

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：32686

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14246

研究課題名（和文）異種金属の協奏作用を活用した高活性な光酸素発生触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Highly Efficient Photochemical Water Oxidation Catalyst Using Heteronuclear Dimetal Complexes

研究代表者

中蘭 孝志 (NAKAZONO, Takashi)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：40802880

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではヘキサフィリン誘導体を配位子とするコバルト、亜鉛などからなる同種あるいは異種の二核錯体を合成し、その酸素発生触媒能について評価を行った。このうち、コバルト二核錯体が極めて高い触媒活性を示した。さらにその活性は、別途合成した単核コバルト錯体、コバルト亜鉛二核錯体と比較して極めて高く、コバルト二核構造を有することが高い触媒活性に大きく寄与していることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したコバルト二核錯体触媒は、これまで報告された他の光酸素発生触媒と比較しても、非常に活性が高いことが分かった。さらに、電解による酸素発生反応も極めて効率的に促進できることを明らかとした、また、他にも多くの反応に応用可能であることを見出した。今後、この触媒反応機構の詳細を明らかとすることで、今後の触媒開発における重要な知見が得られると予測される。この研究はその足掛かりとなると期待される。

研究成果の概要（英文）：We used dinuclear cobalt, nickel or zinc homo- or hetero-nuclear dimetal complex as photochemical wateroxidation catalysts. Especially, dinuclear cobalt complex shows extremely high catalytic activity.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸素発生 分子触媒 人工光合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人工光合成技術は、光エネルギーを二酸化炭素の還元生成物や水素等の化学エネルギーに変換する革新的手法として大きな関心が寄せられている。その達成のボトルネックとなっているのが光エネルギーを用いた水の酸化反応、即ち光酸素発生反応の効率化である。酸素発生反応は水を四電子酸化することで、還元生成物を得るために必要な電子とプロトンを取り出す反応である。この反応は進行の難しい酸素-酸素結合形成過程を含んでおり、さらに反応過電圧が大きいことから、その反応進行には酸素発生触媒の存在が必須である。分子性触媒を用いた光酸素発生反応系(図 1)では、光増感剤として[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺が一般的に用いられている。この光反応系では、水の酸化剤として、光反応によって生成したルテニウム三価の[Ru^{III}(bpy)₃]³⁺が機能する。その還元電位は 1.21 V vs. NHE であり、酸素発生反応はこの電位以下で進行できなければならない。酸素発生反応の電極平衡電位は 1.23 - 0.059 × pH (V vs. NHE) であり、反応駆動力がかなり限られていることが触媒開発を難しくしている。

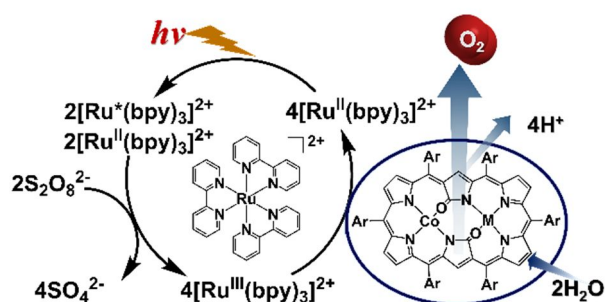


図 1. 光酸素発生系と当初計画の概略図

研究代表者は過去にコバルトポルフィリン錯体が高活性な酸素発生触媒である事を報告していた^{1,2,3}。その触媒反応過程では、中心金属に加えて配位子のポルフィリンが酸化されることによって反応活性種(金属オキソ種)が生成していることを明らかにした^{2,4}。よって、本課題ではこの知見を活かした新たな錯体触媒の開発を目指すこととした。そこで、酸化還元活性な配位子を有し、かつ反応点の隣の金属の酸化還元反応も利用できる二核錯体に着目した。

2. 研究の目的

本研究では酸化還元活性な配位子である二重 N-混乱ヘキサフィリン (DNCH) を配位子とした金属二核錯体を合成し、その酸素発生触媒機能の評価及び反応機構の解明を目的とした。まず、コバルトの二核錯体 Co₂DNCH (図 2 左) を合成し、その触媒能を評価した。さらに、反応点の隣の金属の効果をも明らかにする、あるいはその活性向上のため、隣の金属を別の金属イオンに入れ替えた異種金属二核錯体の合成を試みた。最終的にはその反応機構を明らかにすることを目的とした。

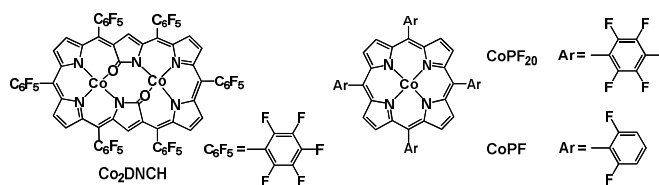


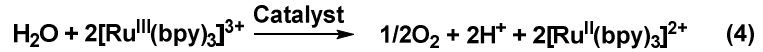
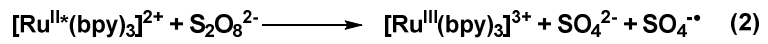
図 2. Co₂DNCH 及び比較化合物であるコバルトポルフィリンの構造

3. 研究の方法

まず、既知化合物であるコバルト二核錯体 Co₂DNCH を文献法に従い合成した⁵。さらに単核錯体 CoDNCH および異種金属二核錯体である CoZnDNCH を合成した。CoZnDNCH の合成には単核錯体 CoDNCH を原料とした。分離精製にはシリカゲルクロマトグラフィーを用いた。

次に、それぞれの酸化還元挙動および電気化学的酸素発生触媒機能を、サイクリックボルタムメトリー (CV) を用いて評価した。酸化還元挙動はアセトン中で評価した。触媒能の評価は

Co₂DNCH が水への溶解性を示さないことから、キャスト法を用いて、触媒を電極に塗布して作成した修飾電極を用い、ホウ酸緩衝溶液中で行った。



さらに光酸素発生反応は図 1 及び、式(1)から(4)に示した光増感剤に[Ru(bpy)₃]²⁺、犠牲酸化試薬に S₂O₈²⁻を含む光酸素生成系を用いて行った。前述のように触媒が水に溶けないため、水-有機溶媒混合系で評価した。三種の錯体それぞれについて評価を行った。また、比較化合物として、類似化合物であるコバルトポルフィリン錯体(図 2 右)を用いた。また、錯体の耐久性の評価は動的分散法 (DLS) を用いて行い、不均一性化学種の生成の有無を確かめた。

さらに、混合溶液中における溶存種の同定のため、UV-vis スペクトル及び、ESI-MS の測定を行った。最後に触媒反応機構の解明を試みた。酸素発生反応において、最も重要な過程は高原子価金属オキソ種同士、あるいは高原子価金属オキソ種と水分子の間で引き起こされる酸素-酸素結合過程である。これを明らかにするため、まずは酸素発生触媒反応における濃度依存性を検討した。

4. 研究成果

まず、それぞれの錯体の酸化還元挙動を評価した。アセトン中での CV の結果、Co₂DNCH は酸化側において、4 段階の可逆な 1 電子の酸化還元波を示した。一方で、比較に用いたコバルトポルフィリン (CoFP 及び CoPF₂₀) は 3 段階のみの酸化還元になっており、Co₂DNCH がより多くの電子移動が可能であることが示された。さらに、それぞれの触媒修飾グラッシーカーボン電極を作成し、電気化学的触媒活性について評価した。pH 9 のホウ酸緩衝溶液中で CV を行ったところ、Co₂DNCH の酸素発生に対する過電圧は他のコバルトポルフィリン錯体と比較して約 100 mV 低く、Co₂DNCH が高い触媒活性を有することが明らかとなった。また、CoZnDNCH、CoDNCH に関しては Co₂DNCH より極めて低い触媒活性を示した。また、この際、同時に水素発生触媒能についても比較した。すると Co₂DNCH 水素発生触媒としても非常に高い活性を示した。その水素生成過電圧はコバルトポルフィリン錯体よりも約 400 mV 低く、極めて高い活性を有することが明らかとなった。

次に、これらの触媒の光酸素発生反応の結果を解説する。それぞれを前述の条件で溶液に混合し、キセノンランプを用いて溶液に可視光を照射すると、酸素ガスの発生が確認された。結果、

Co₂DNCH は酸素発生 TON は 780、及び TOF は 1.1 s⁻¹であった(図 3)。この値はこれまで報告された他の錯体触媒と比較してもかなり高い部類であり、比較に用いたコバルトポルフィリン錯体に比べかなり高い値であった。ここで CoZnDNCH および CoDNCH についても同様の実験を行った結果、Co₂DNCH の方が極めて触媒活性が高いことが分かった。即ち、触媒活性においてコバルト二核構造が重要であることが示唆された。またいずれの錯体

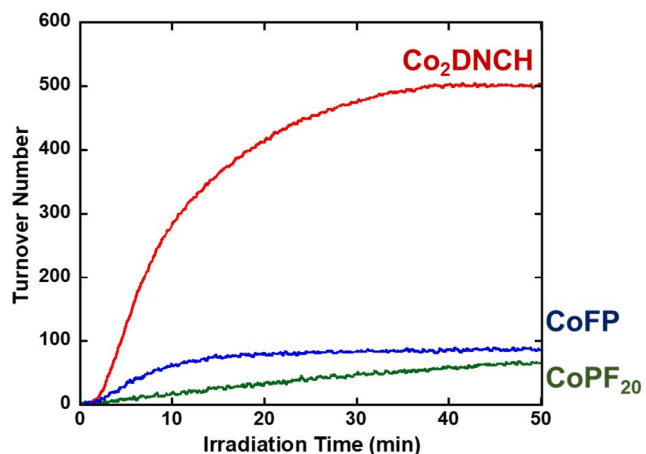


図 3. 光酸素発生の結果(光源: 300 W Xe ランプ、430 < λ < 510nm)

においても DLS の結果、触媒反応中における錯体の分解による不均一性化学種の生成は見られなかった。触媒反応中の散乱強度の増大が全く観測されなかった。これにより、酸化コバルト種を生成することなく、分子性触媒活性種として作用することを明らかにした。

また、ESI-MS 及び UV-vis スペクトルの測定結果より水、有機溶媒混合条件下において、錯体に水分子が配位していることが分かった。さらに、酸素発生初速度の Co_2DNCH 濃度依存性を調べたところ、その濃度に対して 1 次の相関が得られた。今後さらなる検討の必要はあるものの、触媒単分子での酸素 酸素結合過程が反応の律速過程であることが示唆された。

今回の研究により、 Co_2DNCH が高い触媒活性を有することを示すことができた⁶。今後は反応機構の詳細説明を行っていく。さらに今回達成できなかったより活性の高い異種金属二核錯体の開発についても行う。また、今回、明らかとなった高い水素生成触媒能についても検討していく予定である。

- 1) T. Nakazono, A. R. Parent, K. Sakai, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 6325.
- 2) T. Nakazono, A. R. Parent, K. Sakai, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 6723.
- 3) T. Nakazono, K. Sakai, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 12649.
- 4) A. R. Parent, T. Nakazono, Y. Tsubonouchi, N. Taira, K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.*, 2019, 74, 197-240.
- 5) M. Suzuki, M. -C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1754.
- 6) T. Nakazono, T. Wada, *submitted*.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takashi Nakazono
2. 発表標題 Mechanistic Investigations of Water Oxidation Catalyzed by Cobalt Porphyrins and The Derivatives
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 将希, 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 トリス(ピピリジン)ルテニウム部位を有したコバルトポルフィリン錯体による単一分子光水素生成反応
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 西村太陽, 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核金属錯体による水素発生反応
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 Takashi Nakazono, Nagisa Amino, Tohru Wada
2. 発表標題 Mechanistic Studies of the Photochemical Water Oxidation Catalyzed by Dinuclear Cobalt-Hexaphyrin Complexes
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 伊藤 喬, 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体によるプロトン及び二酸化炭素還元触媒反応
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 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリンコバルト二核錯体による水からの光酸素発生触媒反応
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Tohru Wada
2. 発表標題 Photochemical and Electrochemical Water Oxidation Reaction Catalyzed by a Dinuclear Cobalt-Hexaphyrin Complex
3. 学会等名 International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Taiyo Nishimura, Tohru Wada
2. 発表標題 ELECTROCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION REACTION CATALYZED BY A DINUCLEAR COBALT-HEXAPHYRIN COMPLEX
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 NAKAZONO, Takashi; SUGAWARA, Daichi; AMINO, Nagisa;
2. 発表標題 Water Oxidation Catalysis of Dinuclear Cobalt Complexes with Doubly N-Confused Hexaphyrin
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 喬・中園孝志・和田亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体による光化学的二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Ken Sakai, Tohru Wada
2. 発表標題 Water Oxidation Reactions Catalyzed by Cobalt Porphyrins and The Derivatives
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Taiyo Nishimura, Masaki Yamada, Tohru Wada
2. 発表標題 Electro- and Photochemical Reactions of Cobalt-Porphyrin and -Hexaphyrin Complexes
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Nakazono
2. 発表標題 Photo- and Electro-Catalytic Water Oxidation by Cobalt Porphyrins and The Derivatives
3. 学会等名 ICCC2018 Post Conference in Fukuoka
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Taiyo Nishimura, Masaki Yamada, Tohru Wada
2. 発表標題 Photochemical Water Oxidation Reactions of Cobalt-Hexaphyrin and -Porphyrin Complexes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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