 nm の $\pi\pi^*$ 励起であることが示唆される。なお、このときの外部量子収率は 3%であった。一方、光反応により MeOH の酸化体である HCHO, HCO₂H, CO 及び CH₄ の生成が確認されたことから MeOH からの光脱水素化反応が示唆された。そこで CD₃OH 中で光反応を行ったところ、CD₃OH の α 水素を含む HD が単一の気体生成物として検出された。このことから水素は MeOH 由来であることが明らかとなった。当日は詳細及び反応機構について報告する。

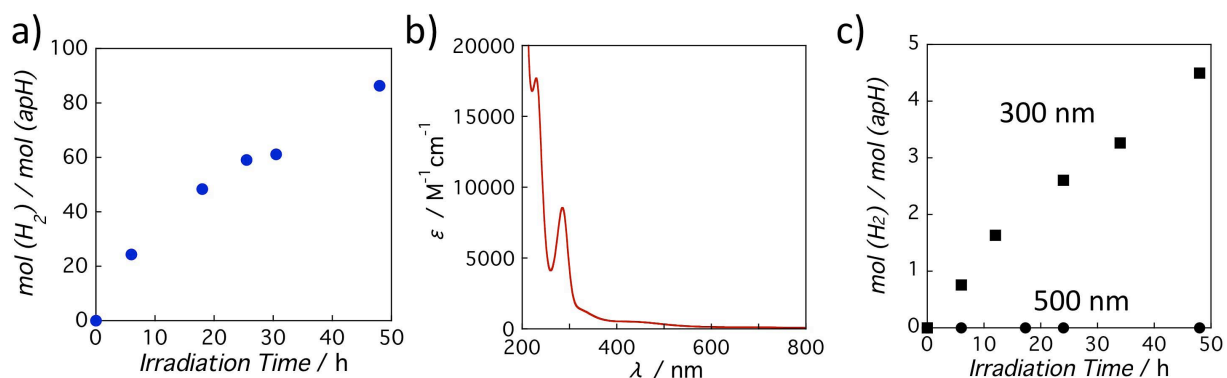


図 2. 1 mM Fe(II)錯体の MeOH 中における(a) 光水素発生プロファイル, (b) 紫外可視吸収スペクトル, (c) 100 W Xe ランプによる 300 (■)及び 500 nm 光(●)照射時の水素発生プロファイル

[参考文献]

1. N. Sieffert, M. Bühl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8056.
2. a) M. Nielsen, M. Beller *et al.*, *Nature*, **2013**, *495*, 85.
b) E. Alberico, M. Beller *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 14162.
3. T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8646.
4. 日本化学会第 94 春季年会, 脇坂聖憲, 田中亮太, 臼井茜, 小林厚志, 加藤昌子, 張浩徹, 4F2-05 (2014).