

NAD⁺型 Ru(II)錯体の光駆動有機ヒドリド貯蔵反応における置換基効果

(富山大院理工¹) ○柴原 一綺¹・柘植 清志¹・大津 英揮¹

Substituent Effect on Light-Driven Organic Hydride Storage Reaction of NAD⁺-Type Ru(II) Complexes

(¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama) ○Kazuki Shibahara¹, Kiyoshi Tsuge¹, Hideki Ohtsu¹

Inspired by the biological function of the NAD⁺/NADH redox couple in nature, we have developed the various transition-metal complexes containing the NAD⁺/NADH model ligands in order to find the way to control of NAD⁺/NADH-type organic hydride donors and unprecedented catalysts for the regeneration of the organic hydride donors. In this presentation, we will report substituent effect on light-driven organic hydride storage reaction of a NAD⁺-type Ru(II) complex including a new NAD⁺ model ligand Cl-pn (2-chloro-6-(pyridine-2-yl)-1,5-naphthyridine), [Ru(bpy)₂(Cl-pn)](PF₆)₂ (**1**_{Cl}), and a previously reported NAD⁺-type Ru(II) complex including a NAD⁺ model ligand Me-pn (2-methyl-6-(pyridine-2-yl)-1,5-naphthyridine), [Ru(bpy)₂(Me-pn)](PF₆)₂ (**1**_{Me}).

Keywords : Ruthenium Complex; NAD⁺/NADH Model Ligand; Organic Hydride; Carbon Dioxide Reduction; Artificial Photosynthesis

我々は、補酵素 NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) の NAD⁺/NADH 型有機ヒドリド生成過程に倣い、光エネルギーにより再生可能な有機ヒドリド供与能を有する金属錯体について検討を行い様々な知見を積み重ねてきた。これまでに、Ru から NAD⁺モデル配位子 pbn への電荷移動遷移 (MLCT) に対応する可視光照射によって、NAD⁺型 Ru 錯体から NADH 型 Ru 錯体へと変換 (有機ヒドリド貯蔵) でき、二酸化炭素をギ酸へヒドリド還元できることを見出してきている^[1-3]。本発表では、NAD モデル配位子の置換基を系統的に変えることによる有機ヒドリド貯蔵・供給能の変化を検証するために、電子求引基を導入した新規 NAD⁺モデル配位子 Cl-pn を有する新規 Ru(II)錯体[Ru(bpy)₂(Cl-pn)](PF₆)₂ (**1**_{Cl}) を合成し、既報の電子供与基であるメチル基を持つ NAD⁺モデル配位子 Me-pn を有する Ru(II)錯体[Ru(bpy)₂(Me-pn)](PF₆)₂ (**1**_{Me})^[3]との光駆動有機ヒドリド貯蔵反応の反応性に関して比較・検討を行ったので報告する。

1_{Me} は、**1**_{Me} の励起状態の還元電位 ($E_{\text{red}}^* = 0.84 \text{ V}$) より低い酸化電位を持つ triethanolamine ($E_{\text{ox}} = 0.80 \text{ V}$ ^[4]) を犠牲還元試薬として用いることで、NADH 型錯体へと変換でき、有機ヒドリド貯蔵反応が進行することがわかっている^[3]。**1**_{Cl}の励起状態の還元電位は、発光スペクトルの結果 ($\lambda_{\text{em}} = 710 \text{ nm}$) と Cyclic voltammetry の結果 ($E_{1/2(\text{Cl-pn}/\text{Cl-pn}^{\cdot-})} = -0.85 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)) から、0.93 V と見積もることができ、**1**_{Me} の励起状態の還元電位と比較して 0.09 V 高い電位を持つことがわかった。**1**_{Cl}を用い、**1**_{Me}と同条件下で有機ヒドリド貯蔵反応が進行するか確認したところ、**1**_{Me}と同様の吸収スペクトル変化が観測された。両錯体の反応の速度論的解析を行ったところ、反応速度定数と励起状態の還元電位との間に相関がみられた。本発表ではその詳細について報告する。

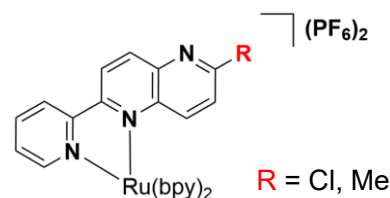


図 1 **1**_R の構造式

[1] H. Ohtsu, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 9792.

[1] H. Ohtsu, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2015**, 313, 163.

[3] H. Ohtsu, *et al.*, *Front. Chem.*, **2019**, 7, 580.

[4] Y. Pellegrin, *et al.*, *C. R. Chimie.*, **2017**, 20, 283.