

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03786

研究課題名(和文) 分子性の電子伝達系を用いた水可視光分解システムの構築

研究課題名(英文) Development of Water-Splitting Molecular Systems Bearing Electron Transfer Units

研究代表者

酒井 健 (Sakai, Ken)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：30235105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、天然で構築されている高度な電子伝達系を模倣した水可視光分解システムの構築を試みた。その結果、天然の光合成に類似した反応過程で水から水素生成反応を駆動する分子システムの構築に成功した。また、犠牲剤を利用しない人工光合成系の構築のために不可欠とされる高活性酸素発生分子性触媒の開発にも成功した。さらに、太陽光エネルギーの有効活用の観点から重要視される近赤外光駆動水素生成分子システムを構築し、その詳細な光触媒過程を解き明かした。最後に、それらのコンポーネントを二相系反応場に分けた水光分解システムの構築にも成功した。

研究成果の概要(英文)：This study focuses on the development of water-splitting molecular systems having electron transfer units as the mimic of highly efficient electron transfer systems in nature. As a result, we succeeded in developing a molecular system driving photochemical hydrogen evolution from water operated with a similar mechanism to that driven by natural photosynthesis. In addition, a highly efficient water oxidation catalyst, which is the important target to realize the artificial photosynthesis, was also successfully developed. Furthermore, we realized a near-infrared-light-driven hydrogen evolution from water with the use of a triruthenium photosensitizer. Finally, we developed a biphasic photochemical hydrogen-evolving system by employing molecular catalysts developed in this study.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 金属錯体 水素発生 酸素発生 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

天然の光合成は、チラコイド膜内外に種々の反応場を設け物質変換反応を高度に制御している。そのような背景のもと、申請者らは、金属錯体を基盤とした水の酸化側および還元側の光触媒過程に関する研究を長年推進し、世界をリードする成果を発信してきた。

2. 研究の目的

本課題では、金属錯体を基盤とした水の可視光分解反応における新展開として、(1)一電子移動を担うレドックス種の利用、(2)新規光酸素発生システムの構築、(3)太陽光の有効利用を目指した近赤外駆動型光増感剤の開発、(4)イオン性液体を用いた二相および三相系の水光分解システムの構築に着目し、この分野の新たなブレークスルーを目指し研究を行った。

3. 研究の方法

種々の金属錯体は、文献法並びに新規の方法で合成を行った。合成した化合物は、単結晶 X 線構造解析、ESI-MS、元素分析、EDX、XPS などで同定を行った。また、その触媒機能については、全自動光水素・酸素定量システムによるガス定量、電気化学測定、光照射下における紫外可視吸収スペクトル測定などの多角的なアプローチで解析を行った。

4. 研究成果

(1) 以前、研究代表者らは、分子内に電子受容部位を有する白金(II)系 PHEMD が光励起及び還元的消光を 2 回ずつ受けることにより、二電子還元種 (PHEMD²⁻) を生成し、水素発生を駆動する (PHEMD²⁻ + 2H⁺ → PHEMD + H₂) という特異な性質を有することを報告した。本研究では、電子受容部位であるピオローゲン (MV²⁺) 部位を先行研究よりも光増感部位の近くに配置した新規白金(II)系 PHEMD (錯体 1⁴⁺) を設計、合成し、その機能評価を行った。

錯体 1 (PF₆)₄ (0.1 mM)、NaCl (0.1 M)、及び犠牲還元剤である EDTA (30 mM) を含む 0.1 M 酢酸緩衝溶液 (pH 5.0) に対して可視光を照射し、その吸収スペクトルの時間変化を測定した (図 1)。その結果、光定常状態において、分子内に (MV⁺)₂ 二量体部位を有する二電子還元種 1²⁺ が定量的に生成することが分かった。図 2 に錯体 1⁴⁺ の光水素発生挙動およびその光応答挙動について示した。その結果、光照射を OFF にした際には水素生成が停止すると同時に、その間 1²⁺ + 2H⁺ → 1⁴⁺ + H₂ に基づく暗反応が進行しないことが判明した。これより、錯体 1⁴⁺ の水素発生反応には 1²⁺ をさらに光励起して三電子還元種 1⁺ を生成する必要があることが分かった。また、錯体 1⁴⁺ の電気化学特性を調べたところ、還元波が -0.80、-1.20、-1.30 V vs. Fc/Fc⁺ に観測され、それぞれを MV²⁺/MV⁺ (2e⁻)、MV⁺/MV⁰ (2e⁻)、

bpy/bpy⁺ (bpy: 2,2'-bipyridine) (1e⁻) の還元過程に対応すると帰属した。これより、1²⁺ においては (MV⁺)₂ 部位を生じるのみであるのに対し、1⁺ においては MV⁰ または bpy⁺ 部位を生じるため、より高い反応駆動力をもつ還元サイトを発生すると考えられる。すなわち、錯体 1⁴⁺ は、三電子還元種 1⁺ の生成を経由し、1⁺ + 2H⁺ → 1³⁺ + H₂ で示される暗反応によって水素生成を促進することが分かった。また、先行研究との比較により、分子中で光増感部位と電子受容部位が近接していることがこのような現象をもたらした要因であると結論付けた。先行研究においては 1²⁺ を形成した際、bpy⁺ 還元種を利用した水素発生が二電子還元種の暗反応として進行するのに対し、錯体 1⁴⁺ においては近接する MV²⁺ 部位への電子移動がすばやく進行するため、全ての MV²⁺ 部位を一電子還元して初めて bpy⁺ 還元種を利用した水素生成の進行が可能となることを明らかにした。

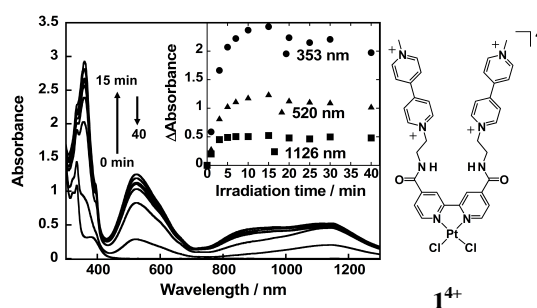


図 1. 錯体 1⁴⁺ を含む反応溶液の光照射下における吸収スペクトル変化

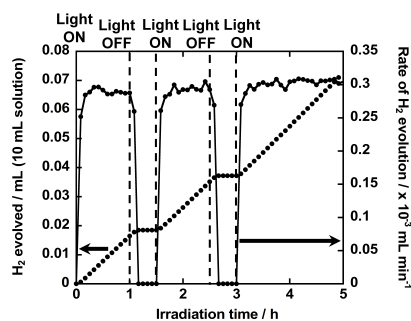
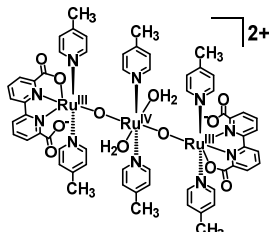


図 2. 錯体 1⁴⁺ を用いた光水素発生

(2) 光酸素発生システムについては、分子状酸素を酸化剤として用いた革新的合成手法によって新規混合原子価 Ru 多核錯体の開発及び同定を行い、[Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) を増感剤とした光反応系における触媒活性を評価した。既報のオキソ架橋 Ru 錯体の多くは、安定な Ru^{II} 単核錯体を強力な酸化剤で処理することで得られるが、酸化剤を必要とするため反応制御が難しく合成収率が低いことが欠点であった。そこで本研究では、まず溶液中における Ru^{II} 単核錯体の空気酸化を利用したオキソ架橋多核錯体の定量的合成に着手した。種々の Ru^{II} 単核錯体

についてその酸化挙動を検討した結果、アニオン性配位子 bda^{2-} ($\text{H}_2\text{bda} = 2,2'$ -bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid) を有する酸素発生触媒 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bda})(\text{pic})_2$ (**RuM**, $\text{pic} = 4$ -picoline) が水溶液中、空気酸化を受けオキソ架橋混合原子価 Ru 三核錯体 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bda})(\text{pic})_2(\mu\text{-O})]_2\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$



RuT

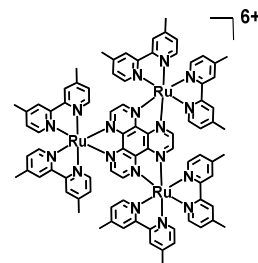
(**RuT**) へ定量的に変換されることを見出した。これは分子状酸素のみを酸化剤としたオキソ架橋 Ru 多核錯体の合成に成功した初の報告である。**RuT** の水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定では、酸素発生に起因する触媒電流が観測され、その繰り返し掃引では CV の形状に変化は見られなかった。このことから **RuT** はその三核構造を保持したまま酸素発生触媒として作用することが明らかとなった。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を犠牲酸化剤に用いた光酸素発生系において **RuT** の錯体触媒能を評価した結果、触媒回転数 (TON = 610)、 $\text{TOF} = 0.90 \text{ s}^{-1}$ と極めて高い触媒活性が確認された。これらの値は既報の錯体触媒と比べても極めて大きく、**RuT** は高活性な酸素発生触媒に分類することができる。また、**RuT** は酸素発生触媒を有するオキソ架橋三核錯体の最初の報告例となった。酸素発生初速度は **RuT** 濃度に対し一次の相関を示した。酸素発生反応の律速段階が O-O 結合形成過程であると推定されることから、**RuT** は単分子過程で酸素を生成することが判明した。さらに、本章において **RuT** の一電子酸化体の単離とその結晶構造解析に成功した。中央の Ru が疑似対象心であることから、 $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}$ 種ではなく Ru オキソ骨格に電子が広く非局在化した $\text{Ru}^{3.5+}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{3.5+}$ 種であると結論付けた。本研究は、OEC の構造に着想を得たオキソ架橋 Ru 三核錯体の定量的合成に世界に先駆けて成功し、その光酸素発生系における高い触媒活性を明らかにした点で価値ある成果と言える。

(3) 水からの水素生成を駆動する分子システムにおいては、長年 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ などが光増感剤として用いられてきたが、これらの光増感剤は 600 nm 付近までしか吸収を持たず、太陽光エネルギー全体の 20% ほどしか利用することができないのが問題として挙げられる。しかしながら、現在までにおいて、700 nm より長波長の光を用いた水素生成反応というのは報告されておらず、効率的な光水素生成反応を駆動できていないといえる。

このような背景から本研究では、700 nm 以降の近赤外領域の光を用いることで、より効率的な水の可視光分解システムの構築を試

みた。ここでは、配位子として、**HAT**

(1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene) を用い、800 nm までの長波長域に吸収を有する新規ルテニウム(II)三核錯体 (**Ru₃HAT**) を合成した。**[Ru₃HAT]** を光増感剤、白金コロイドを水素生成触媒、アスコルビン酸を犠牲還元剤とする pH = 4.1 の光増感剤の還元的消光を用いた系で、700 - 800 nm の近赤外領域の光を照射したところ、水素生成反応が進行することを確認した(図3)。分子システムにおいて、700 nm 以降の近赤外光での水素生成反応を実現したのは、これが初めての例である。その詳細な光触媒過程を検討したところ、溶液中に存在するアスコルビン酸イオンと **[Ru₃HAT]⁶⁺** がイオン会合体を形成することで光電子移動、並びに後続の水素生成過程が効率的に促進されることが判明した。



Ru₃HAT

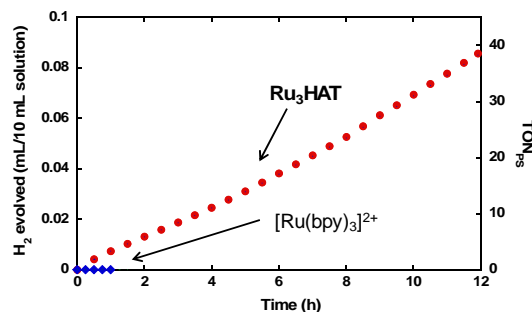


図3. 700-800 nm の波長域の光を照射した際の水素生成挙動

(4) 他方、水-イオン液体二相系を反応場に用いる新しい人工光合成モデルの創出を試みた。具体的には、多成分型光水素発生系を二相系に組み込むことにより従来の系にはない反応場の構築を目指した。

図4に示す PS 及び EDTA を含む酢酸緩衝水溶液を水相とし、ER としてビオローゲン誘導体 ER1^{2+} を含む (MTOA)(NTf_2) をイオン液体相とする系に対し、可視光照射を行ったところ、光誘起電子移動によりイオン液体相中のビオローゲンラジカル (ER1^{\bullet}) 濃度の増加が確認された。この反応を ESR で追跡したところ有機ラジカルに特有の等方的シグナル ($g = 1.994$) が観測され、 ER1^{\bullet} の生成が支持された。また、(BMIM)(NTf_2) に比べ (MTOA)(NTf_2) を用いた系ではより効果的な電子貯蔵が促進されることが明らかとなった。さらに、各成分の水及びイオン液体中における分配比を決定したところ、(MTOA)(NTf_2) を用いた系では全体の 2% の ER1^{2+} が水相中にも分配されており、本系において PS から ER1^{2+} への電子移動反応が主として水溶液中で進行し、その後 ER1^{\bullet} がイオン液体相中へ相間移動することが示唆さ

れた。この系に水素生成触媒として白金コロイドを添加し光水素生成を試みたが水素生成は認められなかった。この結果は、イオン液体相中に解離性プロトン源が存在しないためであると考察した。

そこで、プロトン共役電子移動(PCET)に基づく一電子還元過程が進行することで知られる $ER2^+$ (i.e., $ER2^+ + H^+ + e^- \rightarrow [(ER2)H]^+$)、並びにその誘導体 $ER3^+$ 及び $ER4^+$ を用いて同様の実験を行った。その結果、 $ER2^+$ 及び $ER3^+$ を用いた場合には効果的な水素生成が確認された(図 5)。以上、水/イオン液体二相系を基盤とする新規光水素生成分子システムの構築に成功した。

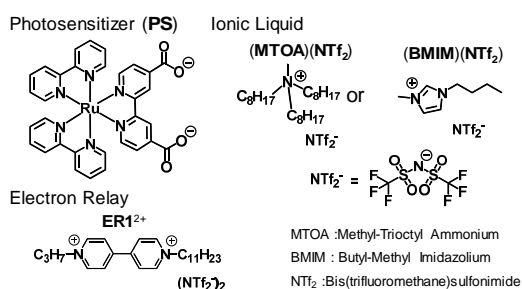


図 4. 各成分の分子構造

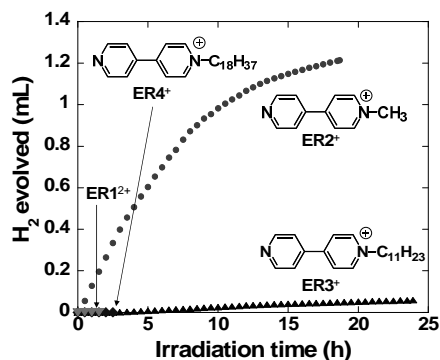


図 5. 各種電子伝達剤を用いた際の光水素生成反応

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 20 件)

1. Anas Lataifeh, Heinz-Bernhard Kraatz, Firas F. Awwadi, Mohammed A. Zaitoun and Ken Sakai, "Platinum(II)-glutamic acid dendrimer conjugates: Synthesis, characterization, DFT calculation, conformational analysis and catalytic properties", *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 473, 245-254. 査読有, DOI: 10.1016/j.ica.2017.12.022
2. Yutaro Tsuji, Keiya Yamamoto, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Near-Infrared-Light-Driven Hydrogen Evolution from Water using a Polypyridyl

Triruthenium Photosensitizer", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 208-212. 査読有, DOI: 10.1002/anie.201708996

3. Kohei Morita, Kohei Takijiri, Ken Sakai, and Hironobu Ozawa, "A Platinum Porphyrin Modified TiO₂ Electrode for Photoelectrochemical Hydrogen Production from Neutral Water Driven by the Conduction Band Edge Potential of TiO₂", *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 15181-15185. 査読有, DOI: 10.1039/C7DT03710D
4. Shota Tanaka, Takashi Nakazono, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Photochemical H₂ Evolution Catalyzed by Porphyrin-based Cubic Cages Singly and Doubly Encapsulating PtCl₂(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)", *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1573-1575., 査読有, DOI: 10.1246/cl.170692
5. Yan Suffren, Masayuki Kobayashi, Jeffrey S. Ovens, Alexandre Rodrigue-Witchel, Caroline Genre, Ken Sakai, Christian Reber, and Daniel B. Leznoff, "[Pt(SCN)₄]²⁻-Based Coordination Polymers and Supramolecular Squares: Intermolecular Pt···H-C Interactions Probed by Luminescence Spectroscopy at Variable Pressure", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2865-2875., 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201700149
6. Kohei Takijiri, Kohei Morita, Takashi Nakazono, Ken Sakai and Hironobu Ozawa, "Highly Stable Chemisorption of Dyes with Pyridyl Anchors over TiO₂: Application in Dye-Sensitized Photoelectrochemical Water Reduction in Aqueous Media", *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3042-3045., 査読有, DOI: 10.1039/C6CC10321A
7. Keita Koshihara, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "A Nickel Dithiolate Water Reduction Catalyst Providing Ligand-based Proton-coupled Electron Transfer Pathways", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 4247-4251., 査読有, DOI: 10.1002/anie.201700927
8. Masayuki Miyaji, Kyoji Kitamoto, Hironobu Ozawa, and Ken Sakai, "Synthesis and Characterization of a RuPt-based Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Tethered to a Single Viologen Acceptor", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 9, 1237-1244., 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201601346
9. Gary W. Brudvig, Joost N. H. Reek, Ken Sakai, Leone Spiccia, and Licheng Sun, "Catalytic Systems for Water Splitting", *ChemPlusChem*, **2016**, 81, 1017-1019., 査読有, DOI: 10.1002/cplu.201600436
10. Roman Goy, Luca Bertini, Tobias Rudolph, Shu Lin, Martin Schulz, Guiseppe Zampella, Benjamin Dietzek, Felix H. Schacher Luca

- De Gioia, Ken Sakai, and Wolfgang Weigand, "Photocatalytic Hydrogen Evolution Driven by [FeFe] Hydrogenase Models Tethered to Fluorene and Silafluorene Sensitizers", *Chem. Eur. J.*, **2016**, *23*, 334-345., 査読有, DOI: 10.1002/chem.201603140
11. Remko J. Detz, Ken Sakai, Leone Spiccia, Gary W. Brudvig, Licheng Sun, and Joost N. H. Reek, "Towards a Bioinspired-Systems Approach for Solar Fuel Devices", *ChemPlusChem*, **2016**, *81*, 1024-1027., 査読有, DOI: 10.1002/cplu.201600446
12. Takashi Nakazono and Ken Sakai, "Improving the robustness of cobalt porphyrin water oxidation catalysts by chlorination of aryl groups", *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 12649-12652., 査読有, DOI: 10.1039/C6DT02535H
13. Ryota Terao, Takashi Nakazono, Alexander Rene Parent, and Ken Sakai, "Photochemical Water Oxidation Catalysed by a Water-Soluble Copper Phthalocyanine", *ChemPlusChem*, **2016**, *81*, 1064-1067., 査読有, DOI: 10.1002/cplu.201600263
14. Yuta Tsubonouchi, Shu Lin, Alexander Rene Parent, Gary Brudvig, and Ken Sakai, "Light-induced Water Oxidation Catalyzed by an Oxido-bridged Triruthenium Complex with a Ru-O-Ru-O-Ru Motif", *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 8018-8021., 査読有, DOI: 10.1039/C6CC02816K
15. Christopher H. Hendon, Aron Walsh, Norinobu Akiyama, Yosuke Konno, Takashi Kajiwara, Tasuku Ito, Hiroshi Kitagawa, and Ken Sakai, "One-dimensional Magnus-type platinum double salts", *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 11950., 査読有, DOI: 10.1038/ncomms11950
16. Shu Lin, Kyoji Kitamoto, Hironobu Ozawa, and Ken Sakai, "Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution Driven by Chloro(terpyridine)platinum(II) Derivatives Tethered to a Single Pendant Viologen Acceptor", *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 10643-10654., 査読有, DOI: 10.1039/C6DT01456A
17. Kyoji Kitamoto and Ken Sakai, "Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium Derivatives with Multiple Viologen Acceptors: Quadratic Dependence of Photocatalytic H₂ Evolution Rate on the Local Concentration of Acceptor Site", *Chem. Eur. J.*, **2016**, *35*, 12381-12390., 査読有, DOI: 10.1002/chem.201601554
18. Kyoji Kitamoto, Makoto Ogawa, Gopalakrishnan Ajayakumar, Shigeyuki Masaoka, Heinz-Bernhard Kraatz, and Ken Sakai, "Molecular photo-charge-separators enabling single-pigment-driven

multi-electron transfer and storage leading to H₂ evolution from water", *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, *3*, 671-680., 査読有, DOI: 10.1039/C5QI00150A

19. Kyoji Kitamoto and Ken Sakai, "Photochemical H₂ Evolution from Water Catalyzed by Dichloro(diphenylbipyridine)platinum(II) Derivative Tethered to Multiple Viologen Acceptors", *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 1385-1388., 査読有, DOI: 10.1039/C5CC08044D
20. Keiya Yamamoto, Kyoji Kitamoto, Kosei Yamauchi and Ken Sakai, "Pt(II)-Catalyzed Photosynthesis for H₂ Evolution Cycling Between Singly and Triply Reduced Species", *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 14516-14519., 査読有, DOI: 10.1039/C5CC03558A

〔学会発表〕(計3件)

1. Ken Sakai, Molecular Catalysis for Solar Water Splitting Reactions, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), Melbourne Convention Centre, Victoria, Australia, 2017 (Keynote).
2. Ken Sakai, Hydrogen Production from Water Photocatalyzed by Platinum-based Hybrid Molecular Systems, 9th Singapore International Chemistry Conference (SICC9), National University of Singapore, Singapore, 2016 (Keynote).
3. Ken Sakai, Hybrid Molecular Catalysts for Solar-driven Water Splitting, 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5), The University of Hong Kong, Hong Kong, 2015 (Keynote).

〔図書〕(計2件)

1. 宮地 勝将、酒井 健、日本化学会、「光に应答する分子触媒」、化学と工業 4月号特集記事、2017, 1-3.
2. 河野 健、山内幸正、酒井 健、化学工業社、「低過電圧駆動型水素生成錯体の触媒機能および人工光合成への応用」、化学工業 2015年11月号 <特集>「未来を支えるライフサイエンス」、2015, 66(11), 64-69.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

酒井 健 (SAKAI, Ken)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：30235105

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()