

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：63903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07420

研究課題名(和文)多核錯体への柔軟なプロトン移動能の導入と水の酸化反応への影響

研究課題名(英文) Water Oxidation Reaction Catalyzed by Penta-nuclear Complexes Bearing Proton Dissociative Sites

研究代表者

岡村 将也 (Okamura, Masaya)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・特別訪問研究員

研究者番号：90782251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：多電子移動反応を効率的に促進する触媒を開発する上で、生体内酵素が有する2つの要素(多核構造・電子やプロトンの柔軟な移動能)が重要だと考えた。そこで本研究では、解離性プロトンを有する5核錯体について研究を行い、次の2つの重要な成果を得た。
(1)鉄5核錯体に解離性プロトンを導入したことによって水の酸化反応に必要な過電圧を低下させることに成功した。また、(2)多核金属錯体に内包されたプロトンに関して速度論的な反応性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Inspired by natural enzymes, we assumed that the catalyst should have multi-nuclear structure and proton dissociative sites to efficiently catalyze multi-electron transfer reactions. In this research project, we investigated penta-nuclear complexes with proton dissociative sites, and found the following two important results.
(I) We succeeded in developing a penta-iron complex that catalyzes water oxidation with the lower overpotential. (II) We successfully synthesized a penta-nuclear metal complex with a confined proton, and demonstrated kinetic proton dissociation from the complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 多核金属錯体 プロトン共役電子移動

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題を解決する方策として、太陽光のエネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成技術が注目を集めている。植物は太陽光を利用して実際にエネルギーを生産していることから、生体内の酵素が人工光合成反応の触媒を開発する上でカギとなる。なかでも、多電子移動反応を効率的に触媒している酵素に注目すると、多核金属中心[窒素固定: Fe₇Mo 8核錯体/酸素発生: Mn₄Ca 5核錯体]を有していることから、複数の金属イオンの集積が良好な電子伝達・効率的な基質活性化において重要であると考えられる。一方で、生体内では多核金属錯体からなる活性中心と周囲を取り囲むアミノ酸残基との間で電子やプロトンの柔軟なやり取りが行われており、低過電圧かつ高効率な物質変換反応の進行に寄与しているとされる。そこで、多核金属錯体に電子やプロトンの柔軟な移動能を付与することができれば、生体内酵素の機能に匹敵するような触媒が得られるのではないかと考えた。しかし、これまでにそのような観点での触媒開発は十分に検討されておらず、電子やプロトンの柔軟な移動能がどのように触媒機能に影響を与えるのか興味深い。

2. 研究の目的

本研究課題では、多核金属錯体をプラットフォームとし電子やプロトンを柔軟に移動可能な錯体を構築することで、低過電圧かつ高効率な多電子移動反応触媒の創出を目指す。そのために、(1)鉄5核錯体に解離性プロトンをもつ配位子を導入した新規鉄5核錯体の触媒機能に関する研究、および(2)多核金属錯体に内包されているプロトンの挙動に関する研究、という2つの題目について研究を行った。

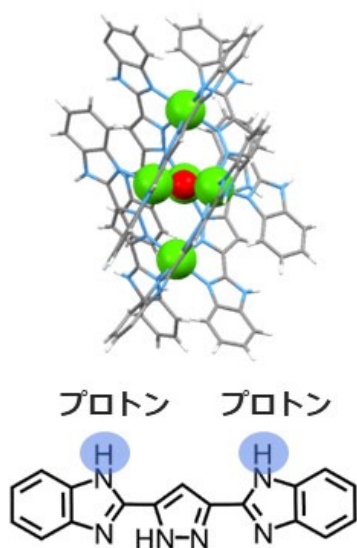


図1. 本研究(1)で用いる鉄5核錯体の構造(上)と配位子の構造(下)

3. 研究の方法

研究(1)

レドックス活性な鉄イオンを5つ含む鉄5核錯体が水の酸化反応の触媒となることをこれまでに報告している。そこで、本研究では配位子に解離性のプロトンを導入した鉄5核錯体を構築し、電子移動に加えて柔軟なプロトン移動能を付与することを検討した。具体的には図1に示すようなイミダゾール部位を含む配位子を用いて鉄5核錯体を合成し、プロトン解離挙動、および電子移動特性について吸収スペクトル測定とサイクリックボルタンメトリー測定によって評価した。酸素発生触媒機能は主に電気化学的手法を用いて評価し、溶液のpHが触媒反応に与える影響を調べた。

研究(2)

これまで触媒として利用してきた5核金属錯体は用いる金属イオンの種類によって、架橋イオンがオキソ(O²⁻)となる場合とヒドロキソ(OH)となる場合がある。このとき鉄やマンガンを用いると、オキソ体とヒドロキソ体のどちらも生成し得ることが分かった。そこで本研究では、5核錯体構造内に内包されたヒドロキソのプロトンを触媒反応に利用できないかと考え、まずはこの内包プロトンの挙動について調べた。初めにヒドロキソ体のみを選択的に合成する方法を検討し、その上で内包されたプロトンの挙動について吸収スペクトル測定によって評価した。

4. 研究成果

研究(1)

上述の解離性プロトンをもつ配位子を用いて新規鉄5核錯体を合成することに成功した。同定はESI-MS、単結晶X線結晶構造解析、元素分析によって行った。錯体に導入した配位子上のプロトンは、塩基の添加によって多段階で解離することが確認され、錯体の柔軟なプロトン移動能が判明した。電気化学測定では5つの可逆な酸化還元波が観測され、多核錯体の柔軟な電子移動特性が保持されていることが確かめられた。同様の測定を水の存在下で行ったところ大きな電流値の増加が観測されたことから、触媒的な水の酸化反応が示唆された。そこで、定電位電解を行った結果、酸素ガスの発生が確認され、本錯体が触媒活性を有していることが明らかとなった。

次に導入した解離性プロトンの酸化還元挙動への影響を評価するため、錯体を電極に固定し水溶液中でpHを変化させながらサイクリックボルタンメトリーを測定した。酸化還元電位はpHが上昇するにつれて低電位シフトしておりプロトン共役電子移動過程(PCET)であることが分かった。PCETに関してより詳細に調べるため、それぞれのpHにおいて矩形波ボルタンメトリー(SWV)の測定を行い、酸化還元電位をpHに対してプロ

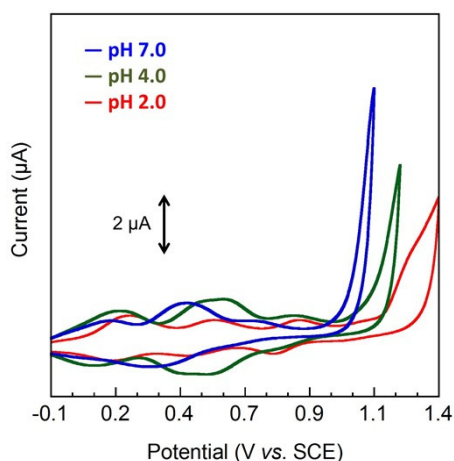


図2. 異なる pH 緩衝溶液中での電気化学測定結果

ットし、プルベダイヤグラムを作成した。その結果、酸化過程に1電子1プロトンのPCETが4段階あることが判明した。従来の鉄5核錯体はpH依存性を示さないことから、解離性プロトンを導入したことによってPCET過程が生じたと考えられる。また、触媒電流の開始電位においてもpHによる低電位シフトが観測され、これまでの鉄5核錯体よりも低い過電圧で反応が進行することが判明した(図2)。これらの結果から、本研究では解離性プロトンの導入によって4つのPCET過程が発現し低過電圧での水の酸化反応を実現することに成功した。

研究(2)

本研究では、内包プロトンの存在が最初に明らかとなったヘテロ5核錯体(図3、 Ru_2Fe_3)を研究対象とした。まずはオキソ体とヒドロキソ体をそれぞれ選択的に合成する方法を検討した。その結果、塩基性条件ではオキソ体が選択的に生成し、アスコルビン酸を加えて塩基性を下げた条件ではヒドロキソ体が選択的に生成することが分かった。ESI-MSおよび単結晶X線結晶構造解析により、オキソ体とヒドロキソ体が作り分けら

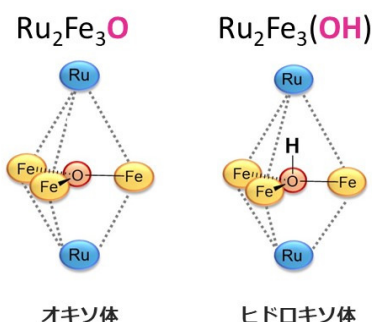


図3. 本研究(2)で用いる5核金属錯体のオキソ体とヒドロキソ体

れていることを確認した。

5核錯体内に内包されたプロトンの挙動を調べるため、ヒドロキソ体の電気化学測定を行ったところ、酸化に伴ってプロトンが解離することが判明した。また、内包プロトンを引き抜くため、塩基としてDBUを錯体溶液に添加したところ、プロトン解離がすぐに確認できなかったが、この溶液を加熱したところプロトンが解離することが分かった。DBUは非常に強い塩基であるため、これらの結果は、構造内に内包されたプロトンの解離が熱力学的ではなく速度論的に進行していることを示唆している。そこで、DBU添加後のスペクトル変化を長時間追跡したところ、徐々にオキソ体に変化していることが確認された。その他の塩基を用いたときの比較から、嵩高い塩基を用いた際には、脱プロトン化が非常にゆっくりと進行することが明らかとなった。

以上の結果から、嵩高い塩基を用いて5核錯体内に内包されたプロトンを引き抜くには大きな活性化エネルギーが必要であり、プロトンが速度論的に構造内に補足されていると分かった。一般的な熱力学的なプロトン捕捉とは異なる速度論的なプロトン捕捉が可能な系であり、今後の触媒反応への利用が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

① Pondchanok Chinapang, Masaya Okamura, Takahiro Itoh, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka,

"Development of a framework catalyst for photocatalytic hydrogen evolution",

Chem. Commun., 査読有, 2018, 54, 1174–1177. (Selected as a Back Cover Picture)

DOI:10.1039/C7CC08013A

② Masaki Yoshida, Mio Kondo, Masaya Okamura, Mari Kanaike, Setsiri Haesuwannakij, Hidehiro Sakurai, and Shigeyuki Masaoka,

"Fe, Ru, and Os Complexes with the Same Molecular Framework: Comparison of Structures, Properties and Catalytic Activities",

Faraday Discuss., 査読有, 2017, 198, 181–196. DOI:10.1039/C6FD00227G

③ Vijayendran K. K. Praneeth, Mio Kondo, Pei Meng Woi, Masaya Okamura, and Shigeyuki Masaoka,

"Electrocatalytic Water Oxidation by a Tetranuclear Copper Complex",

ChemPlusChem, 査読有, 2016, 81, 1123–1128. (Selected as a Very Important Paper (VIP). Selected as a Back Cover Picture)

DOI:10.1002/cplu.201600322

[学会発表] (計4件)

① Masaya Okamura, Mari Kanaike, Hitoshi Izu,

Chihiro Matsui, Reiko Kuga, Satoshi Kawata,
Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka,
“A Proton Confined in Pentanuclear Metal
Complexes”,
錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月 16-18
日 北海道大学 札幌キャンパス、札幌市北
区

② Masaya Okamura, Mio Kondo, Reiko Kuga,
Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Shinya Hayami,
Vijayendran K. K. Praneeth, Masaki Yoshida, Ko
Yoneda, Satoshi Kawata, and Shigeyuki
Masaoka,
“An iron-based catalyst that mimics function of
the oxygen-evolving complex”,
The 6th Asian Conference on Coordination
Chemistry (ACCC6), Melbourne Convention
Centre, Melbourne, 23-28, July, 2017.

③ Masaya Okamura, Reiko Kuga, Satoshi
Kawata, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka,
“A pentanuclear iron catalyst for water
oxidation with low overpotential”,
日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16-19
日 慶應義塾大学 日吉キャンパス、横浜市
港北区

④ Masaya Okamura, Mio Kondo, Reiko Kuga,
Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Shinya Hayami,
Vijayendran K. K. Praneeth, Masaki Yoshida, Ko
Yoneda, Satoshi Kawata, and Shigeyuki Masaoka,
“Water oxidation reaction catalyzed by
pentanuclear iron complexes”,
ICARP2017, Suzaku Campus, Ritsumeikan
University, Kyoto, 2-5, March, 2017.

〔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/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡村 将也 (Okamura, Masaya)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領
域・特別訪問研究員

研究者番号：90782251