

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620160

研究課題名(和文) 異種金属多核錯体による革新的電気化学物質変換

研究課題名(英文) Innovative electrochemical reactions by hetero-multinuclear metal complexes

研究代表者

正岡 重行 (Masaoka, Shigeyuki)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・准教授

研究者番号：20404048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子性の多核金属錯体を研究開発の中心に据え、高効率・高選択的な電気化学的物質変換反応を促進する新規電極触媒の創出に取り組んだ。解離性プロトン部位を有し且つ多核金属錯体を構築可能な新規配位子を設計・合成し、それをを用いて新規銅四核錯体を合成した。電気化学的な触媒機能評価の結果、この銅四核錯体が水を酸化する酸素発生触媒として機能することがわかった。また、類似の配位子を用いた異種金属多核錯体の合成にも取り組み、構造解析ならびに触媒機能評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have investigated the development of novel molecular catalysts for electrochemical water oxidation based on multinuclear metal complexes. A novel multidentate ligand bearing dissociative protons has been designed and synthesized. A novel copper tetranuclear complex has been synthesized using the multidentate ligand and crystallographically characterized. Electrocatalytic activity of the tetranuclear copper complex for water oxidation has been evaluated, and it was found that the tetranuclear copper complex serves as an efficient and robust water oxidation catalyst. We have also synthesized and crystallographically characterized novel hetero-multinuclear metal complexes, and evaluated their catalytic activity.

研究分野：錯体化学

キーワード：エネルギー変換

### 1. 研究開始当初の背景

風力・太陽光などの再生可能エネルギーを蓄え、消費地に安定的に供給する技術の開発は、エネルギーの有効利用に向けた重要な課題である。1つの方策として、これらの再生可能エネルギーから得られる電力を用いて、エネルギーキャリアを電解合成し、貯蔵・輸送する手法が考えられる。これらエネルギーキャリアを電解合成するための有用な反応は、「小分子を基質とした多電子酸化還元」である。従って、常温・低過電圧で高選択的にこれらの反応を促進させる電極触媒の開発は、次世代のエネルギー技術開発に大きく貢献しうる極めて重要な研究対象である。

小分子の多電子酸化還元反応は、多核金属錯体を活性中心とする金属酵素を触媒とすることで、生体中では非常に効率的に進行することが知られている。しかしながら、これら生体酵素に匹敵する触媒分子を人工的に構築することは、最先端の科学技術をもってしても極めて困難である。

### 2. 研究の目的

本研究では、エネルギーキャリアの電解合成に向けた電極触媒材料の開発を目指す。そのために、生体機能の中心的な役割を果たしている金属錯体を対象とした触媒開発基礎研究を展開する。生体酵素の活性中心の構造、および、申請者のこれまでの研究から得た着想に従い、(1) 多電子プール能、(2) フレキシブル骨格、(3) 基質の捕捉・活性化能の3つの機能を集約した高活性な金属錯体触媒を開発することを主たる目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、(1) 多電子プール能、(2) フレキシブル骨格、(3) 基質の捕捉・活性化能の3つの要素を含有する金属錯体として解離性プロトン部位を有する多核金属錯体に着目し、多電子酸化還元の代表例である水の4電子酸化反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) を促進する電極触媒の構築を行うこととした。そのために解離性プロトン部位を有する多核金属錯体を構築可能な配位子として図1に示す分子、1,3-bis(6-hydroxy-2-pyridyl)-1*H*-pyrazole ( $\text{H}_3\text{L}$ ) を新規に設計した。 $\text{H}_3\text{L}$  は金属への配位サイトとなりうる窒素原子をその構造中に4つ有しており、多核構造の構築に適している。加えて、ピリジン環に導入したヒドロキシ基の水素原子は酸塩基応答性を示すことが知られており、解離性プロトンとしての機能が期待できる。金属イオンとしては銅イオンを選択した。銅イオンは安価で毒性が低いことに加え、金属酵素中で酸素が関わる反応に用いられることから酸素発生触媒開発に適した金属イオンである。具体的な実施内容としては、 $\text{H}_3\text{L}$  と銅イオンとの反応による金属錯体の合成・金属錯体の各種物性の調査・触媒能の評価である。

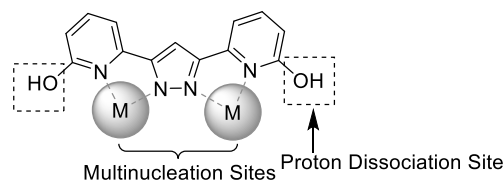


図1  $\text{H}_3\text{L}$  の分子構造

### 4. 研究成果

新規配位子  $\text{H}_3\text{L}$  は 2-ブロモ-5-メトキシピリジンとジメチルアセトアミドを出発原料として4段階の有機合成反応により合成し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定および元素分析によって同定した。全収率は 6.5% であった。引き続き  $\text{H}_3\text{L}$  を過塩素酸銅 6 水和物と *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中、120 °C で 1 時間反応させたところ、多核金属錯体、 $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot (3\text{H}_2\text{O})$  ( $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) が収率 71% で得られた。**1** の同定は元素分析ならびに単結晶 X 線構造解析により行った。

単結晶 X 線構造解析により得られた **1** の構造を図2に示す。結晶構造中では結晶学的に独立な2種類の錯体が観測された。いずれの錯体も4つの  $\text{H}_2\text{L}$  配位子と4つの銅イオンにより構築された4核銅錯体であった。錯体中に存在する4つの銅イオンのうち3つは4配位、のこりの1つの銅イオンは5配位構造をとっていた。この5配位状態の金属イオン周りの構造が2つの錯体間で異なっていた。2つの錯体のうち1つには過塩素酸イオンが、もう1つの錯体には DMF が配位していた。いずれの錯体においても4配位状態の銅イオンは歪んだ平面四角形、5配位状態の銅イオンは歪んだ四角錐型の配位構造であった。

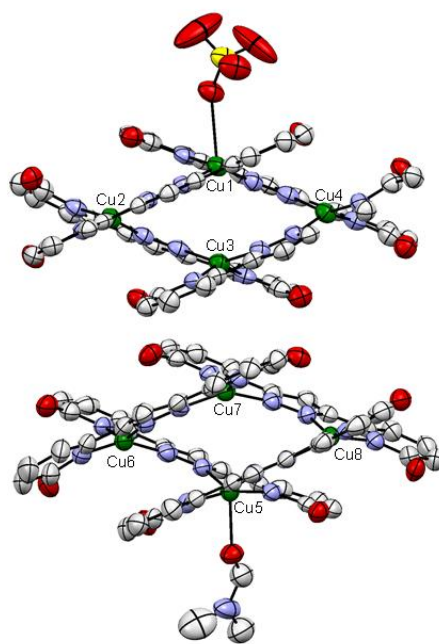


図2 単結晶 X 線構造解析により決定された **1** の構造。O = red, C = gray, N = blue, Cu = green, and Cl = yellow.

次に、**1** のプロトン解離能について調査を行った。**1** のアセトニトリル溶液中に塩基として 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) を段階的に添加し、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、スペクトルは等吸収点を通りながら3段階で変化した。また同様の吸収スペクトル変化は水溶液中でも観測された。以上のことから、**1** が配位子骨格に由来したプロトン解離能を有することが明らかとなった。

そこで次に、**1** の触媒能について評価を行った。**1** の水溶液中でのサイクリックボルタモグラム測定を行ったところ、0.9 V vs. Ag/AgCl 付近に触媒電流とみられる不可逆な電流の立ち上がりが観測された (図 3)。定電位電解を実施したところ、生成物として酸素が検出された。電流変換効率率は 75%であった。触媒非存在下で同様の実験を行った場合には、酸素生成は認められなかった。以上のことより **1** が酸素発生反応に対する電極触媒として機能することが示された。また、触媒回転頻度ならびに触媒回転数に関しても評価を行い、それぞれ  $0.8 \text{ s}^{-1}$ 、 $8 \times 10^3$  (3 時間) と見積もられた。

銅錯体を用いた酸素発生反応では、触媒の安定性がしばしば問題となる。そこで、**1** の安定性について検討した。サイクリックボルタモグラム測定の結果からは、分解生成物由来の酸化還元波は観測されなかった。加えて、電解実験後の ITO 基板の EDX 測定を行ったところ、銅イオン由来のシグナルが観測されなかったことから、**1** が高い安定性を有していることが確認された。

以上より、本研究では、解離性プロトン部位を有する銅多核錯体を用いて高い安定性を有する酸素発生触媒の開発に成功した。

上記研究に加え、構造中に 2 種類の金属イオンを有する多核錯体 (異種金属 5 核錯体) の開発も行った。錯体の合成は、構造中に導入する 2 種類の金属を逐次的に反応させる段階的合成法によって行った。この合成手法を活用することで、種々の金属イオンの組み合わせを用いて網羅的に一連の異種金属 5 核錯体を得ることに成功した。合成した錯体はすべて単結晶 X 線構造解析により構造決定し、錯体中に導入された金属イオンの種類及び

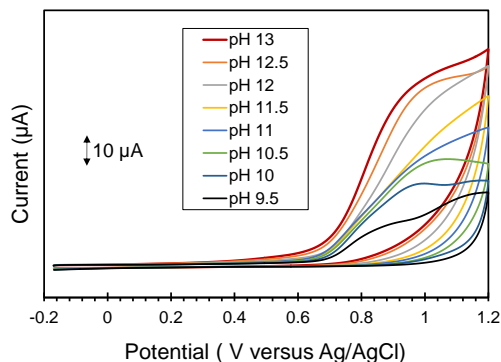


図 3 **1** の水溶液中でのサイクリックボルタモグラム

配置を決定した。また、電気化学測定により触媒能を調査したところ、酸素発生反応に対し有意な反応性を有することが示された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Pondchanok Chinapang, Masaya Okamura, Takahiro Itoh, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Development of a framework catalyst for photocatalytic hydrogen evolution, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 54, 2018, pp.1174–1177. DOI: 10.1039/C7CC08013A
- ② Shota Kato, Yutaka Saga, Masahiro Kojima, Hiromu Fuse, Shigeki Matsunaga, Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Motomu Kanai, Hybrid Catalysis Enabling Room-Temperature Hydrogen Gas Release from *N*-Heterocycles and Tetrahydronaphthalenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 139, 2017, pp. 2204–2207. DOI: 10.1021/jacs.7b00253
- ③ Yuki Okabe, Sze Koon Lee, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Syntheses and CO<sub>2</sub> reduction activities of  $\pi$ -expanded/extended iron porphyrin complexes, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 22, 2017, pp. 713–725. DOI: 10.1007/s00775-017-1438-3
- ④ Masaki Yoshida, Mio Kondo, Masaya Okamura, Mari Kanaïke, Setsiri Haesuwannakij, Hidehiro Sakurai, Shigeyuki Masaoka, Fe, Ru, and Os Complexes with the Same Molecular Framework: Comparison of Structures, Properties and Catalytic Activities, *Faraday Discuss.*, 査読有, Vol. 198, 2017, pp. 181–196. DOI: 10.1039/C6FD00227G
- ⑤ Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Water Oxidation Catalysts Constructed by Bio-Relevant First-Row Metal Complexes, *Chem. Lett.*, [Highlight Review], 査読有, Vol. 45, 2016, pp. 1220–1231. DOI: 10.1246/cl.160639
- ⑥ Vijayendran K. K. Praneeth, Mio Kondo, Pei Meng Woi, Masaya Okamura, Shigeyuki Masaoka, Electrocatalytic Water Oxidation by a Tetranuclear Copper Complex, *ChemPlusChem*, 査読有, Vol. 81, 2016, pp. 1123–1128. DOI: 10.1002/cplu.201600322
- ⑦ Masaya Okamura, Mio Kondo, Reiko Kuga, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Shinya

- Hayami, Vijayendran K. K. Praneeth, Masaki Yoshida, Ko Yoneda, Satoshi Kawata, Shigeyuki Masaoka, A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation, *Nature*, 査読有, Vol. 530, 2016, pp. 465–468.  
DOI: 10.1038/nature16529
- ⑧ Go Nakamura, Mio Kondo, Meredith Crisalli, Sze Koon Lee, Akane Shibata, Peter C. Ford, Shigeyuki Masaoka, Syntheses and Properties of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with Nitrogen Oxides, *Dalton Trans.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 17189–17200.  
DOI: 10.1039/C5DT02994E
- ⑨ Takahiro Itoh, Mio Kondo, Hirotohi Sakamoto, Kaori Wakabayashi, Mari Kanaike, Kenichiro Itami, Shigeyuki Masaoka, Porous Frameworks Constructed by Non-Covalent Linking of Substitution-Inert Metal Complexes, *Dalton Trans.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 15334–15342.  
DOI: 10.1039/C5DT01620G
- ⑩ Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Yuki Okabe, Shigeyuki Masaoka, Electrochemical analysis of iron-porphyrin-catalyzed CO<sub>2</sub> reduction under photoirradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 査読有, Vol. 313, 2015, pp. 143–148.  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.06.014
- ⑪ Masaki Yoshida, Mio Kondo, Sena Torii, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka, Oxygen Evolution Catalysed by a Mononuclear Ruthenium Complex bearing Pendant -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Groups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 54, 2015, pp. 7981–7984.  
DOI: 10.1002/anie.201503365
- ⑫ Masaya Okamura, Shigeyuki Masaoka, Design of Mononuclear Ruthenium Catalysts for Low-Overpotential Water Oxidation, *Chem. Asian J.*, [Focus Review], 査読有, Vol. 10, 2015, pp. 306–315.  
DOI: 10.1002/asia.201402781
- ⑬ Minoru Kawai, Takahide Yamaguchi, Shigeyuki Masaoka, Fumito Tani, Takamitsu Kohzuma, Linus Chiang, Tim Storr, Kaoru Mieda, Takashi Ogura, Robert Szilagyi, Yuichi Shimazaki, Influence of Ligand Flexibility on the Electronic Structure of Oxidized Ni<sup>III</sup> Phenoxide Complexes, *Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 53, 2014, 53, pp. 10195–10202.  
DOI: 10.1021/ic501181k
- ⑭ Masaki Yoshida, Mio Kondo, Toshikazu Nakamura, Ken Sakai, Shigeyuki Masaoka, Three Distinct Redox States of an Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 53, 2014, pp. 11519–11523.  
DOI: 10.1002/anie.201406443
- ⑮ Go Nakamura, Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Takayoshi Suzuki, Hideo D. Takagi, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka, Electrochemical Behavior of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with a Single Labile Ligand, *Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 53, 2014, pp. 7214–7226.  
DOI: 10.1021/ic5003644
- ⑯ Arisa Fukatsu, Mio Kondo, Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Electrochemical response of metal complexes in homogeneous solution under photoirradiation, *Sci. Rep.*, 査読有, Vol. 4, 2014, pp. 5327.  
DOI:10.1038/srep05327
- ⑰ Takumi Nagashima, Takuya Nakabayashi, Takashi Suzuki, Katsuhiko Kanaizuka, Hiroaki Ozawa, Yu-Wu Zhong, Shigeyuki Masaoka, Ken Sakai, and Masa-aki Haga, Tuning of Metal–Metal Interactions in Mixed-Valence States of Cyclometalated Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bearing Tetrapyrrolylpyrazine or -benzene, *Organometallics*, 査読有, Vol. 33, 2014, pp. 4893–4904.  
DOI: 10.1021/om500142t
- [学会発表] (計 7 件)
- ① Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, 2017
- ② Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, The 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2017
- ③ Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, American Chemical Society (ACS) Asia-Pacific International Chapters, 2017
- ④ Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, The NANOTEC-IMS Joint Research Meeting NANOTEC, 2017

- ⑤ Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, The 2nd Japan-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry, 2017
- ⑥ Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), 2017
- ⑦ Shigeyuki Masaoka, Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation, 1st Molecular Technology Workshop, 2017

[図書] (計2件)

- ① 近藤美欧、正岡重行、エヌ・ティー・エス、「光触媒/光半導体を利用した人工光合成 —最先端科学から実装技術への発展を目指して—」 “錯体化学的アプローチ 2 —酸素発生反応”、2017、pp. 99-106. (ISBN: 978-4-86043-477-9)
- ② 正岡重行、三共出版、「フロンティア 生物無機化学」 “光合成における水の酸化系”、2017、pp. 303-317 (2016). (ISBN: 978-4-7827-0756-2)

[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

[https://groups.ims.ac.jp/organization/masaoka\\_g/](https://groups.ims.ac.jp/organization/masaoka_g/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

正岡 重行 (MASAOKA, Shigeyuki)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究  
領域・准教授

研究者番号：20404048

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし

### (4) 研究協力者

近藤 美欧 (KONDO, Mio)

岡村 将也 (OKAMURA, Masaya)

VIJAYENDRAN, Praneeth

伊豆 仁 (IZU, Hitoshi)