

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410071

研究課題名(和文) M3S2クラスター錯体を用いたCO2を触媒とする新奇な水素発生反応の反応機構解明

研究課題名(英文) Investigation of reaction mechanism of electrochemical hydrogen evolution using M3S2 cluster under pressurized CO2

研究代表者

小林 克彰 (Kobayashi, Katsuaki)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特定助教

研究者番号：30433874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学な水素発生反応の活性化エネルギー低減を目指し、新規な触媒開発を反応機構解明の面から研究を行った。M3S2型クラスター触媒は、M-H(ヒドリド)種を形成して水素発生するが、直接金属中心がプロトン還元してM-H種を形成するよりも、CO2存在下ではM-COOH種を経由し、脱炭酸反応によりM-H種を生成する方が、活性化エネルギーを低減できる可能性が示された。M-COOH種のモデル反応として、Ru-COOH錯体の反応性を調べた結果、アミン存在下でCO2を還元し、ホルムアミドを形成することを見出した。また、NADH型錯体に関しては、ヒドリド供与能を増大させる分子構造を特定した。

研究成果の概要(英文)：In order to decrease the activation energy of electrochemical hydrogen evolution, novel metal complex catalysts were developed from the viewpoint of reaction mechanism. M3S2 clusters catalyzed the electrochemical reduction of water through the formation of M-H (hydride) species. Activation energy of generation of M-H species via decarboxylation of M-COOH, which was formed under pressurized CO2, would be smaller than that via direct reduction of proton on a metal center. Reactivity of Ru-COOH was investigated as a model compound of M-COOH. As a result, formamide formation was found as a CO2 reduction product in the presence of dialkylamine derivatives. In the case of NAD/NADH complex, molecular structure to enhance the hydricity of NADH framework was determined.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 電気化学 CO2還元 水素発生

1. 研究開始当初の背景

持続性社会を実現するには、自然エネルギーを化学エネルギーとして固定・貯蔵し、必要に応じて他のエネルギー形態に変換出来る反応系の構築が必要不可欠である。この目的達成のため、光または電気エネルギーを用いて水を分解し、水素と酸素を生成する人工光合成研究が現在広く行われている。そのための水素発生、あるいは酸素発生触媒開発の課題として、(1) Pt の代替材料の探索 (2) 水素あるいは酸素発生反応の過電圧の低減の二つが挙げられる。

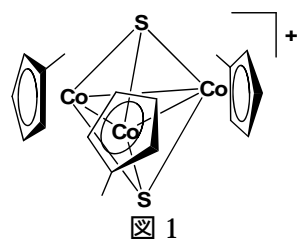
水素発生触媒に関しては、第一遷移金属錯体(主に Fe、Co、Ni)を用いた触媒開発が行われているが、水中における錯体の構造不安定性のため、ほとんどが有機溶媒を多量に含んだ系である。Co 錯体を用いた系において、100%の水中での水素発生反応が報告されている(*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18070 (2011)など)が、しかしながら、これらの系では水素発生の過電圧が 500 mV ほど必要であり、未だ改善の必要がある。

水素発生触媒の活性種には、M-H (ヒドリド) 錯体を取るものが多い。このような触媒では、水中のプロトンに触媒から 2 電子注入してヒドリドを生成し、このヒドリドがさらにプロトンと反応して水素が発生すると考えられる。従って、ヒドリド種を生成する過程の活性化エネルギーを下げる事が出来れば、水素発生の過電圧を低減できると考えられる。しかしながら、これまでに水素発生過電圧の低減を反応機構の面から研究した例は少ない。そこで、本研究は可能な限り正側の電位でヒドリド生成可能な錯体系に焦点を絞り、反応機構解明及び水素発生過電圧低減を目指した研究を行った。研究対象としては、CO₂ を触媒としてヒドリド生成可能な M₃S₂(M = Co, Rh, Ir)及び、NAD/NADH の機能を有する金属錯体、の二つを選んだ。

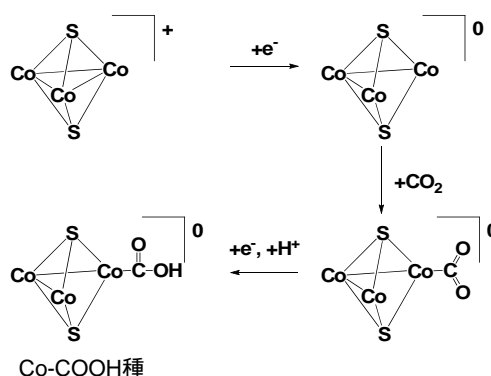
2. 研究の目的

(1) M₃S₂ 触媒系

我々は図 1 に示す Co₃S₂ クラスタが、高压 CO₂ 雰囲気下、pH7.0 の水中で過電圧約 100mV で水素を発生することを見出した。触媒活性は CO₂ の圧力に依存しており、中性条件では水素のみ、弱酸性中では水素の他に CO が発生する。既報の [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ 錯体を用いた水性ガスシフト反応(*Organometallics*, **5**, 724 (1986)) 及び CO₂ 還元反応(*Organometallics*, **6**, 181 (1987))と類似していることから、反応活性

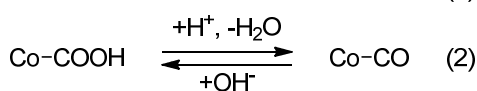
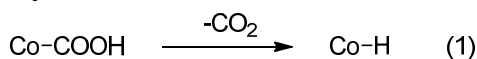


種は CO₂ 付加錯体から誘導される Co-COOH 種が重要な中間体であることが推定される。低原子価の Co⁰ と CO₂ が反応して、Co-CO₂ 錯体が生成した後、1 電子 1 プロトンの還元を受けて Co²⁺-COOH 錯体が生成し(スキーム 1) 更に Co-COOH 種からは、脱炭酸により Co-H 種を生成し(式 1)、水素発生が起こると考えられる。一方、



スキーム 1

酸性条件等、プロトンが豊富である場合、Co-COOH から Co-CO 種へとプロトン平衡により変換され(式 2)CO が発生すると考えられる。この水素発生機構では、CO₂ は触媒として機能し、M-COOH 種生成の活性化エネルギーを下げていていると考えられる。即ち、低原子価金属の dπ と CO₂ の π* が相互作用して、π 系を拡大するため、M-COOH を経由した方が、水中のプロトンが直接低原子価金属と反応して M-H 種を生成するよりも、活性化エネルギーを低減できると考えられる。この反応スキームの詳細な情報を得るために、M-COOH の生成及び反応性に関する研究を行い、更に本種の脱炭酸過程の詳細を調査する。



(2)NAD/NADH 錯体系 ポリピリジル系配位子に NAD 骨格を有する配位子 pbn を持つ Ru 錯体(図 2a、以下 Ru-pbn)は、プロトン存在下で極めて正側の電位(-0.78 V vs SCE)で還元され、NADH 型の錯体(図 2b、Ru-pbnHH)を与える。Ru-pbn から Ru-pbnHH への還元反応機構は明らかにされており、pbn が 1 電子 1 プロトンの還元を受けて生成したラジカル錯体、Ru-pbnH[•]が ダイマーを形成した後不均化して、Ru-pbn と Ru-pbnHH を与えるこ

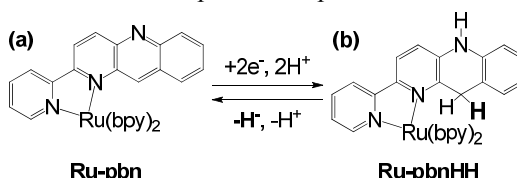


図 2

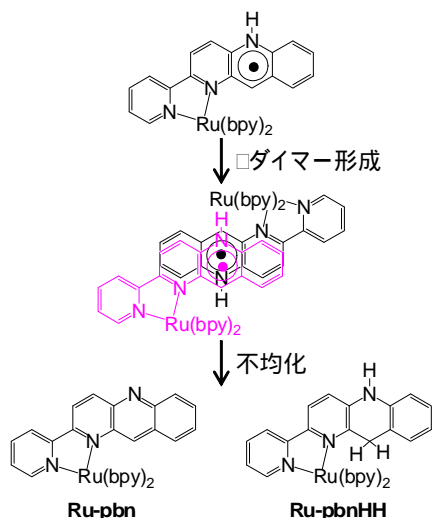


図 3

とが知られている(図 3)。従って、この系では、広い系の配位子に電子を収容して、炭素上でプロトンを還元している。Ru-pbnHH は比較的安定であるが、強い塩基存在下ではヒドリドを放出し、CO₂ をギ酸への還元可能である(図 2 左矢印)。こちらの系では、ヒドリド生成機構は明確であり、配位子の系をうまく利用してヒドリド生成を行っている。ところが、本系の場合、ヒドリドを発生する過程に問題があり、水素生成に至っていない。そこで、様々な NAD/NADH 型錯体を調製し、ヒドリド生成及び放出の調査を行い、過電圧の小さい水素発生反応について研究することとした。

3. 研究の方法

(1) M-COOH 種の反応性検討

M₃S₂ クラスタ系 M₃S₂ クラスタ錯体は、M = Co の他に M = Rh や Ir でも同様な構造を取る。Rh や Ir を用いた場合、M-COOH 種が Co-COOH 種よりも安定と考えられるので、Rh₃S₂ ([Rh₃Cp*₃S₂]³⁺)、Ir₃S₂ ([Ir₃Cp*₃S₂]³⁺) を用いて反応検討を行う。また、重要中間体と考えられる Rh-COOH 種または Ir-COOH 種の単離を試みる。

ポリピリジル Ru 錯体系 Ru ポリピリジル錯体系では、Ru-COOH 種は既に単離されており、本種はプロトン性溶媒中において、式 3 に示す平衡状態にあることが報告されている。従って、これをモデル化合物として Ru-COOH の反応性を調査すれば、M-COOH 種生成による M-H 生成の過程の情報が得られると考え、Ru-COOH 錯体の反応性を調べることとした。



(2) NADH 型錯体のヒドリド発生能検討

フェナントロリン骨格系 図 2 に示す NAD/NADH 型錯体は、ピピリジン(bpy)を基本骨格とした設計となっている。比較のため、本研究ではフェナントロリンを基本骨格とした bpp 配位子を新規に合成し、その NAD

型 Ru 錯体(図 4a、Ru-bpp)及び NADH 型錯体(図 4b、Ru-bppHH)を新規に合成し、特に Ru-bppHH の反応性を検討した。

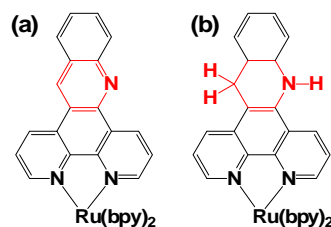


図 4

RhCp* 錯体系 (2)- の研究から NAD/NADH 型配位子として pbn の方がヒドリド供与能が高いことが判った。そこで、有機金属触媒で、水素やギ酸をヒドリド源としてケトン等を還元可能な RhCp* (Cp*: pentamethylcyclopentadienyl) 錯体に pbn 配位子を導入した [RhCp*pbnCl]⁺ 錯体 (Rh-pbn, 図 5)を合成して、pbn 配位子の電気化学的挙動を検討した。

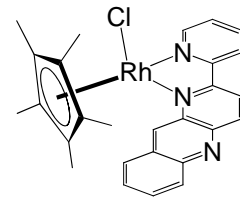


図 5

4. 研究成果

(1) M-COOH 種の反応性検討

M₃S₂ クラスタ系 Co₃S₂ 錯体は、水に難溶であるため、水中での電解にメディエーターとしてメチルピオローゲンを用いる方が反応効率が高い。さらに、系中に CO₂ 濃縮のために多孔性配位高分子の一種である ZIF-8 を加えると触媒電流が約 2 倍となり、水素発生効率が良くなることが判った。表 1 に pH7.0 の水中、15 気圧の CO₂ 加圧下で、-0.75 V vs SCE で電解反応を行った結果を示す。

表 1

触媒	添加物	電流密度 (mA/cm ²)	生成物 (%)	
			H ₂	CO
Co ₃ S ₂	ZIF-8	1.7	67	N.D.
Co ₃ S ₂	-	0.8	48	21
Rh ₃ S ₂	ZIF-8	0.7	36	21
Rh ₃ S ₂	-	0.4	32	20
Ir ₃ S ₂	ZIF-8	0.34	25	39
Ir ₃ S ₂	-	0.25	25	25

Rh₃S₂ が活性化を受ける電位は-0.9 V 付近であり、メチルピオローゲンを還元するための印加電位-0.75 V では Rh₃S₂ を活性化できない。ところが、ZIF-8 を加えることによって、Rh₃S₂ の触媒電流も約 2 倍となることが判った。このことは、疎水的な細孔有する ZIF-8 を反応場として、2 分子のメチルピオローゲンの 1 電子還元体(MV⁺) が不均化して、MV⁺ と MV⁰ を生成しているためと推測される。疎水性の MV⁰ の還元電位は-1.1 V であり、ZIF-8 中に Rh₃S₂ を活性

化するために十分な還元力を与えると予測される。Ir₃S₂の活性化電位は-1.1 Vであるため MV⁰で十分に活性化できず、Ir₃S₂錯体では ZIF-8 の添加による活性の増加が小さいと考えられる。

Co₃S₂、Rh₃S₂、及び Ir₃S₂の活性を比較すると、水素発生能が Co₃S₂ > Rh₃S₂ > Ir₃S₂の順に低下し、代わりに CO の生成が確認された。CO 生成能は水素発生能と逆順であった。この結果は、Co-COOH < Rh-COOH < Ir-COOH の順に M-C 結合が安定で、その結果、Rh₃S₂及び Ir₃S₂では CO₂還元が起こり、CO が発生したと考えられる。M-C 結合の熱的安定性の情報を更に得るために、電解反応の温度依存性の検討を行った。その結果を表 2 に示す。

表 2

触媒	温度 (°C)	電流密度 (mA/cm ²)	Product (%)	
			H ₂	CO
Co ₃ S ₂	25	1.7	67	N.D.
Co ₃ S ₂	0	0.3	28	16
Rh ₃ S ₂	25	0.7	36	21
Rh ₃ S ₂	50	1.5	49	14
Ir ₃ S ₂	25	0.34	25	39
Ir ₃ S ₂	50	0.38	26	24

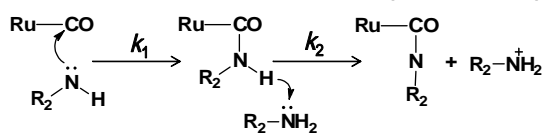
Co₃S₂の電解反応を 0 °で行うと、電流密度が低下するだけでなく、水素発生電流効率も低下し、代わりに CO の発生が見られた。この結果は、低温での反応により Co-COOH が安定化され、その結果 CO₂還元反応が進行したと考えられる。逆に、Rh₃S₂及び Ir₃S₂では、高温(50 °)での反応で、水素発生効率上がり、CO 発生効率が低下した。この結果は、高温で反応することにより、Rh-COOH 及び Ir-COOH の脱炭酸反応が進行したためと考えられる。従って、M-COOH の生成が本反応における重要な中間体であることが示唆された。Rh₃S₂及び Ir₃S₂を用いてそれぞれの M-COOH 錯体の単離を試みたが、こちらは成功しなかった。

ポリピリジル Ru 錯体系 Ru-COOH 骨格を有する、[Ru(bpy)₂(CO)(COOH)]⁺錯体は既に単離されており、結晶構造も報告されている。前述の式 3 の通り、Ru^{II}-COOH 種は Ru⁰-CO₂ 及び Ru^{II}-CO との間にプロトン平衡にある。そこでまず、アルキルアミン存在下での Ru-COOH の反応性を検討した。その結果、CO₂ 雰囲気下、ジメチルアミン及びプロトン源としてジメチルアンモニウム塩酸塩の存在下では、[Ru(bpy)₃]²⁺を光増感剤として光反応を行うと、CO₂還元生成物として選択的に DMF(ジメチルホルムアミド)が生成することが判った。様々なジアルキルアミン及びそのアンモニウム塩で反応を行った結果を表 3 に

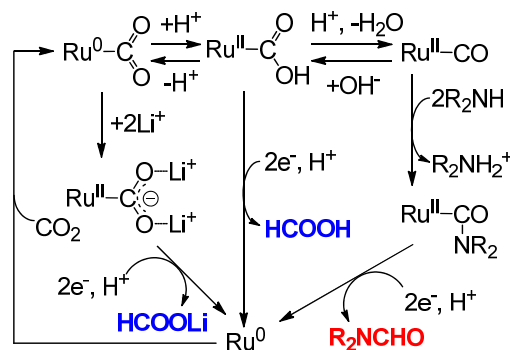
表 3

Amine	Products / μmol	
	HCOOH	R ₂ NCHO
Me ₂ NH	trace	131
Et ₂ NH	14	29
<i>n</i> Pr ₂ NH	45	14
<i>n</i> Bu ₂ NH	73	25

示す。Et₂NH、*n*Pr₂NH、*n*Bu₂NH 及びそれらのアンモニウム塩で光還元反応を行ったところ、ホルムアミド(R₂CHO)ではなく、ギ酸が主生成物であることが判った。反応機構解明のため、速度論的な研究を行った結果、本反応は Ru-COOH の CO 上における OH とアミンの置換によって進行するのではなく、Ru-CO へのアミンの求核攻撃が律速となって進行していることが判明した(スキーム 2)。



スキーム 2 中の反応速度定数 k_1 を求めたところ、Me₂NH の場合は $k_1 = 165 \text{ s}^{-1}$ であったのに対し、Et₂NH の、*n*Pr₂NH の、*n*Bu₂NH では 4.4、2.7、4.2 と 2 桁小さいことが判り、本反応はジアルキルアミンの求核攻撃の速度により生成物の選択制が定まることが判った。一方、Me₂NH 及びアンモニウム塩を含む系において、ルイス酸として Li⁺ を含有する溶液で同様の CO₂ 光還元反応を行ったところ、ホルムアミドは生成せず、ギ酸のみが選択的に生成することが判った。これは、Li⁺により Ru-CO₂ の構造が安定化され、そのためにプロトン平衡による Ru-CO 形成が誘導されずに、ギ酸が選択的に生成したと考えられる。本研究で判明した、Ru-COOH を中心とする反応の反応機構をスキーム 3 に示す。

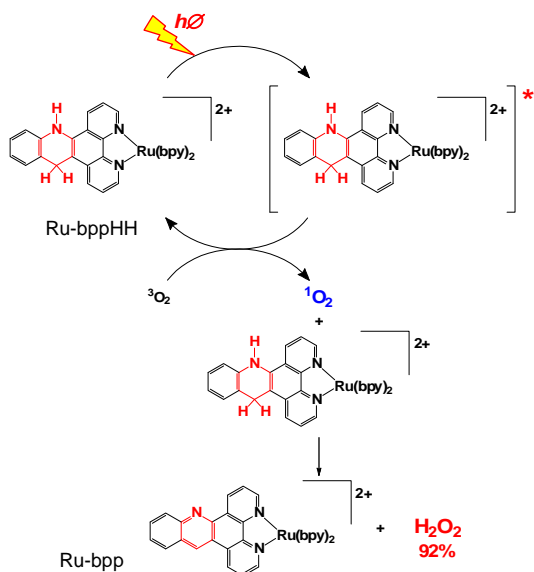


なお、Ru-COOH の脱炭酸機構の速度論的研究を試みたが、Ru-COOH の脱炭酸反応が起こる温度が高く(150 °以上)、温度ジャンプ法による測定が難しく達成できなかった。

(2) NADH 型錯体のヒドリド発生能検討

フェナントロリン骨格系 図 4a に示すフェナントロリンを基本骨格とする NAD 型

Ru-bpp 錯体は、犠牲還元剤として Et₃N、プロトン源として水を含むアセトニトリル溶液中で、可視光照射により副生成物無く定量的に Ru-bppHH を生成した。両錯体の発光特性を調べたところ、440 nm 励起により 610 nm 付近に強い発光を示し、発光量子収率はそれぞれ、 $\Phi_{em} = 0.086$ 、 0.031 であった。これらの値は Ru-pbn ($\Phi_{em} = 0.00015$) 及び Ru-pbnHH ($\Phi_{em} = 0.0041$) よりもかなり大きく [Ru(bpy)₃]²⁺ に近い。Ru-bppHH の反応性を調べたところ、可視光照射下で酸素を還元し、定量的に H₂O₂ を与えることが判った。Ru-bppHH は、酸素雰囲気下で 1270 nm に一重項酸素に特有の発光を示すことから、励起された Ru-bppHH* から 3 重項酸素へのエネルギー移動が起こって 1 重項酸素が生成し、1 重項酸素が Ru-bppHH を酸化した結果、H₂O₂ が生成すると考えられる (スキーム 4)。この酸素還元反応は Ru-pbnHH ではほとんど起こらず、Ru-bppHH の強い発光特性に基づくものと考えられる。



スキーム 4

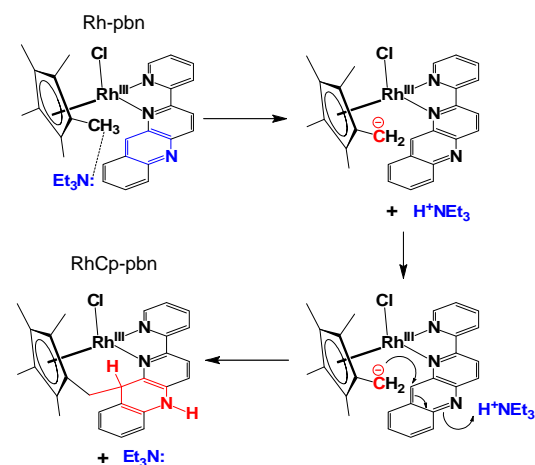
一方、Ru-bppHH でも Ru-pbnHH と同様に、脱水アセトニトリル中で強塩基を加えて、CO₂ 還元を試みたところ、Ru-bppHH では全く CO₂ 還元生成物を与えなかった。Ru-pbn 系では、Ru-pbnHH から Ru-pbn へと変化する際に、MLCT に基づく可視吸収帯が 452 nm から 530 nm へと大きくレッドシフトするが、Ru-bppHH から Ru-bpp の場合は 453 nm から 454 nm とほとんど変化を示さない。Ru-pbn 系のレッドシフトにより稼げる安定化エネルギーは約 0.4 eV と見積もられ、この安定化エネルギーがあるために、Ru-pbn 系はヒドリド放出して CO₂ をギ酸へと還元可能と考えられる。

RhCp*錯体系 前項によるヒドリド生成能はピピリジンの基本骨格とする pbn がヒドリド放出能が高いことが判った。ところが、Ru-pbnHH 錯体はプロトンと反応して水素を

生成しない。これは NADH 骨格上のヒドリドを生成している C-H 結合の分極が少ないためと考えられる。一方、RhCp*錯体では、ギ酸の C-H 結合を活性化してヒドリド (Rh-H 種) を生成し、有機化合物を還元可能である。そこで、RhCp*系に pbnHH 配位子を導入して、RhCp*上で C-H 活性化を行い Rh-H を経由した水素発生を試みることにした。

合成した Rh-pbn 錯体 (図 5) の電気化学特性をアセトニトリル中で調べた結果、中心金属の Rh が還元されたのちに (Rh(III) Rh(I))、pbn 配位子が還元されることが判った。溶液に酢酸を加えると、Rh よりも pbn が還元が優先され、pbnHH が生成することが判った。この結果は、酸を加えることで pbn の還元が Rh の還元電位を正側に移動して pbnHH が生成することを意味しており、Rh-pbnHH 錯体に塩基を加えることで、pbnHH の還元力が Rh の還元力を上回り、pbnHH 上のヒドリドが Rh 上へ移動する可能性を示唆する。ところが、錯体に塩基を加えたところ、Cp*上のメチル基が活性化されて、pbn 配位子の NAD 骨格のパラ位の炭素を攻撃し、C-C 結合を有する錯体 (RhCp-pbn) を生成することが判明した (スキーム 4)。

RhCp-pbn は NADH 類似骨格を有するが、塩基を加えてもヒドリド放出能を示さず、今後は Cp*を有しない Rh 錯体を調製してヒドリド放出能を検討する必要がある。



スキーム 5

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)

Katsuaki Kobayashi, Takashi Kikuchi, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, "Selective Generation of Formamides through Photocatalytic CO₂ Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **53**, **2014**, 11813-11817.

Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, "Approach to multi-electron reduction beyond two-electron reduction of CO₂",

Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 16, 2014, 2240-2250.

Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, "Reactivity of CO₂ Activated on Transition Metals and Sulfur Ligands", *Inorg. Chem.*, 査読有, 54, 2015, 5085-5095.

Katsuaki Kobayashi, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, "Photochemical Properties and Reactivity of a Ru Compound Containing an NAD/NADH-Functionalized 1,10-Phenanthroline Ligand", *Inorg. Chem.*, 査読有, 55, 2016, 2076-2084.

Takashi Fukushima, Debashis Ghosh, Katsuaki Kobayashi, Hideki Ohtsu, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka, "Four electron reduction of new Ru-dicarbonyl complex having two NAD model ligands through decarboxylation in water", *Inorg. Chem.*, 査読有, 55, 2016, 11613-11616.

Debashis Ghosh, Takashi Fukushima, Katsuaki Kobayashi, Susan Sen, Susumu Kitagawa, Tatsuhisa Kato, Koji Tanaka, "Base assisted C-C coupling between carbonyl and polypyridyl ligands in a Ru-NADH-type carbonyl Complex", *Dalton Trans.*, 査読有, 46, 2017, 4373-4381.

[学会発表](計 9件)

小林克彰、田中晃二、"Ru カルボニル錯体を触媒とする光化学的 CO₂ 還元反応による選択的ホルムアミド及びギ酸生成反応"、2014年8月6~8日(第26回配位化合物の光化学討論会、首都大学東京)

小林克彰、田中晃二、"NAD⁺/NADHの機能を付加したフェナントロリン-ルテニウム錯体の光化学的酸化還元反応"、2014年9月18~20日(錯体化学会第64回討論会、中央大学)

小林克彰、菊池貴、田中晃二、"CO₂ 加圧下での電気化学的な H₂ または CO 発生反応"、2015年3月26~29日(日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス)

菊池貴、小林克彰、田中晃二、"CO₂ 加圧下での電気化学的なカルボニル化合物の水中還元反応"、2015年3月26~29日(日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス)

Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, "Photochemical property and reactivity of Ru Complexes Bearing an NAD⁺/NADH Functionalized Ligand", 2015年9月21~23日(錯体化学会第65回討論会、奈良女子大学):

2016年3月24~27日(日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス): Hydrogen peroxide generation using NAD/NADH functionalized Ru

compounds, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka

Katsuaki Kobayashi, "Photochemical property and reactivity of NAD⁺/NADH functionalized Ru complexes", 2016年7月3~8日(42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest, France):

Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, "Synthesis and characterization of Rh compound bearing NAD/NADH functionalized ligand", 2015年9月10~12日(錯体化学会第66回討論会、福岡大学)

Debashis Ghosh, Takashi Fukushima, Katsuaki Kobayashi, Koji Tanaka, "Base assisted unusual C-C coupling between carbonyl and polypyridyl ligands in Ru-NADH type carbonyl complex", 2015年9月10~12日(錯体化学会第66回討論会、福岡大学):

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 克彰 (KOBAYASHI, Katsuaki)
京都大学物質 - 細胞統合システム拠点・特定助教
研究者番号: 30433874

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

研究者番号: