

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：32641
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2018～2020
課題番号：18K05155
研究課題名(和文) 錯体配位子上でのプロトンと電子の連動移動を利用したエネルギー蓄積デバイスの創製

研究課題名(英文) Energy Storage Devices based on Proton-Electron Synchronized Movements on Coordinated Ligands in Metal Complexes

研究代表者
芳賀 正明 (Haga, Masa-aki)
中央大学・理工学部・名誉教授

研究者番号：70115723
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：プロトンと電子が連動移動可能なレドックス活性配位子として、インジゴや4,7-ベンズイミダゾールキノン部位をもつ錯体を新規に合成し、プロトン-電子移動連動系(PCET)について検討した。インジゴを二座配位子とするルテニウム錯体では6段階の1電子移動過程が起こり、錯体がCO₂還元触媒として働きCOおよびギ酸の生成を確認した。また、三座配位子2,2'-(2,6-ピリジンジイル)ビス(ベンズイミダゾールキノン)および二座配位子(2-ピリジル)イミダゾールベンゾキノンをもちルテニウム錯体では、多段階電子-プロトン移動が起こることを電気化学測定や生成物のX線構造解析から明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
水環境下で、水を電子源としてエネルギー蓄積できるシステムを構築することはSDGsとして重要な課題である。それを実現するために、プロトン-電子移動の連動可能なレドックス活性配位子をもつ錯体を合成し、小分子の活性化のレドックス触媒およびプロトン共役電子移動に伴うエネルギー蓄積として利用できるか検討した。その結果、生体膜の光合成系でその重要性を指摘されているキノン部位をもつ錯体では一電子還元体の不均化により、二電子還元体が生成することが可能であることが分かった。レドックス活性配位子の多電子還元が、プロトンの連動した付加により、高エネルギー状態として保持できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Metal complexes having redox active ligands such as indigo or 4,7-benzimidazole quinone moiety were synthesized, and their electrochemical properties have been investigated from the viewpoint of redox catalysis by the synchronized movement of protons and electrons. Indigo was coordinated to the ruthenium ion as a bidentate coordination mode, which showed 6-step one-electron transfer processes. Further, the Ru-indigo complex acted as a catalyst for CO₂ reduction, confirming the production of CO and formic acid. In addition, newly synthesized ruthenium complexes having a tridentate ligand 2,2'-(2,6-pyridinediyl) bis (benzimidazole quinone) or a bidentate ligand (2-pyridyl) imidazole benzoquinone exhibited multi-step electron-proton transfer processes.

研究分野：錯体化学

キーワード：レドックス配位子 ルテニウム錯体 インジゴ ベンズイミダゾールキノン プロトン共役電子移動蓄電デバイス

1. 研究開始当初の背景

人工光合成やエネルギー変換系として、電子-プロトンの連動によるエネルギー変換やエネルギー蓄積系の構築は、SDGs実現に向けた重要課題として世界中で取り上げられ、いろいろなアプローチが試みられている。我々はエネルギー蓄積機能の発現のためには、(a) ナノ構造、(b)プロトン-電子移動の連動系、(c)レドックス触媒が重要であると考えた。ナノ構造では、溶液中からの自己集合による金属有機構造体(MOF)の研究が急速な進展を遂げて、気体吸蔵だけではなく有機反応の触媒や伝導性などの新しい機能性が研究されてきている。最近、金表面への MOF 膜の作製やそのイオン伝導機能について Woll や Fisher ら、*Chem. Rev.* や *Chem Soc. Rev.*に総説が報告された。また、Nishihara らにより表面での金属イオンと配位子の逐次的な錯形成による次元性を制御したネットワーク構造(CONASH)や表面上での Layer-by-layer(LbL)膜の構築法も報告されている。また、配位結合を用いない共有結合有機構造体(COF)だけから生成する二次元膜はエネルギー蓄電デバイスも Dichtel らにより研究されている。レドックス活性 MOF やプロトン共役電子移動 (PCET)が可能な MOF も Allendorf らにより最近報告され、蓄電デバイスとして研究者の注目を浴びつつある。

我々はこれまでレドックス活性表面錯体の蓄電能や伝導性について早くから研究を進めてきており(*ACS Nano*, **6**, 1988(2012), *Nanoscale*, **7**, 17685 (2015)など)、今回はプロトン-電子連動レドックス活性配位子を組み込んだ表面錯体を合成し、それを表面に固定することで、新規性のあるエネルギー蓄電デバイスの構築を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、レドックス活性錯体を基本とするネットワーク構造体内に、図1に示したプロトン移動系とプロトン-電子移動連動系を有機基の部品としてもつ配位子リンカーを組み込んだ錯体を基本骨格にもつ表面構造体を構築し、電子+プロトンの連動による多水素原子移動を利用したエネルギー蓄積デバイスを作製することを目的とした。本研究では、(1)プロトンと電子の移動が連動できるレドックス活性配位子としてキノン基やインディゴをもつ金属錯体を新たに合成し、そのエネルギー蓄積能を評価する、(2)それらの分子ユニットを構造に組み込んだレドックスMOFあるいは錯体ネットワーク構造を構築し、デバイスとしての性能を評価する、(3)MOF 格子間の電子移動にともなうナノ細孔間でのプロトン移動による有機 O-H や N-H 結合生成をエネルギー蓄積として電子移動とプロトンの移動とを連関・結合させ、エネルギー貯蔵させようとしている、さらに(4)固体電極表面に図2に示した錯体分子を固定したデバイスを作製し、電位や光などの外部摂動による電流-電流曲線の変化としてデバイスの制御が可能である。本系の特徴は、プロトン-電子連動系としてレドックス活性錯体配位子を表面MOF膜に組み込み、そこでのレドックス蓄電

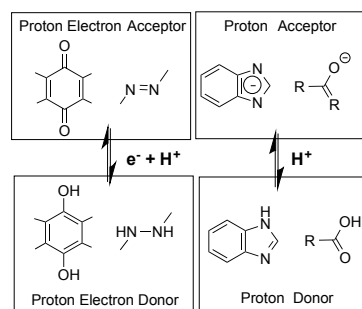


図1. 本研究で用いるプロトン-電子移動連動系およびプロトン移動可能な有機基

る、(3)MOF 格子間の電子移動にともなうナノ細孔間でのプロトン移動による有機 O-H や N-H 結合生成をエネルギー蓄積として電子移動とプロトンの移動とを連関・結合させ、エネルギー貯蔵させようとしている、さらに(4)固体電極表面に図2に示した錯体分子を固定したデバイスを作製し、電位や光などの外部摂動による電流-電流曲線の変化としてデバイスの制御が可能である。本系の特徴は、プロトン-電子連動系としてレドックス活性錯体配位子を表面MOF膜に組み込み、そこでのレドックス蓄電

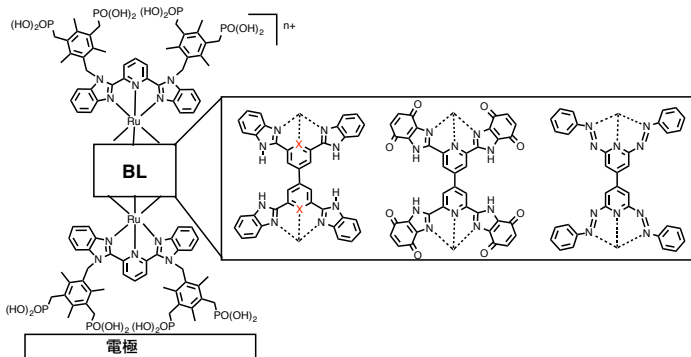


図2. 本研究で用いたプロトン-電子移動連動可能なルテニウム二核錯体の構造

系あるいはレドックス触媒によりエネルギー蓄積デバイスを組み上げる点にある。

3. 研究の方法

プロトンと電子が連動移動可能なレドックス活性配位子をもつ錯体として、図2に示したベンズイミダゾールキノ誘導体を合成し、それら配位子をもつルテニウム錯体を新たに合成した。同定には ^1H nmr, IR, ESI-MS, 元素分析などを行った。酸化還元挙動については、サイクリックボルタンメトリーなどの電気化学手法を用い、電位のpH 依存性などを検討した。たとえば(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(4,7-ベンズイミダゾールキノ) 三座配位子をもつ錯体では Ru(II/III)の酸化電位のpH 変化とともにキノ基が 4 電子4プロトンの還元過程を示すことが分かった。また、図2左のベンズイミダゾール基を架橋配位子にもつルテニウム二核錯体はプロトン-電子移動連動系(PCET)を示すので、表面でのナノ構造膜の酸化還元に伴うプロトン移動が起こり、錯体の電位をうまく組合せることで、プロトンを介するロッキングチェア型レドックスキャパシタとしての動作を定電流充放電法で検討した。

4. 研究成果

錯体上でのプロトンと電子の連動移動可能なレドックス活性配位子として、インジゴおよびベンズイミダゾールキノを導入した図3に示した新規ルテニウム錯体を合成し、その酸化還元挙動および CO_2 分子などの小分子の活性化について検討した。

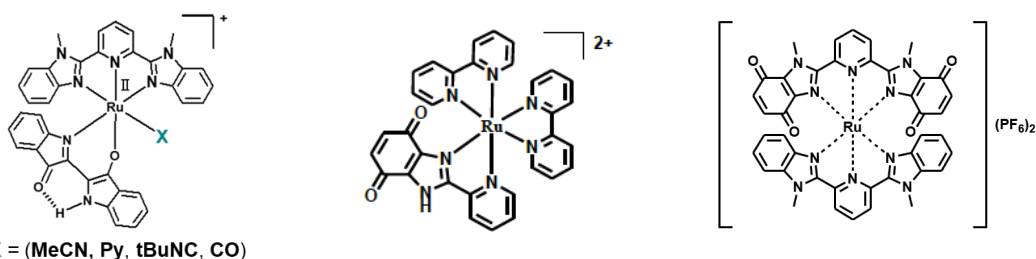


図3. レドックス活性配位子であるインジゴおよびベンズイミダゾールキノ誘導体をもつ新規ルテニウム錯体の化学構造

(1) インジゴは、共役平面複素環系からなる天然染料であり、二電子酸化されたデヒドロインジゴ型から完全に還元されたヒドロキシインジゴ型に至る多段階のプロトン共役電子移動が可能であり、多電子プールとして期待できる。そこで、インジゴ(N^+O)を二座配位子とする混合配位子型錯体 $[\text{Ru}(\text{N}^+\text{N}^+\text{N})(\text{N}^+\text{O})\text{X}]$ ($\text{N}^+\text{N}^+\text{N} =$ ビス(N-メチルベンズイミダゾリル)ピリジン; $\text{X} =$ MeCN, ピリジン, tBuNC, CO)を合成した。Ar 雰囲気下での CV 測定から、6 段階の 1 電子移動過程が起こり(図4参照)、錯体内での酸化還元サイトを同定した。また、Ar 雰囲気下から CO_2 雰囲気下に切り替えると、錯体と CO_2 分子の相互作用による CO_2 還元を確認した。

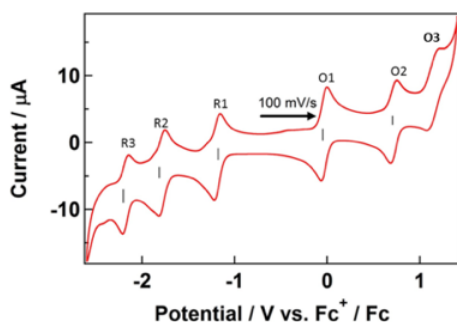


図4. $[\text{Ru}(\text{N}^+\text{N}^+\text{N})(\text{N}^+\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ 錯体のサイクリックボルタモグラム (0.1M TBAPF₆ CH₃CN 中)

X=MeCN での CO₂ 還元での主生成物は H₂ であるのに対し、X=CO では生成物は CO および HCOOH となり、補助配位子を変えることで反応に差ができることが分かった。

(2) ベンズイミダゾールキノンを導入した二座および三座配位子 2-ピリジル)イミダゾールベンゾキノン(pimQ)および 2,2'-(2,6-ピリジンジイル)ビス(ベンズイミダゾールキノン) (bimQ)をもつ Ru 錯体の合成を行い、それらの酸化還元特性を詳しく検討した。ベンズイミダゾール基が N-メチル基である bimQMe は二段階の還元が可逆過程として観測されたが、プロトン解離サイトを有する bimQH は、第一還元波でのセミキノラジカルでの、イミノ N-H からのプロトン移動により、不可逆過程となる事が分かった。混合配位子型錯体 [Ru(N[^]N[^]N)(bimQ)]において、bimQH を用いた場合は、還元によって生じるセミキノラジカルがより反応活性であり、不均化反応が観測された。水の添加実験から、キノンの還元によって生じたアニオンが水と水素結合を形成している事が分かった。配位子では、二酸化炭素の添加実験から、キノンを利用した二酸化炭素の還元は観測出来なかったが、二酸化炭素と結びつく事が分かり、二酸化炭素の捕集には有効であると分かった。二座配位子 bimQ をもつ[Ru(bpy)₂(bimQ)]は bimQ がキノン型となると発光が消光されるが、bimQH₂ とヒドロキノン型では発光が観測される。配位したキノン-ヒドロキノン間は酸素により変換可能であることが分かった。CO₂ の活性は見られなかった。更に、ベンズイミダゾールキノン錯体はチオール類と Michael 付加反応を起こし、配位した bimQ の Ru に近い側の α-炭素にチオール基が付加していることが X 線構造解析から明らかになった。

(3) 図2にあるプロトン共役電子移動反応を示すテトラ(ベンズイミダゾリル)-ビピリジン (Ru-N) あるいはジフェニル (Ru-C) を架橋配位子とするルテニウム二核錯体では配位環境の違いにより Ru(II/III)錯体の電位に差を利用して、二つの錯体修飾 ITO 基板を対向させて定電流充放電法で測定したところ、プロトンをイオンキャリアとしたロッキングチェア型レドックスキャパシタとして動作することを確認した。また錯体の両端のホスホン酸基によりジルコニウム(IV)イオンとの錯形成により積層膜では積層数の増加とともにキャパシタンスも直線的に増加することが明らかになり、エネルギー蓄積を行うシステムの構築に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Hiruma, K. Yoshikawa, M. Haga	4. 巻 213
2. 論文標題 Bio-inspired Protonic Memristor Devices Based on Metal Complexes with Proton-Coupled Electron Transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 99-113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8FD00098K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Matsumoto, S. Kusaba, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, K. Aritani, M. Haga, M. Yoshizawa	4. 巻 58
2. 論文標題 A Peanut-Shaped Polyaromatic Capsule: Solvent-Dependent Transformation and Electronic Properties of a Non-Contacted Fullerene Dimer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8463-8467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201903117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 2.H, Sato, M. Ide, R. Saito, T. Togashi, K. Kanaizuka, M. Kurihara, H. Nishihara, H. Ozawaa and M. Haga	4. 巻 7
2. 論文標題 Electrochemical interfacing of Prussian blue nanocrystals with an ITO electrode modified with a thin film containing a Ru complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 12491-12501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC04192C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masa-aki Haga	4. 巻 64
2. 論文標題 Electrochemical Elucidation of Nano-Functions of Metal Complexes and the Application to Nanodevices	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Review of Polarography	6. 最初と最後の頁 59 - 70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 6.S. Oka, H. Ozawa, K. Yoshikawa, T. Ikeda, M. Haga,	4. 巻 47
2. 論文標題 Hydrogen-bonded metallo-supramolecular polymers based on ruthenium or iron complexes for the selective extraction of single-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 14195-14203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt01573b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Takumi Watanabe a, Genki Yano a, Akiharu Satake b, Masa-aki Hag
2. 発表標題 Photophysical properties of Ru complexes having imidazole-conjugated quinone/hydroquinone ligand
3. 学会等名 The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aika Sato, Tomoko Odaka, Masa-aki Haga
2. 発表標題 Preparation and photophysical properties of luminescent mesoporous silica toward the photosensor
3. 学会等名 The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺拓実, 矢野元気, 佐竹彰治, 芳賀 正明
2. 発表標題 Ru-イミダゾールベンゾキノン錯体の光化学特性
3. 学会等名 第 31 回 配位化合物の光化学討論会(富山)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芳賀正明
2. 発表標題 表面錯体ナノ化学の機能創成
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会 学会賞受賞講演(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿原 典弥, 芳賀 正明
2. 発表標題 Ru高分子錯体と酸化グラフェンによる交互積層膜を用いた光蓄電デバイスの電気化学特性(
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村越莉帆, 玉置 悠祐, 芳賀 正明, 石谷 治
2. 発表標題 新規Ru(II)二核錯体と半導体から成るCO ₂ 還元ハイブリッド光触媒の開発
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masa-aki Haga
2. 発表標題 Electrochemical interfacing with Prussian blue nanocrystals through redox active Ru complex on an ITO electrode
3. 学会等名 17th International Symposium on Electroanalytical Chemistry (17th ISEAC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Watanabe・Genki Yano・Kai Yoshikawa・Akiharu Satake・Masa-aki Haga
2. 発表標題 Synthesis and Redox Properties of Ru Complexes with 2-(pyridin-2-yl)-1H- benzo[d]-imidazole-4,7-dione)
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018(ICCC2018 Sendai)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazushi Aritani・Kai Yoshikawa・Madhumita Chatterjee・Goutam K. Lahiri・James Taylor・Frantisek Hartl・Masa-aki Haga
2. 発表標題 Synthesis and Electrochemical Properties of Ruthenium Complexes Containing Non-innocent Indigo Derivatives
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018(ICCC2018 Sendai)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takumi Watanabe, Genki Yano, Kai Yoshikawa, Akiharu Satake, Masa-aki Haga
2. 発表標題 Proton-Coupled Electron Transfer in Ru Complexes with Redox-Active benzo[d]-imidazole-4,7-dione Derivatives
3. 学会等名 International Society of Electrochemistry General Meeting 2018 Bologna
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺 拓実・矢野 元気・吉川 開・佐竹 彰治・芳賀 正明
2. 発表標題 Ru-(2-ピリジル)イミダゾールベンゾキノロン錯体の合成とそのレドックス挙動
3. 学会等名 化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有谷一志、Madhumita Chatterjee、Goutam K. Lahiri、James Taylor、Frantisek Hartl、谷津大気、石谷治、芳賀正明
2. 発表標題 インジゴ誘導体配位子を有する新規ルテニウム錯体の電気化学およびCO2還元への応用
3. 学会等名 ポラログラフィおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 日本化学会編	4. 発行年 2018年
2. 出版社 丸善出版	5. 総ページ数 527
3. 書名 現代界面コロイド化学の基礎（第4版）－原理・応用・測定ソリューション	

1. 著者名 日本化学会編	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 201
3. 書名 分子アーキテクトニクス	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------