

令和元年5月22日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17945

研究課題名(和文) アミノ酸多核錯体触媒の創生と水還元機能の開発

研究課題名(英文) Creation of amino acid coordinated multinuclear molecular catalysts and water reduction functionality

研究代表者

桑村 直人 (Kuamura, Naoto)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：80643791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、天然アミノ酸からなる多核金属錯体触媒の構築と、水還元触媒機能の開発について検討した。ペニシラミンをもつパラジウム(II)錯体は、グラッシーカーボン電極上において、溶媒の水分子を活性化し、水素を触媒的に生成することが分かった。さらにニッケル(II)イオンを混合した異種金属錯体では、水還元機能が劇的に向上する協同効果を示すことが明らかになった。また、システイン錯体についても水の還元機能を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果として、「アミノ酸を唯一の有機物として使用し、複雑な合成過程を必要としない水還元触媒分子の構築」を「硫黄架橋多核錯体アプローチ」により達成した点がある。合成プロセスを簡略化できる有効な手段を見出したといえる。また、アミノ酸錯体の電気化学を初めて明らかにし、アミノ酸配位化学への学術的貢献も果たした。

研究成果の概要(英文)：This project established the water reduction molecular catalysts based on amino acid and metal ions. The palladium(II) penicillaminato complexes revealed the catalytic water reduction behavior under electrochemical conditions. The incorporation of nickel(II) in the hetero- and multi-nuclear coordination system showed the increased efficiency on the water reduction catalytic behavior, which is the first example of the cooperative effect of metal ions on water reduction catalysis. In addition, the cysteinato coordination compounds systems were found to show the water reduction functionality as similar to penicillaminato coordination systems.

研究分野：錯体電気化学

キーワード：電気化学 含硫アミノ酸 異種金属錯体 水還元

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化石エネルギー資源、希有金属資源・資材の枯渇は持続的な未来にとって自明の脅威である。我々は近い将来において、その解決を豊富な天然資源とその有用な利用方法に見出さなければならぬ。特に、人工光合成とそのアウトプットである「触媒的酸化還元プロセス」は、多くの研究者の求めるところである。化学者の不断の努力により、過去に隆盛を極めたルテニウムなどの第二および第三遷移金属錯体触媒は、現在、第一遷移金属錯体へとシフトし、金属側の問題は解決しつつある。しかしながら、第一遷移金属シフトは、その代償として有機配位子の複雑化と合成の多段階化を生み出しており、「豊富な天然資源を利用する」という大原則はおざなりになっていると言わざるを得ない。そこで、市販のシンプルなお有機分子と非レア金属からなる触媒錯体を開発する基礎研究こそが、遠回りに見えて最善の道であると考えられる。最近、アミノエタンチオール (Haet) のニッケル(II)錯体が、光励起電子を受け取って水素発生することが報告された。その際、比較的弱い窒素ドナーは金属イオンとの配位結合を切って、プロトン運搬サイトとして機能するメカニズムが提案されているが、これには金属-硫黄の配位結合を切らないことが前提となっている。しかしその安定性については不明である。

これまで申請者は、硫黄を含む第一遷移金属錯体の合成と電気化学触媒挙動について調査をおこない、水素発生触媒機能やキノンの光還元反応など極めて酸化還元耐性の高い金属錯体を開発してきた。その中で最近、天然アミノ酸のシステインおよびその類縁体を配位子とした硫黄架橋多核金属錯体の合成に成功した。システインは Haet の 3 位にカルボキシ基を修飾した構造と同構造である。カルボキシ基はルイス塩基として働くことができるため、これを修飾した錯体はより高速にプロトン還元することが知られている。しかしながらシステイン多核金属錯体の電気化学挙動についてはほとんど調査されておらず、酸化還元触媒能は完全に未知である。また、この錯体群の合成は、含硫アミノ酸に金属イオンを段階的に混ぜる「硫黄架橋多核錯体アプローチ」であり、多段階の有機合成を一切必要としない。

### 2. 研究の目的

本研究では、「含硫アミノ酸を配位子とする多核金属錯体の構築と水還元触媒機能の解明」を達成し、究極的目的である、「天然素材でつくる水からの高効率水素発生システムの確立」に資する研究を目的とした。

### 3. 研究の方法

錯体の合成は既存の方法に従って行った。新規の金属錯体については、IR、吸収スペクトル、CD スペクトル、NMR スペクトル、蛍光 X 線分析、粉末 X 線分析、単結晶 X 線分析、元素分析により組成と構造を明らかにした。また、一部の化合物については、Spring-8 および韓国 Pohang Accelerator Laboratory での放射光を用いて、単結晶構造解析を行った。金属錯体の電気化学挙動については、三電極方式のサイクリックボルタンメトリおよびバルク電解法によって調査した。水溶液の CV 測定では支持電解質として 0.1 M 硝酸ナトリウムを用い、水-アセトニトリル混合溶液の CV 測定では、0.1 M 過塩素酸リチウムを用いた。溶媒は、Merck Millipore 社の Elix 水 (10 MΩ·cm 以上) とアセトニトリル (≧99.8%) を使用した。作用電極として、グラッシーカーボンディスク電極を、参照電極として、銀/塩化銀電極を、対極として、白金線を用いた。バルク電解は多孔性グラッシーカーボン電極を作用電極として用い、ナフィオン膜を隔離膜とした 2 槽式で行った。ヘッドスペースに発生した気体の定量は、SHIMADZU 社のガスクロマトグラフによって同定をおこなった。不均一触媒能の検討には、錯体をナフィオン溶液 (5% in propanol) に懸濁させ (0.1 mg / 0.1 mL)、グラッシーカーボン電極へドロップキャストした後 30 °C で真空乾燥させて担持した修飾電極を作用電極として、三電極式の CV 測定による評価した。走査速度は、特に明記しない限り、10 mV/sec とした。

### 4. 研究成果

#### (1) システイン錯体の合成・構造・電気化学

システインを含む金属錯体分子を既存の方法に従って合成した。得られたコバルト単核錯体  $\Delta\text{-K}_3[\text{Co}(\text{L-cys})_3]$  の水溶液のサイクリックボルタンメトリ (CV) では、オンセット電位  $-1.37$  V (vs NHE) において触媒電流が観測され、同時に電極近傍より気泡が見られた。同様の条件において支持電解質溶液のみでは、電流値の増大および気泡の発生が認められないことから、この錯体は水を還元して水素を生成する触媒として機能することが示唆された。

次に、多核金属化による触媒効率の向上を狙って、コバルト単核錯体  $\Delta\text{-K}_3[\text{Co}(\text{L-cys})_3]$  をコバルト(III)によって連結した、コバルト三核錯体  $\Delta\text{-K}_3[\text{Co}_3(\text{L-cys})_6]$  を合成し、その電気化学挙動を CV 測定により調査した。すると、連結したコバルト(III)の還元反応由来の還元波が見られ、また定電位電解ではその還元生成物が不安定なため速やかに溶液中で単核錯体へと分解していることが示された。

そこでより還元反応に強い連結金属イオンを様々調査したところ、3つの金(I)イオンで連結した、コバルト(III)金(I)5核錯体が非常に優秀な触媒挙動を示した。CVでは、オンセット電位  $-0.97$  V (vs NHE) において触媒電流が観測され、同時に電極の近傍から多量の気泡を観測した。 $-1.5$  V の電圧を印加してクーロメトリを行ったところ、直線的な電荷量 vs 時間グラフが得られ、錯体が 1.5 時間にわたり重大な分解をせず、水素発生触媒反応を進めることが示

された。これらは、電気化学的水素発生触媒能を示すアミノ酸コバルト錯体の最初の例である。

## (2) ペニシラミン錯体の合成・構造・電気化学

ペニシラミンを含む金属錯体分子についても既存の方法に従って合成した。六配位八面体型コバルト単核錯体  $K[Co(d-pen)_2]$  の水溶液の CV では、システイン錯体よりも 0.13 V 正に触媒電流がシフトしており、過電圧の軽減が見られた。これはシステインよりもペニシラミンのほうがより強い電子ドナーとして機能することを意味する。反応機構は未解明であるが、この錯体が触媒するためにはカルボキシ基の離脱によって触媒を循環すると予想されるため耐性に不安が残る。そこで、水分子がアクセス可能な平面四配位構造を有するニッケル単核錯体  $K_2[Ni(d-pen)_2]$  についても触媒能の調査を進めた。すると同様の酸化還元電位において触媒電流を観測することができた。また、より安定なパラジウム(II)錯体についても調査した結果、より正電位 ( $E_{onset} = -0.97$  V vs NHE) の触媒電流を示した。パラジウム(II)錯体による触媒的水素発生挙動は珍しい。

## (3) ペニシラミン錯体の電極触媒としての調査

次に不均一系触媒の調査をおこなった。その第一条件として触媒は不溶性でないといけない。そこで、 $Pt^{II}$  および  $Pd^{II}$  を含む金属錯体を  $Ni^{II}$  イオンによって連結した、不溶性の三種金属配位ポリマーについて合成を行いその電気化学特性を調べた。この錯体は針状の結晶として得ることができ、単結晶 X 線構造解析の結果、ペニシラミンのカルボキシ基によって架橋連結した一次元配位ポリマー構造を有することが分かった。これは世界で最初の 10 族金属イオンをすべて含む錯体である。ナフィオン溶液に分散させたこの結晶をドロップキャスト法によって電極の表面に塗布し、三電極法によって水の還元触媒特性能を評価した。CV では、オンセット電位  $-0.98$  V (vs NHE) において触媒電流を観測した。定電位電解によってその安定度を調査すると、少なくとも数時間は安定に触媒として機能することが分かった。さらに、定電位電解によって生じた気体をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、100% のファラデー効率で水素ガスを生じることがわかった。なお、PtPdNi 錯体配位ポリマー合成の途中生成物である、PtPd 錯体および Pt 錯体の触媒能について、同条件で調査を行うと、Pt < PtPd < PtPdNi の順に、オンセット電位、TON、ファラデー効率が良いことが分かり、3 種の金属イオンによるイオン共同効果を世界で初めて発見した。

以上、システインおよびペニシラミン単核錯体および配位ポリマーの電気化学調査によって、アミノ酸および非貴金属イオンであっても、水分子を活性化できることを発見した。また、不均一触媒系の調査では、異なる金属イオンを複数組み込むことによる触媒活性の向上を見出した。これは、単純なアミノ酸であっても、金属イオンの種類や配置を制御することで、従来にない触媒活性を引き出すことができることを示しており、今後の分子設計に重要な知見を与えた。過電圧と安定性の上からは、システイン錯体よりもペニシラミン錯体の方が優秀ではあったが、金属イオンの組み合わせや構造の異なる錯体配位ポリマーの構築によって、安定性や触媒能の向上が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① M. Kouno, K. Minami, N. Kuwamura, and T. Konno, “Mixed-valence Copper(I)-Copper(II) Core Supported by Rhodium(III) Octahedrons with 3-Aminopropanethiolate”, *Chem. Lett.*, 査読有, 48, (2019), 122-125. DOI: 10.1246/cl.180848.

② N. Kuwamura, Y. Kurioka, N. Yoshinari and T. Konno, “Heterogeneous catalytic water oxidation controlled by coordination geometries of copper(II) centers with thiolato donors”, *Chem. Commun.*, 査読有, 54, (2018), 10766-10769. DOI: 10.1039/C8CC06238B.

③ N. Oya, M. Yamada, S. Surinwong, N. Kuwamura and T. Konno, “A Stable Thiolato-Cu<sup>I</sup>-Thiolato Triple Linkage That Bridges Two Cobalt(III) Centres”, *Dalton. Trans.* 査読有, 47, (2018), 2497-2500. DOI: 10.1039/C7DT04760F.

④ T. Itai, T. Kojima, N. Kuwamura and T. Konno, “Creation of Optically Pure Crystals from a Meso-type Gold(I) Metalloligand with D- and L-Amino Acids: A Coordination Trick”, *Chem. Eur. J.* 査読有, 23, (2017), 16438-16441. DOI: 10.1002/chem.201703350.

⑤ M. Kouno, N. Kuwamura, N. Yoshinari and T. Konno, “3-Aminopropanethiol versus 2-Aminoethanethiol That Leads to Different S-Bridged Multinuclear Structures Composed of Rhodium(III) Octahedrons”, *Chem. Lett.* 査読有, 46, (2017), 1542-1545. DOI: doi.org/10.1246/cl.170654.

⑥ N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “A platinum(II)-palladium(II)-nickel(II)

heterotrimetallic coordination polymer showing a cooperative effect on catalytic hydrogen evolution”, *Chem. Commun.* 査読有, 53, (2017), 846-849. DOI: 10.1039/C6CC08789B.

[学会発表] (計6件)

① N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “Construction of Heterotrimetallic Coordination Polymers Showing a Heterogeneous Electrocatalytic Activity”, 日本化学会第99春季年会, 2019.3.16, Kobe, Japan.

② N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “Heterogeneous electrocatalysis of heterometallic coordination polymers with D-penicillamine”, Thai-Japan Chemistry Mini Symposium, 2018.11.13, Osaka, Japan.

③ N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “Electrocatalytic H<sub>2</sub> evolution of a heterometallic coordination polymer with D-penicillamine”, The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), 2018.8.2, Sendai, Japan.

④ N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “Stepwise Construction of a Pt<sup>II</sup>-Pd<sup>II</sup>-Ni<sup>II</sup> Heterotrimetallic Coordination Polymer Showing a Cooperative Effect on Catalytic Hydrogen Evolution”, The 2nd CMU-OU Chemistry Mini Symposium, 2018.2.3, Osaka, Japan.

⑤ N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “Stepwise Construction of a Pt<sup>II</sup>-Pd<sup>II</sup>-Ni<sup>II</sup> Heterotrimetallic Coordination Polymer Showing a Significant Enhancement in Catalytic Hydrogen Evolution by Metal-ion Cooperative Effect”, The 24th International SPACC Symposium, 2017.11.25, Auckland, New Zealand.

⑥ N. Kuwamura, Y. Kurioka and T. Konno, “Synthesis and Electrochemistry of a Pt<sup>II</sup>Pd<sup>II</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup> Heterotrimetallic Coordination Polymer”, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), 2017.7.25, Melbourne, Australia.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: イオン性固体

発明者: 今野巧、吉成信人、桑村直人、小島達弘

権利者: 国際研究開発法人 科学技術振興機構

種類: 日本出願

番号: 2019-83954

出願年: 2019年

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/konno/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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。