

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：32702

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620145

研究課題名(和文)多電子移動型錯体触媒による水の光分解反応システムの開発

研究課題名(英文)Development of photo splitting system of water using metal complex catalysts exhibiting multielectron transfers

研究代表者

川本 達也 (Kawamoto, Tatsuya)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：20204787

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：多電子移動可能な金属錯体であるノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体およびその異性体である Schiff 塩基ニッケル錯体を触媒として用いて、光増感剤、犠牲剤からなる触媒システムにおいて水から水素への可視光による光還元反応を行った。その結果、TON 300～830程度のニッケル錯体としては高い触媒活性を示すことがわかった。また、置換基の効果についても検討した。一方、触媒としてルテニウム錯体およびイリジウム錯体を用い、犠牲酸化剤としてセリウム塩を用いることで、水から酸素を生成する反応を試みた。その結果、両錯体が酸素発生触媒として機能することを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：The photoreduction of water into molecular hydrogen were performed under visible light irradiation using the catalytic system composed of a water reduction catalyst, a photosensitizer, and a sacrificial reductant. The nickel complexes with non-innocent ligands capable of multiple electron transfer and their isomeric Schiff base nickel complexes were used as water reduction catalysts. It was found that these nickel complexes show high catalytic activity with TONs of ca. 300～830. We also discussed the substituent effects in the metal complex catalysts. On the other hand, the oxidation of water into molecular oxygen were carried out using the ruthenium and iridium complexes as catalysts and a cerium salt as a sacrificial oxidant. Both complexes showed catalytic activity for the water oxidation reactions.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化還元活性な錯体 錯体触媒 水の光還元反応 水の光酸化反応

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギーおよび環境問題の観点から光エネルギーを利用した高エネルギー有用化合物の生産に高い関心が寄せられている。そのなかで水は還元反応により分子状水素を生産し、酸化反応により電子の放出を伴って分子状酸素を生産することから、低炭素社会実現に適した豊富でクリーンな原料として注目されている。水の完全分解の研究は、本多・藤嶋による酸化チタンを用いた研究を契機として世界的に行われ、今日まで数多くの半導体触媒が開発されてきた。しかし、その多くは紫外光を利用したものであり、太陽光を効率よく利用したとは言い難い。また、可視光を利用した水から分子状水素の生産においては、犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、触媒からなる多成分系システムが有力な変換システムとして知られているが、それもまだ実用化には程遠く、革新的な解決策が求められている。このような背景のもと、多電子移動型金属錯体は従来の化合物にはない優れた特性を有しており、触媒として高い活性を示すと考えた。

### 2. 研究の目的

酸化後あるいは還元後も基本的構造を変えることのない金属錯体を触媒とする反応システムの構築を目的とした。研究対象とする金属錯体は中心金属の酸化・還元によらない多電子移動型化合物である。

### 3. 研究の方法

(1) これまでの研究で性質を明らかにしてきた配位子を中心に電子が入り出していると考えられるノンイノセントな配位子を有するニッケルおよび白金錯体、銅と硫黄原子からなる骨格部分を中心に電子が入り出していると考えられる多電子移動型銅-硫黄クラスターなどを触媒とする反応システムにおいて、可視光を利用した水の分解による分子状水素の生成反応について検討した。

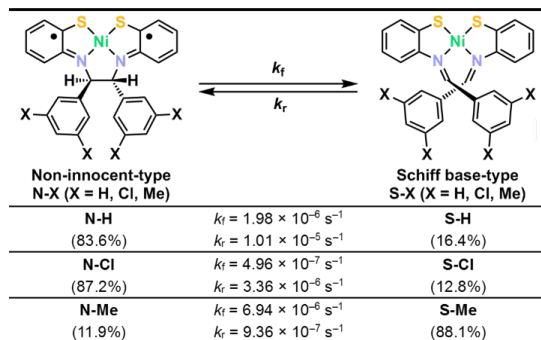
(2) 分子状酸素の生成反応においては、ルテニウム錯体を触媒とする高効率な物質変換システムの構築を目指した。

### 4. 研究成果

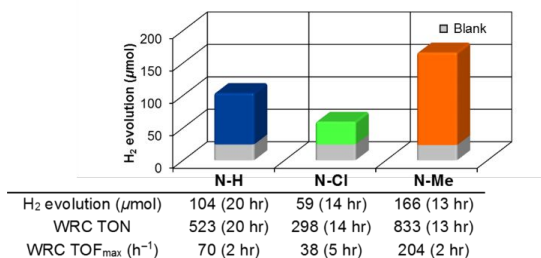
(1) 水素生成触媒として利用するニッケル錯体の合成を行った。得られた錯体のうち、側鎖フェニル基に特に置換基を有していないノンイノセント型錯体 (N-H) 側鎖フェニル基の 3,5-位に塩素原子を導入したノンイノセント型錯体 (N-Cl) およびノンイノセント型錯体とは異性体の関係にある Schiff 塩基錯体 (S-H), 側鎖フェニル基の 3,5-位にメチル基を導入した Schiff 塩基錯体 (S-Me) については、単結晶 X 線構造解析により目的の構造の錯体を得られていることが確認できた。その他の錯体触媒である側鎖フェニル基の 3,5-位に塩素原子を導入した Schiff 塩

基錯体 (S-Cl) および側鎖フェニル基の 3,5-位にメチル基を導入したノンイノセント型錯体 (N-Me) については、単結晶を得ることができなかったため、<sup>1</sup>H NMR および UV-vis-NIR により目的物であることを確認した。

(2) 次に異性体間での平衡について検討した。ノンイノセント型錯体の THF 中における安定性を UV-vis-NIR の経時変化により調べたところ、N-Me ではノンイノセント型錯体に特徴的な LLCT 遷移に帰属される吸収帯の吸光度が、最終的に 1/10 程度まで減少し、それに代わって Schiff 塩基ニッケル錯体に特徴的な d-d 遷移に帰属される吸収帯が現れた。これはノンイノセント型錯体の大部分が Schiff 塩基錯体へと異性化したことを示している。一方、N-Cl では、それほど大きなスペクトルの変化は見られなかった。LLCT 遷移に帰属される吸収帯のモル吸光係数の変化より、ノンイノセント型錯体の異性化速度定数および平衡時における存在比を算出した。その結果、N-Cl は N-H よりも僅かではあるが、ノンイノセント型錯体の安定性が高く、それとは対照的に、N-Me は Schiff 塩基錯体側へ大きく平衡が傾いていた。

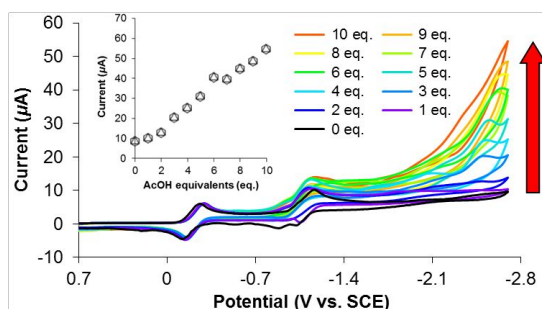


(3) UV-vis-NIR の経時変化からは、N-Cl は N-H よりも有効な触媒となることが期待されたため、それらのノンイノセント型錯体を  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  を光増感剤、TEOA を犠牲電子供与体として含む光水素生成系におけるプロトン還元触媒として用いた。どの錯体を用いた場合でも、触媒的な水素の発生が認められたが、予想に反して N-Cl は最も低い触媒活性を示した。それに対してノンイノセント型錯体が不安定な N-Me が最も高い触媒活性を示し、その TON は 833 に達した。



(4) 次にノンイノセント型錯体の電解触媒的なプロトン還元作用についても調査するため、プロトン源として酢酸を添加した CV

測定を行った。どの錯体においても2電子還元目の酸化還元波よりもさらに還元側に新たな還元波として触媒電流が観測された。しかし、N-Me および N-H では、触媒電流が酢酸の量に比例して直線的に増加したのに対して N-Cl の場合のみ、添加の初期段階において直線的な電流値の増加が見られなかった。光触媒的なプロトン還元および電解触媒的なプロトン還元において類似の傾向が見られたため、その原因はノンイノセント型ニッケル錯体の電気化学的性質とその触媒的な水素生成機構にあると考えられる。



(5) 多電子移動型銅-硫黄クラスターを水素生成触媒として用い、ニッケル錯体の場合と同様なシステムにおいて水の光還元反応を試みたが、水素の発生は認められなかった。これは光増感剤からの電子の受け渡しが全く行われなかったことによるものと考えられる。

(6) 水の分子上状酸素への変換システムの構築においては、当初計画したルテニウム単核錯体の合成に成功し、その錯体を触媒とする犠牲酸化剤としてセリウム塩を用いた水の酸化反応において酸素と思われるガスの発生を目視できたが、再現性が十分取れなかった。そこで、非対称な配位環境にあるルテニウム原子2個からなる硫黄架橋ルテニウム二核錯体を新たに合成し、水の分子上状酸素への触媒として使用したところ、触媒活性があることを明らかにすることができた。

(7) セリウム塩を犠牲酸化剤とする水の酸素への反応システムにおいて、ルテニウム二核錯体が触媒となることはわかったが、その反応はすぐに終了し、必ずしも高い活性を示すものではなかった。そこで、中心金属をイリジウムに変えた錯体を合成し、それをルテニウム錯体の場合と同じシステムに適用させたところ、TON 約 800 の高い触媒活性を示した。その反応機構を明らかにすることが残された課題である。

#### 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 6 件)

Natsumi Yano, Yusuke Kataoka, Tatsuya

Kawamoto, Makoto Handa, (4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine-k2 N,N')bis[2-(pyridine-2-yl)phenyl-kC l]iridium(III) hexafluoridophosphate unknown solvate, IUCrData, 査読有、1 巻、2015、1-3 DOI:10.1107/S2414314616004879

Yusuke Kataoka, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa, Isolation of a Tetranuclear Intermediate Complex in the Synthesis of Paddlewheel-Type Dirhodium Tetraacetate, Eur. J. Inorg. Chem., 査読有、2015、5650-5655 DOI:10.1002/ejic.201500955

Hidenobu Murata, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto, Takashi Taniguchi, Photocatalytic activity of a-PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub>, Phys. Status Solidi RRL, 査読有、8 巻、2014、822-826 DOI:10.1002/pssar.201409343

〔学会発表〕(計 3 8 件)

Satoshi Inoue, Yusuke Kataoka, Makoto Handa, Tatsuya Kawamoto, Interconversion of non-innocent-type and Schiff base nickel complexes acting as efficient water reduction catalysts Pacificchem, 2015.12.15 ~ 2015.12.20, Honolulu (USA)

Takuma Kitamura, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto, Dinuclear acetato-bridged palladium(II) complexes for photoreduction production of hydrogen Pacificchem, 2015.12.15 ~ 2015.12.20, Honolulu (USA)

Yin-Nan Yan, Tatsuya Kawamoto, Hydrogen production from water under visible light using tetranuclear metal (Pd and Ni) complexes Pacificchem, 2015.12.15 ~ 2015.12.20, Honolulu (USA)

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 9 月 21 日 ~ 2015 年 9 月 23 日、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)

巖 寅男、宮川 勝也、川本 達也、可視光を利用したシクロメタレート型パラジウム(II)錯体触媒による水からの水素発生

錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 21 日～2015 年 9 月 23 日、奈良女子大学（奈良県・奈良市）

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 9 月 21 日～2015 年 9 月 23 日、奈良女子大学（奈良県・奈良市）

巖 寅男、川本 達也、オルトメタル化四核パラジウム(II)錯体を利用した水の光還元反応  
日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～2015 年 3 月 29 日、日本大学（千葉県・船橋市）

井上 哲、片岡 祐介、半田 真、川本 達也、ノンイノセント型およびシッフ塩基ニッケル錯体を用いた可視光による水からの水素製造  
日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～2015 年 3 月 29 日、日本大学（千葉県・船橋市）

阿部 実咲、瀬戸 郁哉、片岡 祐介、川本 達也、2-アミノチオフェノールを配位子とするルテニウム錯体の合成  
錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 18 日～2014 年 9 月 20 日、中央大学（東京都）

後藤 幸太、片岡 祐介、川本 達也、新規シクロメタレート型イリジウム錯体の発光特性と光増感作用  
錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 18 日～2014 年 9 月 20 日、中央大学（東京都）

北村 匠磨、片岡 祐介、川本 達也、カルボン酸架橋パラジウム(II)錯体の性質と水の光還元反応への適用  
錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 18 日～2014 年 9 月 20 日、中央大学（東京都）

Satoshi Inoue、Manabu Mitsuhashi、Yusuke Kataoka、Tatsuya Kawamoto、Visible light-induced hydrogen production from water by nickel complexes with non-innocent ligands  
41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry、2014.7.21～2014.7.25、Singapore

片岡 祐介、尾上 卓弥、川本 達也、二核ロジウム錯体を基盤とした効率的な水の光還元システムの構築と理論的なメ

カニズム研究  
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日～2014 年 3 月 30 日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）

後藤 幸太、片岡 祐介、川本 達也、新規シクロメタレート型イリジウム錯体の発光特性と光増感作用  
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日～2014 年 3 月 30 日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）

北村 匠磨、片岡 祐介、川本 達也、カルボン酸架橋パラジウム(II)錯体を用いた水の光還元触媒反応  
日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日～2014 年 3 月 30 日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）

尾上 卓弥、片岡 祐介、川本 達也、Half-paddlewheel 型ロジウム二核錯体の合成と光水素発生反応  
錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日～2013 年 11 月 4 日、琉球大学（沖縄県・中頭郡）

北村 匠磨、片岡 祐介、川本 達也、酢酸架橋パラジウム(II)錯体の合成と水の光還元反応における触媒作用  
錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日～2013 年 11 月 4 日、琉球大学（沖縄県・中頭郡）

片岡 祐介、川本 達也、Paddlewheel 型脂肪酸ロジウム二核錯体の構造、電子状態および光水素発生反応  
錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日～2013 年 11 月 4 日、琉球大学（沖縄県・中頭郡）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川本 達也 (KAWAMOTO Tatsuya)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：20204787