

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 25 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620156

研究課題名(和文)新規コバルト二核錯体を触媒としたエネルギー変換・貯蔵系構築への挑戦

研究課題名(英文)Hydrogen Production Catalyzed by Dicobalt Complex

研究代表者

久枝 良雄 (Hisaeda, Yoshio)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70150498

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)：光エネルギーは、太陽が無くならない限り無尽蔵に存在し続けるクリーンなエネルギー源であることから、資源の枯渇や環境問題が懸念される化石燃料に代わるエネルギー源として注目を集めている。またこのような光エネルギーの利用として、エネルギー創製や有機化合物の物質変換などの様々な還元反応や酸化反応を対象として、光エネルギーを駆動力とした光触媒反応に関する研究が広く行われている。本研究では、コバルト二核錯体と酸化チタンの組合せによる水素生成反応およびコバルト二核錯体を用いたプロトンからの電気化学的水素生成反応について検討し、効率の良い水素生成系を開発した。

研究成果の概要(英文)：In recent years, molecular hydrogen has attracted much attention as a carbon free fuel for future energy systems. Recently, the electrocatalytic activities of cobalt complexes such as cobalt porphyrins, cobaloxime, and imine/oxime cobalt complex, for hydrogen production have been reported. In these studies, electrochemically generated Co(I) species would react with proton to form Co(III)-H intermediate, and following mechanism for hydrogen production was discussed in many groups. We synthesized new imine/oxime based dicobalt complex and investigated electrochemical behavior in comparison to that of corresponding mono-cobalt complex. Using this dicobalt complex, we started to explore its proton reduction ability to form hydrogen. We report electrocatalytic hydrogen production from water using dicobalt complex as catalyst, and unique hydrogen evolution mechanism by dicobalt complex with intramolecular electron transfer in the catalytic cycle is proposed.

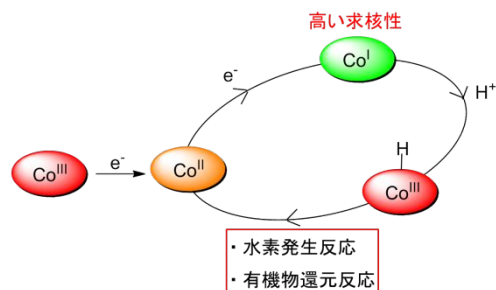
研究分野：生物無機化学

キーワード：コバルト錯体 酸化還元 光触媒 二核錯体 水素発生 電気化学的手法 ヒドリド錯体

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーは、太陽が無くならな限り無尽蔵に存在し続けるクリーンなエネルギー源であることから、資源の枯渇や環境問題が懸念される化石燃料に代わるエネルギー源として注目を集めている。またこのような光エネルギーの利用として、エネルギー創製や有機化合物の物質変換などの様々な還元反応や酸化反応を対象として、光エネルギーを駆動力とした光触媒反応に関する研究が広く行われている。

光触媒反応は、還元反応を対象とする場合、目的とする反応に適切な触媒、光捕集部位、電子源を組み合わせた光触媒系により達成される。光触媒系に関する研究は、触媒として用いる分子を中心にこれまで数多く成されており、その中でも触媒として着目されているのが金属錯体である。金属錯体は容易に電子の授受を行うことができ、その中心金属を利用して触媒機能を発揮する。本研究では、まず触媒としてコバルト錯体に着目した。コバルト錯体は、中心金属を低原子価の Co^{I} 種にまで還元すると、 Co^{I} 種が有する高い求核性を利用して水素発生反応や有機化合物の還元反応など様々な反応に対して触媒機能を示すことが知られている (スキーム 1)。コバルト錯体を利用した光触媒系に関する研究はこれまでに数多く報告されているが、それらは触媒として用いるコバルト錯体、



スキーム 1. コバルト錯体による触媒反応機構

或いはそれと組み合わせる光捕集部位に着目したものがほとんどであり、もう一つの構成要素である電子源は数種類の化学試薬に限られている。そこで本研究では、コバルト錯体を触媒として利用することに加え、電子源として従来の化学試薬ではなく、地球上に豊富に存在するバイオマス由来の有機物を利用した光触媒系の構築を目指した。

2. 研究の目的

新規コバルト二核錯体を触媒として用い、超高効率な水素生成系を構築することを目的とする。コバルト二核錯体を分子設計し、二分子機構により水素発生効率を格段に上げる点が独創的な点である。水素生成系としては 2 つの手法を検討する。一つは、『酸化チタン-コバルト錯体-バイオマスの組合せにより、光駆動型の水素生成系を構築』する。

電子源にバイオマスを用いる点が特色である。二つ目は、『電気エネルギーを水素として貯蔵するために、コバルト二核錯体をメディエーターとしてプロトンを電解還元』する系である。両者の系はコバルトヒドリド錯体を経由して水素を生成する点が特徴であり、高効率な水素生成の新反応機構を提唱する。

3. 研究の方法

具体的には、モノアニオン性の配位子を有しており比較的容易に Co^{I} 種を生成可能なイミン/オキシム型コバルト錯体を触媒とし、化学的安定性に優れた高い酸化力、還元力を有する酸化チタン (TiO_2) を光捕集部位とし、バイオマス由来の有機物であるグルコース、フルクトース、マルトースを電子源とした光触媒系 (図 1) に関して、水素発生反応を対象としてその触媒活性及び反応機構について評価した。

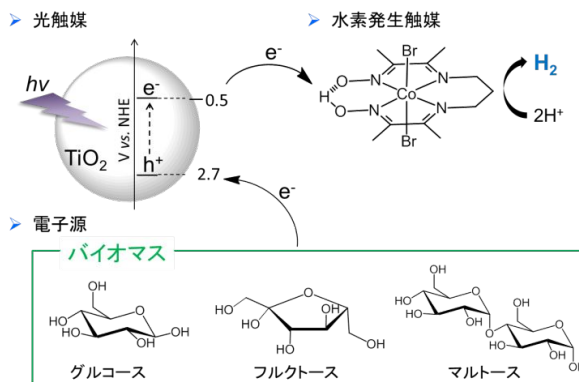
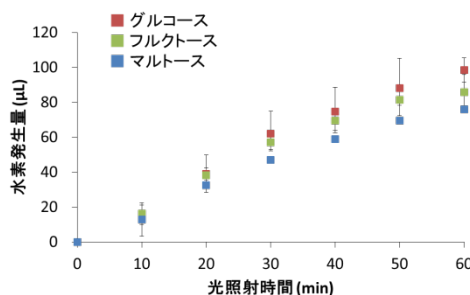


図 1 本研究の光触媒系

4. 研究成果

・光水素発生反応

触媒としてイミン/オキシム型コバルト錯体 5.0×10^{-5} M、光捕集部位として酸化チタン (アナターゼ型) 10 mg、電子源としてグルコース、またはマルトース、フルクトース 0.1 M を含むアセトニトリル/水 ($v:v = 1:1$) 6 mL 溶液に光照射 (365 nm、 1.7 mW/cm^2) を行い、生成した水素を GC により定量した。図 2 に示すように、グルコース、マルトース、フルクトースを電子源とした各条件において水素の生成が観測された。一方、コバルト錯体、酸化チタン、電子源のいずれかが存在しない場合では水素の生成は観測されず、本触媒系においてコバルト錯体は触媒として機能し、グルコースは電子源として機能していることが分かった。



電子源が酸化される際の酸化部位に関して、特に水素発生量に差が見られたグルコースとマルトースを用いた場合に着目し考察した。グルコースを用いた場合の方がマルトースを用いた場合よりも多くの水素の生成が観測されたが、電子源として機能する際には還元末端部位が関与している可能性が考えられる。グルコースやマルトースが酸化チタンと反応する際には、酸化チタン表面に吸着後、酸化チタンにより酸化されると考えられる。酸化チタン表面への吸着はヒドロキシル基を介して起こると思われるが、グルコースとマルトースの還元末端部位以外のヒドロキシル基の数を比較するとマルトースの方が多く、そのためマルトースは、グルコースよりも還元末端部位が酸化チタン表面に近接した吸着構造をとりにくくなると考えられる。即ちグルコースの方が、還元末端部位が TiO_2 表面に近接した吸着構造をとりやすいと考えられ、そのためグルコースを用いた場合の方がより多くの水素が生成したと考えられる。

・従来の電子源との比較及び pH 依存性の評価

グルコースを電子源とした場合と、従来の電子源であるトリエタノールアミン (TEOA)、トリエチルアミン (TEA)、メタノールを用いた場合を比較した結果、グルコースを用いた場合が最も高効率であることが明らかとなった (図 3)。このような結果になった原因として、メタノールを電子源とした場合では早期の錯体の分解が示唆されたことが考えられ、TEOA や TEA を電子源とした場合では塩基性条件であるためグルコースを用いた場合と比較して水素発生に不適であったことが考えられる。またグルコースを電子源とした触媒系の pH 依存性を評価したところ、弱酸性条件 (pH5 付近)において水素発生量が最大となることが分かった。

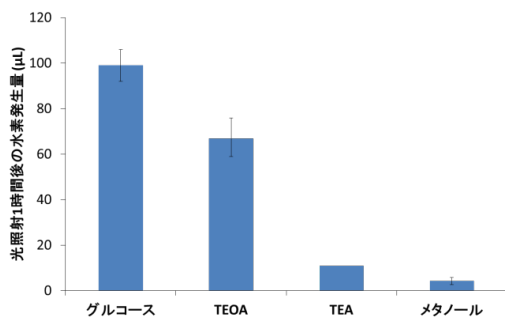


図 3 従来の電子源との比較

・水素発生反応機構

予想される反応機構はスキーム 1 に示したような機構であり、まず中心金属のコバルトが Co^I 種にまで還元され、 Co^I 種とプロトンが反応することで形成されるコバルト()-ヒドريد ($\text{Co}^I\text{-H}$) 錯体を経由することで水素が生成すると考えられる。

イミン/オキシム型コバルト錯体を用いた触媒系において、光照射後の ESR スペクトル及び UV-Vis 吸収スペクトルを測定することで反応機構について評価した。ESR スペクトル測定では、光照射前は ESR サイレントであり Co^I 種であることが確認されたが、光照射後は Co^I 種に由来するシグナルが観測された。UV-Vis 吸収スペクトルにおいても同様に、光照射前では観測されなかった Co^I 種由来の吸収 (490 nm) が光照射後において観測された (図 4)。これらの結果から本触媒系では Co^I 種が定常状態であることが示唆された。

次に、 $\text{Co}^I\text{-H}$ 錯体に関して評価を行った。基質として 2-フェニルアクリル酸を用い、 Co^I 錯体に対して 100 等量の基質共存下で触媒反応を行ったところ、光照射 2 時間後において転化率 98% という値で 2-フェニルアクリル酸は 2-フェニルプロピオン酸に還元された。またこの時、水素の生成は観測されなかった。2-フェニルアクリル酸存在下では、 $\text{Co}^I\text{-H}$ 錯体は基質の還元利用されると考えられ、この時全く水素が生成しなかったことから、水素発生反応は $\text{Co}^I\text{-H}$ 錯体を経由して進行していることが示唆された。さらに、同様の還元反応を重溶媒中 ($\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$) で行ったところ、生成物として重水素が二つ付加した化合物 (1)、重水素及び水素が一つずつ付加した化合物 (2) の存在が示唆された (図 5)。このような種類の生成物の存在が示唆されたことから、スキーム 2 に示すような反応機構を予想した。 Co^I 種と D^+ との反応により生成した $\text{Co}^I\text{-D}$ 錯体の結合がホモリティックに開裂し、重水素ラジカル (D^\cdot) と基質が反応していると考えられ、この時、重水素ラジカルが攻撃する位置の違いにより異なる生成物が生じると予想される。まずスキーム 2 の 1 に示すように 1 位に重水素ラジカルが付加した場合、2 位に炭素ラジカルが生じるが、この部位は隣接するカルボキシル基により電子が吸引されているため還元されやすい環境にあると考えられ、 TiO_2 から電子を受け取ることによってカルボアニオンを生じ、最後に D^+ が付加することで重水素が二つ付加した生成物が得られたと考えられる。一方、スキーム 2 の 2 に示すように 2 位に重水素ラジカルが付加した場合、1 位に炭素ラジカルが生じ、これが電子源であるグルコースから水素ラジカルを引き抜くことで重水素と水素が一つずつ付加した生成物が得られたと考えられる。そして、 $\text{Co}^I\text{-H}$ 結合はホモリティックに

開裂している可能性が示唆されたことから、水素発生反応は、スキーム 3 に示すように Co-H 錯体二分子が関与して進行していると考えられる。

・セルロース及びセルロース誘導体を電子源とした光水素発生反応

本研究の光触媒系をより有用な系へと展開するために、よりバイオマスに近い有機物であるセルロース、及びセルロース誘導体であるヒドロキシエチルセルロースを電子源として利用した光水素発生反応を行った。イミン/オキシム型コバルト錯体 5.0×10^{-5} M、酸化チタン（アナターゼ型）10 mg、セルロースまたはヒドロキシエチルセルロース（18 mg）を含むアセトニトリル/水（ $v:v = 1:1$ ）6 mL 溶液に光照射（365 nm、 1.7 mW/cm^2 ）を行い、生成した水素を GC により定量した。セルロースは一般的な有機溶媒や水に不溶であるため懸濁系として評価を行い、一方ヒドロキシエチルセルロースは水溶性を示すため溶液系として評価を行った。結果を図 6 に示す。光照射 3 時間後において、セルロースを電子源とした場合には 17 μL 、ヒドロキシエチルセルロースを電子源とした場合には 36 μL の水素の生成が観測され、本触媒系において、セルロース及びヒドロキシエチルセルロースも電子源として機能し、水素が生成することが明らかとなった。

【結論】

コバルト錯体とバイオマスを利用した光触媒系を構築し、光水素発生反応に成功した。さらに本触媒系の反応機構として、電子源であるが酸化される際には還元末端部位が関与していることが示唆され、また Co-H 結合はホモリティックに開裂し、水素発生反応は Co-H 錯体二分子が関与することで進行していることが示唆された。また、セルロース及びセルロース誘導体を電子源とした光水素発生反応にも成功した

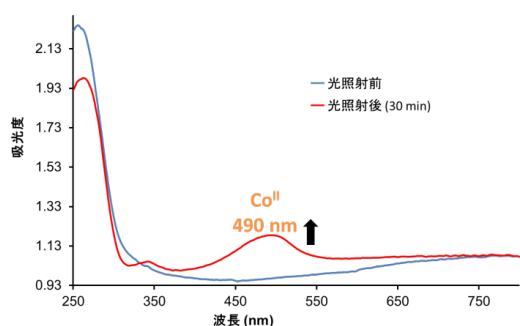
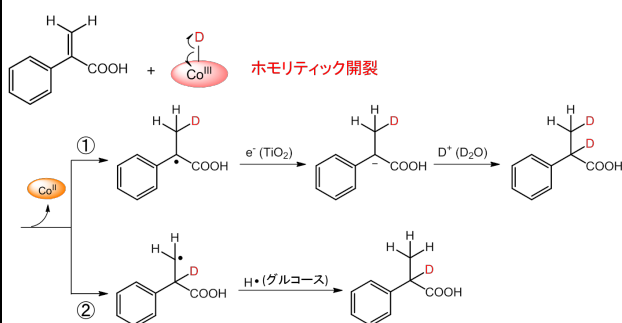


図 4 光照射に伴うイミン/オキシム型コバルト錯体の UV-Vis 吸収スペクトル変化



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 3 件)

1) $\text{B}_{12}\text{-TiO}_2$ Hybrid Catalyst for Light-Driven Hydrogen Production and Hydrogenation of C-C Multiple Bonds, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *ChemPlusChem*, **79**, No.9, 1250-1253 (2014). (Back Cover)
DOI: 10.1002/cplu.201

2) Development of Metal-Organic Framework (MOF)- B_{12} system as new bio-inspired heterogeneous catalyst, J. Xu, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *J. Organometal. Chem.*, **782**, 89-95 (2015).
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.11.015

3) Crystal Structure Dependence for Reactivities of $\text{B}_{12}\text{-TiO}_2$ Hybrid Catalysts with Anatase and Rutile Forms, H. Shiamkoshi, Y. Nagami, Y. Hisaeda, *Rapid Communication in Photoscience*, **4**, No.1, 9-11 (2015).
DOI: <http://dx.doi.org/10.5857/RCP.2015.4.1.9>

〔学会発表〕(計 4 件)

1) The 225th ECS Meeting, “Redox Behavior and Reaction of Cobalt Porphycene Derivative”, Hisaeda, Y., May, 2014. Orlando, USA

2) XXVI Internatioal Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), “Bioinspired Catalytic Reactions:Lessons from Vitamin B_{12} Enzymes”, Hisaeda, Y., July, 2014. Sapporo, Japan

3) Electrochemistry 2014, “Electrochemical Bioinspired Catalytic Reactions Mediated by Hydrophobic Vitamin B_{12} ”, Hisaeda, Y., September, 2014. Mainz, Germany

4) 第3回錯体化学若手の会 九州・沖縄支部
勉強会, バイオインスパイアード錯体化学 <
ピロール系金属錯体の化学>, 久枝 良雄,
2014年11月, 福岡

〔図書〕(計 2件)

1) 光エネルギー変換, 久枝良雄, 光化学の
辞典, 光化学会光化学の辞典編集委員会,
朝倉書店, 7章3節, 292-293 (2014).

2) 環境汚染物質を光と電気エネルギーで分
解する人工酵素, 巖越恒, 久枝良雄, 環境
問題解決のための先進的技法, 九州大学東
アジア環境研究機構, 花書院, 第4章,
59-72 (2015).

〔産業財産権〕

取得状況(計 1件)

名称：卑金属錯体及び二酸化チタンからなる
光水素発生触媒

発明者：巖越恒、久枝良雄

権利者：九州大学-日産化学工業株式会社

種類：特許

番号：特許第5800594号

取得年月日：平成27年9月4日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~yhisaeda/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

久枝 良雄 (HISAEDA, Yoshio)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70150498

(2)連携研究者

巖越 恒 (SHIMAKOSHI, Hisashi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00284539

(3)連携研究者

阿部 正明 (ABE, Masaaki)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90260033

(4)連携研究者

小野 利和 (ONO, Toshikazu)

九州大学・工学研究院・助教