

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17897

研究課題名(和文) 光機能性ポリヘドロン型超分子金属錯体の創成と高効率水素生成触媒への展開

研究課題名(英文) Development of photo-functional polyhedron-shaped supramolecular complexes and applied them as the high efficient hydrogen evolution catalysts

研究代表者

片岡 祐介 (KATAOKA, Yusuke)

島根大学・総合理工学研究科・助教

研究者番号：20725543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、パドルホイール型ロジウム二核骨格をビルディングブロックとしたポリヘドロン型金属錯体を開発し、水の光分解における水素発生反応の触媒として応用した。得られた錯体の構造は、単結晶X線構造解析によって決定した。これらの錯体は、シクロメタレート型イリジウム錯体とトリエチルアミンの存在下にて水素を発生することを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this project, the polyhedron-shape metal complexes with paddlewheel-type dirhodium nodes as a building block have developed and applied as a hydrogen evolution catalyst (HEC) for photochemical water reduction. Molecular structures of their complexes were determined by the single crystal X-ray diffraction analyses. These complexes evolved molecular hydrogen in the presence of cyclometalated iridium complex and triethylamine, which were worked as a photosensitizer and a reducing agent, respectively.

研究分野：錯体化学

キーワード：水素発生 金属錯体 超分子錯体 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

金属錯体を使用した水の光分解反応による水素生成は、エネルギー問題解決を目指した応用的な観点のみならず、人工光合成、電荷移動、酸化還元反応などの基礎科学の観点からも重要な研究課題であると認知されている。過去 10 年間に於いては、触媒活性の飛躍的な向上と反応メカニズムの知見が見いだされ、Nature や Science などの権威ある学術誌に、その成果が多数掲載された。よく知られている様に、金属錯体触媒システムでは、「光増感剤・水素発生触媒・犠牲剤」の 3 成分混合系が盛んに研究されている。光増感剤に関しては、シクロメタレート型イリジウム錯体、亜鉛ポルフィリン錯体、ピピリジルルテニウム錯体などが有用である事が報告されており、これらの金属錯体の光増感剤としての効率は、実用性という点においても問題がない水準まで既に達している。一方、水素発生触媒は、(A)触媒効率、(B)触媒の安定性、(C)反応メカニズムなどに依然課題が残されている状況にある。本研究では、これまでに触媒として期待が持たれる事がなかったポリヘドロン型超分子金属錯体に、水素発生機能が期待できるビルディングブロックを使用する事で、水素発生機能を持つポリヘドロン型超分子金属錯体の開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、水の光還元反応に対して優れた水素発生能を有する事で知られている「ロジウム二核骨格」を含む「(光機能性)ポリヘドロン型超分子金属錯体」の開発を行い、水の光分解反応における水素発生触媒として応用する事を目指す。具体的には、水素発生機能を持つことで知られているパドルホイール型ロジウム二核骨格をジカルボン酸またはトリカルボン酸配位子で連結させることで、ポリヘドロン型超分子金属錯体を開発し、均一系触媒システムにおいて水素発生触媒として使用する。また、光増感剤として知られている金属錯体や有機色素を配位子とした光機能性ポリヘドロン型超分子金属錯体の開発もを行い、光触媒的な水素発生の実現も目指す。

3. 研究の方法

本研究では、先ずロジウム二核骨格と有機カルボン酸配位子を用いてポリヘドロン型超分子金属錯体を開発する。研究初年度には、本研究の趣旨にあう溶解性の優れたロジウム骨格を選定し、さらには、ポリヘドロン型超分子金属錯体の合成の知見を確立することを目指した。研究開始、2, 3 年後には、初年度に得られた合成の知見を土台として光増感作用の期待できる金属錯体や有機色素を配位子とした光機能性ポリヘドロン型超分子金属錯体の開発を行い、光触媒として応用することを目指した。開発した錯体は、NMR, 質量分析, 元素分析, 単結晶 X 線構造

解析によって同定を行った後に、水素発生触媒・光触媒としての機能性を調査した。得られた研究成果は、(1) カルボン酸配位子で連結したポリヘドロン型ロジウム二核錯体の開発と触媒活性の評価、(2) 金属錯体光増感剤を配位子とするポリヘドロン型ロジウム二核錯体の開発と光水素発生反応、(3) 有機光増感剤で連結したポリヘドロン型ロジウム二核錯体の開発と光水素発生反応に大別して 4. 研究成果で説明する。

4. 研究成果

(1) カルボン酸配位子で連結したポリヘドロン型ロジウム二核錯体の開発と触媒活性の評価

まず初めに、既に優れた触媒活性を持つ事が確認できている「ハーフパドルホイール型ロジウム二核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{N-N})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2+}$ ($\text{N-N} = 2,2'$ -bipyridine およびその誘導体)を骨格としたポリヘドロン型超分子金属錯体の合成と構造解析に着手した。その結果、bpy を配位子としたポリヘドロン型超分子金属錯体は、溶解性に乏しいのに対し、4,4'-ditert-butyl-2,2'-bipyridine (dtBubpy) を配位子としたポリヘドロン型超分子金属錯体は、有機溶媒への溶解性に優れている事が確認できた。その為、 $[\text{Rh}_2(\text{dtBubpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2+}$ を骨格とし、3 種類のポリカルボン酸系架橋配位子 (cis-cyclohexanedicarboxylic acid (cis-H₂CHDC), 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC), 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (H₃BTC)) を反応させることで、ループ形、三角形、四角形、八面体型のポリヘドロン型超分子金属錯体を合成する事に成功した。図 1 は、開発したループ状錯体の単結晶 X 線構造解析の 1 例である。これらのポリヘドロン型超分子金属錯体は、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ を光増感剤として使用した際に、可視光照射下で極めて優れた水素発生を行った。興味深い事に、その触媒活性は、基本骨格であるハーフパドルホイール型ロジウム二核錯体よりも優れている事が確認できた。得られたポリヘドロン型超分子金属錯体の電子状態は、密度汎関数計算によって算出を行った。

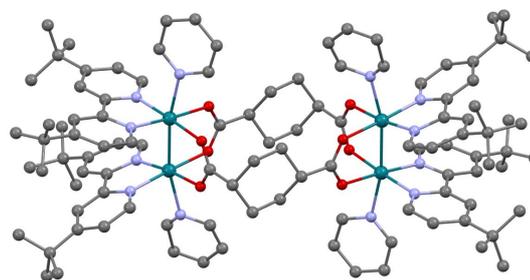


図 1. ループ状金属錯体の結晶構造

(2) 金属錯体光増感剤を配位子とするポリヘドロン型ロジウム二核錯体の開発と光水素発生反応

(1)の研究結果から、ポリヘドロン状超分子金属錯体は、光増感剤の存在下、優れた光水素発生触媒として機能することを明らかにした。そこで次に、(1)で開発したポリヘドロン状超分子錯体の合成手法を参考に、光増感剤であるシクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (ppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) が骨格に含まれた四角形型金属錯体を開発し、光誘起分子内電子移動によって水の光還元による水素生成が可能であるかを調査した。まず初めに我々は、 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{dtBubpy})_2]$ (錯体 1) と $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]^+$ (H_2dcbpy = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) のカルボン酸交換反応により合成を試みたが、高温反応条件下においても、目的の四角形構造体を得ることができなかった。そこで次に、錯体 1 と H_2dcbpy を反応させる事で、光増感剤を含まない四角形構造体を初めに合成し、その錯体に $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]$ を後から反応させる事で目的の光増感剤を骨格に有する構造体を得ることに成功した。得られた錯体は、NMR および元素分析から純粋物質が生成できていることを確認した。本金属錯体は、犠牲材の存在下で水素を発生する事が可能であることを確認できた。

(3) 有機光増感剤で連結したポリヘドロン型ロジウム二核錯体の開発と光水素発生反応

(3)の研究では、光増感剤として知られている 1,8-アントラセンジカルボン酸(ADC)で架橋されたループ状ロジウム四核錯体による水素発生反応、ジベンズアクリジンジカルボン酸で架橋されたループ状ロジウム四核錯体の開発と水素発生反応に着手した。その結果、ロジウム四核錯体のみでの水素発生は観測する事ができなかったが、シクロメタレート型イリジウム錯体を光増感剤として触媒反応システムに加える事で、既存のロジウム二核錯体の水素発生効率を超える極めて高効率な水素発生を確認する事ができた。

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9件)

1. Y. Kataoka,* K. Okuno, N. Yano, H. Ueda, T. Kawamoto, M. Handa, New Luminescence Cyclometalated Iridium Complexes Prepared via Post-synthetic Modifications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 査読有, 2018, **358**, 345-355.
DOI:
2. M. Handa,* S. Nishiura, T. Masuda, N. Yano, M. Mikuriya, Y. Kataoka, Synthesis,

Structures, and Properties of a Lantern-type Dinuclear Rhodium(II) Complex *cis*- $[\text{Rh}_2(4\text{-Me-pf})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$, 4-Me-pf = *N,N'*-di-*p*-tolylformamidinate anion, *Chemical Papers*, 査読有, 2018 **72**, 841-851.

DOI:

3. S. Inoue, M. Mitsuhashi, T. Ono, Y.-N. Yan, Y. Kataoka, M. Handa, T. Kawamoto*, Photo- and Electrochemical Hydrogen Production Using Valence Isomers of N_2S_2 -Type Nickel Complexes, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 2017, **56**, 12129-12138.
DOI:
4. Y. Kataoka,* S. Mikami, H. Sakiyama, M. Mitsumi, T. Kawamoto, M. Handa*, A neutral paddlewheel-type diruthenium(III) complex with benzamidinate: synthesis, crystal structure, magnetism, and electrochemical and absorption properties, *Polyhedron*, 査読有, 2017, 136, 87-92.
5. N. Yano, Y. Kataoka,* H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Handa, A New Paddlewheel-type Dirhodium-based Metal-Organic Framework with deprotonated 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine ligand, *ChemistrySelect*, 査読有, 2016, **1**, 11, 2571-2575.
DOI:
6. N. Yano, Y. Kataoka,* T. Kawamoto, M. Handa, (4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine- κ^2 N, N')bis-[2-(pyridin-2-yl)phenyl- κ^1]iridium(I II) hexafluoridophosphate unknown solvate, *IUCrData*, 査読有, 2016, **1**, 3, x160487.
DOI:
7. Y. Kataoka,* K. S. Kataoka, H. Murata, M. Handa, W. Mori, T. Kawamoto, Synthesis and Characterizations of a Paddlewheel-type Dirhodium-based Photoactive Porous Metal-Organic Framework, *Inorganic Chemistry Communications*, 査読有, 2016, **68**, 37-41.
DOI:
8. Y. Kataoka,* N. Yano, T. Shimodaira, Y. -N. Yan, M. Yamasaki, H. Tanaka, K. Omata, T. Kawamoto, M. Handa, Paddlewheel-type Dirhodium Tetrapivalate based Coordination Polymer: Synthesis, Characterization, and Self-assembly and Disassembly Transformation Property, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有, 2016, **17**, 2810-2815.
DOI:
9. Y. Kataoka,* N. Yano, T. Kawamoto, M. Handa, A Isolation of the Intermediate in the Synthesis of Paddlewheel-type Dirhodium Tetraacetate, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有, 2015, **34**, 5650-5655.
DOI:

[学会発表](計25件)

1. **Y. Kataoka**, K. Okuno, N. Yano, T. Kawamoto, M. Handa, New cyclometalated iridium complexes prepared by the post-synthetic modification, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017.
2. N. Yano, **Y. Kataoka**, T. Kawamoto, M. Handa, Anchor-shaped dirhodium complex as a catalyst for water reduction, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017.
3. W. Soontornchaiyakul, T. Fujimura, **Y. Kataoka**, R. Sasai, Photocatalytic activity of rhodium doped titanate nanosheet for hydrogen evolution, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017.
4. **Yusuke Kataoka**, Experimental and Theoretical Study for Photochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by a Dirhodium Complex, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, 2016年.
5. M. Handa, D. Yoshioka, M. Mikuriya, S. Mikami, T. Akagi, I. Hiromitsu, **Y. Kataoka**, Theoretical Insights into Anti-ferromagnetism for Tetranuclear Copper(II) Complexes with Phenoxido- and Hydroxido-Bridges, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2016年.
6. S. Mikami, **Y. Kataoka**, T. Kawamoto, M. Mikuriya, M. Handa, Crystal Structures and Magnetic Interactions of MMX-Type Dirhodium(II,III) Complexes Bridged Benzamidinato, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2016年.
7. N. Yano, T. Tominaga, **Y. Kataoka**, T. Kawamoto, M. Handa, Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Rh₄Cl₄-based Carboxylate Complexes, 錯体化学会第66回討論会, 2016年.
8. 植田光, **片岡祐介**, 川本達也, 半田真, Dimer-of-Dimer型ロジウム四核錯体の合成と光水素発生反応, 錯体化学会第66回討論会, 2016年.
9. 矢野なつみ, **片岡祐介**, 川本達也, 半田真, Half-Paddlewheel型ロジウム二核錯体の合成と水の光還元反応, 2016年.
10. **Yusuke Kataoka**, Photofunctional Properties of Cyclometalated Iridium Complexes Prepared via Postsynthetic Modification, 10th Anniversary International Symposium on Nanomedicine, 2016年.
11. 三上沙紀, **片岡祐介**, 川本達也, 御厨正博, 半田真, パドルホイール型ベンズアミジナート架橋ルテニウム二核錯体の結晶構造と電子状態, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
12. 奥野楓, **片岡祐介**, 矢野なつみ, 川本達也, 半田真, 合成後修飾法による新規燐光性シクロメタレートイリジウム錯体の合成と光機能性, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
13. 植田光, **片岡祐介**, 矢野なつみ, 川本達也, 半田真, Dimer-of-Dimer型ロジウム四核錯体の合成と水からの光水素発生, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
14. 矢野なつみ, **片岡祐介**, 川本達也, 半田真, Anchor型ロジウム二核錯体による効率的な水の光還元反応, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
15. 福本頼輝, **片岡祐介**, 矢野なつみ, 半田真, 芳香族架橋配位子を有するPaddlewheel型ロジウム二核錯体の合成と水からの光水素発生反応, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
16. 矢入永基, 矢野なつみ, 川内峻, 御厨正博, **片岡祐介**, 半田真, カルボン酸架橋ランタン型ルテニウム(II,III)二核錯体の電気化学的性質に及ぼす軸配位子の影響, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
17. 越猪昂幸, **片岡祐介**, 矢野なつみ, 半田真, シクロメタレート型ロジウム二核錯体の合成と水からの光水素発生反応, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 2016年.
18. 前川貴一, 大森武弥, 多田宣明, 北村匠磨, **片岡祐介**, 川本達也, 2-フェニルベンゾチアゾール類を配位子とする白金錯体の合成と性質, 錯体化学会第66回討論会, 2016年.
19. 三上沙紀, **片岡祐介**, 川本達也, 御厨正博, 半田真, ベンズアミジナート架橋ルテニウム二核錯体の結晶構造と電子状態, 錯体化学会第66回討論会, 2016年.
20. **片岡祐介**, 矢野なつみ, 三上沙紀, 川本達也, 半田真, 触媒活性なロジウム二核骨格を有するポリヘドロン状高く金属錯体の合成, 錯体化学会第65回討論会, 2015年.
21. 矢野なつみ, **片岡祐介**, 川本達也, 半田真, Half-Paddlewheel型ロジウム二核錯体を用いた水の光還元反応と置換基効果, 2015年日本化学会中国四国支部大会, 2015年.
22. 北村匠磨, **片岡祐介**, 川本達也, シクロメタレート型パラジウム(II)錯体の合成と水の光還元触媒作用, 錯体化学会第65回討論会, 2015年.
23. 矢野なつみ, **片岡祐介**, 川本達也, 半田真, フェナントロリンが配位したHalf-Paddlewheel型ロジウム二核錯体による水の光還元反応, 錯体化学会第65回討論会, 2015年.
24. 井上哲, 矢島典明, **片岡祐介**, 半田真, 川

本達也, レドックス活性ニッケルおよびコバルト錯体を用いた可視光による水からの水素製造, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015 年.

25. 三上沙紀, **片岡祐介**, 川本達也, 御厨正博, 半田真, ベンズアミジナート架橋口ジウム(II,III)二核錯体の磁氣的性質における置換基効果, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/inorganic_chem_lab/Home.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片岡 祐介 (KATAOKA, Yusuke)

島根大学・総合理工学研究科・助教

研究者番号: 20725543

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

半田 真 (HANDA, Makoto)

矢野 なつみ (YANO, Natsumi)