

令和元年6月25日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04123

研究課題名(和文) 非貴金属元素の融合による化学エネルギーキャリアシステムの構築

研究課題名(英文) Fabrication of chemical energy carrier system by fusion of non-precious metals

研究代表者

張 浩徹 (Chang, Ho-Chol)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：課題1：室温駆動型M_Aハイドライドの開発においては、配位子上での逐次的多電子、多プロトン移動を示す中間種の単離と同等に成功すると共に、従来のFe(II)に加え、Mn(II)等d電子数の異なる錯体群及び配位子への電子求引性及び供与性置換基の導入により、光水素活性特性を制御しうることを明らかにした。一方、課題2：M_A及びその類似体による既存ハイドライドの室温光脱水素触媒の開発においては、従来のFe(II)にMg(II)、Mn(II)、Co(II)、Zn(II)及び置換基効果、並びに中心金属のスピン状態の効果を実証し、従来の触媒を超える触媒活性を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の構築は、持続可能社会の形成に必須の技術として注目されている。従来の水素貯蔵材料及び技術は、熱源を必要としエネルギーコストの観点からも本質的なジレンマを有する。一方、本研究の対象は、室温において光により水素を発生する材料の開発に資する金属錯体である。本研究ではopda/bqdi系金属錯体を示す配位子上での逐次的な多電子、多プロトン移動プロセスを実験的に証明したのに加え、これらの光水素キャリアの特性に影響する化学因子の解明に成功した点からも、今後の新しいタイプのエネルギーキャリア開発に寄与する諸知見が得られたと言える。

研究成果の概要(英文)：(1) We demonstrated that the photochemical hydrogen evolution reaction of our system can be driven by purely ligand-based processes that have been proved by the isolation of intermediates with ligand-based proton-coupled mixed valent ligands. We also experimentally proved that our system can be modulated by changing metal ions (such as from Fe(II) with d6 electrons to Mn(II) with d5 electrons, substituents (such as t-butyl and Cl groups) on the ligands. (2) To develop photodehydrogenation catalyst, we demonstrated the effects of metal ions (such as Mg(II), Mn(II), Co(II), Zn(II)), substituents (such as t-butyl and Cl groups), and spin states of metal center. As results, the catalytic activity has significantly increased by these chemical factors.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：水素 光水素発生 エネルギーキャリア 配位子 電子移動 プロトン移動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2014年のエネルギー基本計画に謳われているように、再生可能エネルギーの利用も視野に入れたエネルギーキャリア(EC)システムに関する研究が加速されている。中でも大量・長期貯蔵の観点から H_2 、 NH_3 、メチルシクロヘキサン(MCH)が集中的に研究されているが、吸蔵量や駆動温度、また貴金属触媒からの脱却等の課題に直面している。これらは水素社会の実現に向けた本丸である一方、ECが社会へ広く普及するためには、蓄電池がそうであるように、多層化・多様化するエネルギー需給構造に応える必要がある。例えば既存の熱的水素化/脱水素化の欠点を補完する新しい水素化/脱水素化法の開発や、ユビキタス元素を利用したECの開発は不可欠である。

2. 研究の目的

エネルギーの製造・貯蔵・利用プロセスは化学結合の組み替えであり、言い換えるならば、「電子と水素種の貯蔵と転換」である。申請者は一昨年、室温で光によりFe(II)と含π系ジアミンからなる分子(Metal-bound π-diamine (M_πA), opda = o-phenylenediamine)がハイドロキノ(HQ)存在下、触媒的に水素を発生する現象を世界で初めて見出した。以上を踏まえ本研究では、本M_πA及びその類似体の特徴を利用した、課題1:「室温駆動型M_πAハイドライド(最大5.9 wtH₂%@RT)の開発」及び、課題2:「NH₃、MCH、ROH等の既存ハイドライドの室温光脱水素触媒の開発」を遂行する。本研究により、
・d電子の協奏による新しい光化学エネルギーキャリア操作技術及びそれを実現する学理の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、M_πA及びその類似体自身を新規ECとして活用すべく、課題1:室温駆動型M_πAハイドライドの開発を進める。ethylenediamine(en)は、ethenediamine(eda)を経由し、ethanediamine(edi)まで酸化される過程に2H₂を放出しうる。これにより[Li(en)₃]⁺BH₄⁻の場合、MCH(6.2 wtH₂%)に匹敵する5.9 wtH₂%の水素貯蔵率を室温で達成しうる。本研究では、[M(en)₃]/[edi]₃型ハイドライドを最終的に構築すべく、(1)Fe/opda系の光水素発生機構解明、M/opda系における高効率な可逆的水素吸脱着、及び[M(en)₃]/[edi]₃型ハイドライドの開発を段階的に進める。

続いて、課題2: NH₃、MCH、ROH等の既存ハイドライドの室温光脱水素触媒の開発を進める。M_πA及びその類似体が光(現状:紫外光)によりMeOHからの触媒的光H₂発生を駆動する事実は、M_πAの光励起を介した既存水素キャリアからの光H₂発生を期待させる。そこで貴金属触媒存在下、熱的プロセスにより脱水素化されている既存キャリア(NH₃、NH₂NH₂、MCH、ROH等)からのM_πAによる触媒的室温光脱水素化を実現し、当該分野にブレイクスルーを生む。

4. 研究成果

課題1:室温駆動型M_πAハイドライドの開発

平成28年度は、Feとオルトフェニレンジアミン(opda)からなる[Fe(opda)₃]²⁺にBuSHを水素ラジカルトラップ剤として共存させることで、ジスルフィド及びその光分解生成物の検出に成功した。このことは、鉄錯体への光照射により水素ラジカルが発生することを示し、本系の機構解明に向け重要な知見を得ることができた。更に、d6系のFe錯体に対し、d5系であるMn錯体の合成に成功した。Mn錯体においては無置換opdaにおいては酸化的二量化が進行することを確認したため、4,5位へMe基を導入することで目的とするトリスbqdi錯体を合成し、その構造及び基礎物性を解明した。更に、[M(bqdi)₃]²⁺錯体へのPd系水素化触媒を用いた直接水素化を示唆する結果を得た。またd電子数の軽減により、酸化型錯体の還元電位が正側にシフトすることも確認でき、可逆的水素吸蔵プロセスの最適化に向けた研究を展開できた。

平成29年度には、本光駆動型水素キャリアの駆動機構を明らかにすべく、BuSHを水素ラジカルトラップ剤に用いた光照射実験並びに生成物同定を行った。その結果、錯体ユニットからの水素ラジカルの発生に基づくBu₂S₂及びその光分解生成物の検出にNMR測定により成功した。更に、アミノ基を重水素化ラベルすることにより、アミノ基からの水素ラジカルの発生も実証することができた。

平成H30年度には、本光駆動型ハイドライドの機構解明並びにその特性の向上に向け、d6電子系のFe(II)に対し、d5電子配置を有するMn(II)を系統的に合成した。加えて、これまで無置換opda/bqdiを用いていたのに対し、電子供与性の異なるMe及びCl基を導入したFe(II)、Mn(II)錯体群を合成、同定した。その結果、すべての錯体が光り水素発生特性を示すと同時に、その活性に金属及び顕著な置換基依存性が存在することを実証した。特に、光水素発生プロセスにおいては、電子供与性置換基がその活性をあげることも、また、水素化プロセスにおいてはd電子数の減少が逆供与を軽減し水素化に有利であることも見いだした。また最後に、Pd触媒を用いたbqdi錯体の直接水素化にも成功した。

課題2: M_πA及びその類似体による既存ハイドライドの室温光脱水素触媒の開発

平成28年度には、bis-o-aminophenolato(apH)Fe(II)錯体が示す、室温でのMeOHからの光脱

水素化反応を踏まえ、配位子への置換基導入と Mn(II)を用いた触媒活性を明らかにした。その結果、電子供与性置換基及び Mn(II)への置換により脱水素効率が向上することを見出した。このことは、励起状態において水素ラジカルの放出に伴う配位子の酸化過程に配位子上の置換基及び金属が影響していることを初めて確認した結果であり、量子収率及び触媒活性の向上に向けて有用な知見を得ることができた。

平成 29 年度には、電子・プリトンプーリング配位子への置換基導入と Mg(II), Mn(II), Co(II), Zn(II)を用いた触媒活性を明らかにし、電子供与性置換基の導入及び金属の置換により効率が向上することを見出した。また反応効率を低下させる副反応について検証し、配位子単独でも生じる副反応が金属イオンとの錯形成により強く抑制できることを見いだした。

平成 30 年度には、前年度明らかにした電子・プリトンプーリング配位子への置換基導入と Mg(II), Mn(II), Co(II), Zn(II)を用いた触媒活性を踏まえ、光脱水素活性の向上を志向した軸配位子の効果を検討した。アミン、フォスフィン、イソシアニド系軸配位子はその配位子場により中心の Fe(II)のスピ状態に摂動を与えると同時に、Fe(II)錯体のスピ状態に依存し、触媒の安定性と特性が顕著に変化することを見いだした。これにより室温で駆動する無水 MeOH の光脱水素化という特異的触媒活性を示す触媒分子の設計に向け有用な諸知見を得ることができた。

水素社会の構築は、持続可能社会の形成に必須の技術として注目されている。従来の水素貯蔵材料及び技術は、熱源を必要としエネルギーコストの観点からも本質的なジレンマを有する。一方、本研究の対象は、室温において光により水素を発生する材料の開発に資する金属錯体である。本研究では opda/bqdi 系金属錯体が示す配位子上での逐次的な多電子、多プロトン移動プロセス並びに ap 系錯体の MeOH の光脱水素特性を実験的に証明したのに加え、これらの光水素キャリアの特性に影響する化学因子の解明に成功した点からも、今後の新しいタイプのエネルギーキャリア開発に寄与する諸知見が得られたと言える。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

The Impact of Group-10 Metals on the Solvent-induced Disproportionation of *o*-Semiquinonato Complexes、査読有

Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang

Chem Eur. J., **2019**, in press.

Direct Photochemical C–H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO₂ under Electron-Donor- and Base-free Conditions、査読有

Takeshi Matsumoto, Daiki Uchijyo, Takuji Koike, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang

Sci. Rep., **2018**, 8, 14623.

Tuning Electron Acceptability of the [Mo₆S₈] Core by Decorating with Methyl Groups on Face-Bridging μ^3 -Sulfides、査読有

Takeshi Matsumoto, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang

Eur. J. Inorg. Chem., **2018**, 3900–3904.

Tuning the Mesomorphism and Redox-Response of Anionic Ligand-Based Mixed-Valent Ni(II) Complexes via Alkyl-Substituted Quaternary Ammonium Cations、査読有

Yuichi Nakamura, Takeshi Matsumoto, Yasutaka Sakazume, Junnosuke Murata, Ho-Chol Chang

Chem. Eur. J., **2018**, 24, 7398-7409.

Coordination Behavior of *N,N'*-Bis(diisopropylphosphinoacetyl)-*o*-phenylenediamide with Ni(II) and Cu(I) Ions、査読有

Takahiro Ito, Takeshi Matsumoto, Masanori Wakizaka, Ho-Chol Chang

Eur. J. Inorg. Chem., **2017**, 3498-3507.

A Coordination Network with Ligand-centered Redox Activity Based on *facial*-[Cr^{III}(2-mercaptophenolato)₃]³⁻ Metalloligands、査読有

Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Atsushi Kobayashi, Masako Kato, Ho-Chol Chang

Chem. Eur. J., **2017**, 23, 9919-9924.

Structural and Spectroscopic Studies on the Interactions between *ortho*-Phenylenediamine and Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, or Ca²⁺ Ions、査読有

Takeshi Matsumoto, Junki Ishii, Masanori Wakizaka, Ho-Chol Chang

Chem. Lett., **2017**, 46, 232-235.

Dehydrogenation of Anhydrous Methanol at Room Temperature by *o*-Aminophenol-based Photocatalysts、査読有

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

Nature Commun., **2016**, 7, 12333-12344.

Highly Polar Solvent-induced Disproportionation of a Cationic Pt(II)-Diimine Complex Containing an *o*-Semiquinonato、査読有

Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Masanori Wakizaka, Ho-Chol Chang

Dalton Trans., **2016**, 45, 4974-4977.

[学会発表](計 26 件)

- ① Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Molecular-level Mechanism of External Stimuli-induced Disproportionation of Group 10 Metal Complexes with Semiquinonato, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年
- ② 小池 翔太, 松本 剛, 張 浩徹, o-アミノフェノラート 3d 金属錯体が示すメタノールの光脱水素化における補助配位子効果, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年
- ③ 阿部 叶, 小池 翔太, 松本 剛, 張 浩徹, 二置換芳香族アミン/アルコール/チオール類の CO₂ 下における光化学反応, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年
- ④ 高橋 良季, 秋澤 秀明, 松本 剛, 張 浩徹, 電子吸引基を有する新規 o-フェニレンジアミン Fe(II)錯体の合成と光反応性, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年
- Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Solvent-induced Disproportionation of Group 10 Metal Complexes with o-Semiquinonato, 第 68 回錯体化学討論会, 2018 年
- ⑤ Ho-Chol Chang, Redox-active Ligands as Photo-responsive Electron/Proton Poolers, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018 年
- ⑥ 小池 翔太, 松本 剛, 張 浩徹, レドックス活性錯体によるメタノールの光脱水素反応の制御, 第 68 回錯体化学討論会, 2018 年
- ⑦ Ho-Chol Chang, Photo-induced Hydrogen Transfer via Redox-active Ligand, the I2CNER International Workshops 2018, 2018 年
- ⑧ Takeshi Matsumoto and Ho-Chol Chang, Photochemical Hydrogen Evolution Assisted by Nonprecious Metal Complexes Bearing Redox-active Ligands, International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018, 2018 年
- ⑨ Ho-Chol Chang, Redox-active Ligand as Photo-responsive Electrons/Protons Poolers, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2017 年
- ⑩ Ho-Chol Chang, Photochemical Dehydrogenation based on Iron(II) Complexes with Redox-active Ligands, Japan-Italy Bilateral Symposium on Artificial Photosynthesis Using Metal Complexes, 2017 年
- ⑪ Ho-Chol Chang, Chemical Function based on Redox-active Ligands, ISNSC9, 2017 年
- ⑫ Ho-Chol Chang, Redox-active Ligand as Photo-responsive Electrons/Protons Poolers, JCJSCC2017, 2017 年
- ⑬ Ho-Chol Chang, Design and Properties of Redox-active Metallomesogens, ACCC6, 2017 年
- ⑭ 内城 大貴, 松本 剛, 張 浩徹, o-フェニレンジアミン Fe(II)錯体が示す CO₂ の光固定化, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年
- ⑮ 内城 大貴, 松本 剛, 張 浩徹, 二酸化炭素雰囲気下におけるトリス-o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体の光化学反応, 日本化学会第 97 回年会, 2017 年
- ⑯ 小池 拓司, 松本 剛, 張 浩徹, o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光水素ラジカル発生反応, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年
- ⑰ 小池 拓司, 松本 剛, 張 浩徹, o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光水素ラジカル発生反応, 第 29 回配位化合物の光化学討論会, 2017 年
- ⑱ Takuji Koike, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Photochemical Hydrogen Evolution Reaction of o-Phenylenediamine Iron(II) Complexes, ACCC6, 2017 年
- ⑲ 小池 拓司, 山本 莉紗, 松本 剛, 張 浩徹, o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光水素発生反応, 日本化学会第 97 回年会, 2017 年
- ⑳ 秋澤 秀明, 山本 莉紗, 松本 剛, 張 浩徹, o-ベンゾキノジイミン錯体の水素化法の開発, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年
- ㉑ Hideaki Akisawa, Risa Yamamoto, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Syntheses of o-Phenylenediamine/o-Benzoquinodiimine Complexes and Their Electron/Proton Transfer Processes, ACCC6, 2017 年
- ㉒ 秋澤 秀明, 山本 莉紗, 松本 剛, 張 浩徹, 新規置換 o-フェニレンジアミン/o-ベンゾキノジイミン錯体の合成と電子・プロトン移動能, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年
- ㉓ 山本 莉紗, 松本 剛, 張 浩徹, o-フェニレンジアミン/o-ベンゾキノジイミン鉄(II)錯体に基づく多電子・多プロトン貯蔵システムの構築, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年
- ㉔ 山本 莉紗, 脇坂 聖憲, 松本 剛, 張 浩徹, オルトフェニレンジアミン/オルトベンゾキノジイミン/Fe(II)錯体による光脱水素システムの構築, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年
- ㉕ Risa Yamamoto, Takeshi Matsumoto, Masanori Wakizaka, and Ho-Chol Chang, Stepwise Ligand-Based Proton-Coupled Redox Reactions of Tris (ortho-Phenylenediamine and ortho-Benzoquinodiimine) Iron(II) Complex, 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, 2016 年
- ㉖ 小池 拓司, 田中 亮太, 脇坂 聖憲, 松本 剛, 張 浩徹, o-フェニレンジアミン Fe(II)錯体が示す光水素発生反応の機構とその制御因子, 第 28 回配位化合物の光化学討論会, 2016 年

〔図書〕(計0件)

〔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：
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：
国内外の別：

〔その他〕

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~chang/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：松本 剛

ローマ字氏名：MATSUMOTO TAKESHI

所属研究機関名：中央大学

部局名：理工学部

職名：助教

研究者番号(8桁): 40564109

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。