

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05512

研究課題名(和文)銅-硫黄クラスターの構造制御と水素生成触媒作用

研究課題名(英文)Structural Control of Cu-S Cluster and Catalytic Performance for Hydrogen Production

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：環状構造を有する銅-硫黄クラスターの核数や酸化状態は、配位子の置換基および反応条件によって、制御できることを明らかにした。三核の銅-硫黄クラスターは側鎖ベンゼン環の2つのオルト位に置換基をもつ配位子を用いることで選択的に合成でき、また、八核の銅-硫黄クラスターはパラ位に置換基をもつ配位子を用いることで合成できることがわかった。一方、六核の銅-硫黄クラスターは2つのメタ位にメチル基を導入した場合に合成でき、塩素原子の場合には八核クラスターを生成した。これらの銅-硫黄クラスターを触媒とする可視光による水からの水素製造反応を行ったところ、三核と六核クラスターが高い触媒作用を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1対1の金属-配位子比からなる銅-硫黄クラスター(硫黄架橋銅多核錯体)はユニークな環状構造を有する。今回、その核数(環の大きさ)を配位子中の置換基によってコントロールできることを明らかにした。このことは、クラスター設計においてひとつの指針を与えるものであり、そこに学術的意義があると考えられる。また、今回合成した銅-硫黄クラスターは、可視光を利用した水からの水素製造において高い触媒作用を示した。このことは、触媒として安価な銅が有効であることを証明したものであり、地球温暖化とエネルギー問題の解決に資する水素エネルギー社会の早期実現に向けて社会的意義は高いと考える。

研究成果の概要(英文)：We found that the number of metal atoms in a Cu-S cluster with cyclic structure and oxidation state of the cluster can be controlled by the substituents in the ligands and the reaction conditions. The trinuclear and octanuclear Cu-S clusters were selectively prepared by using ligands with a substituent in both ortho positions and that in para position of pendant benzene rings, respectively. On the other hand, the ligands with methyl groups and chlorine atoms in both meta positions led to the hexanuclear and octanuclear Cu-S clusters, respectively. Furthermore, their trinuclear and hexanuclear Cu-S clusters exhibited high catalytic activity for visible-light-induced hydrogen production from water.

研究分野：錯体化学

キーワード：銅多核錯体 水素製造 水素生成触媒

1. 研究開始当初の背景

ベンゾチアゾリン類と酢酸銅()あるいは銅()錯体([Cu(CH₃CN)₄]X)との反応により得られる硫黄架橋銅多核錯体において、X 線結晶解析の結果から銅-銅間に結合性相互作用の存在が示唆された。このことから「銅-硫黄クラスター」と呼ぶことができる。とりわけ配位子 8 個と銅原子 8 個からなる硫黄架橋銅八核錯体は、電気化学測定において二組の可逆的な酸化還元波を示し、酸化還元活性な錯体とみなすことができる(図 1)。実際、配位子の側鎖ベンゼン環上の置換基(R)に依存して+2 価、+1 価、0 価の 3 種類の酸化数の異なる錯体の単離にも成功している。さらに、その特性は中心金属である銅原子の酸化・還元によるものではなく、銅原子と架橋硫黄原子から構成される Cu₈S₈ 骨格部分から電子が入り出していることが分子軌道計算などから明らかにされている。このように、この銅-硫黄クラスターは、従来型の配位子から電子が入り出すノンイソセントタイプ錯体とも異なる新型の多電子移動型化合物であるといえる。また、導入する側鎖ベンゼン環上の置換基の位置をパラ位からメタ位およびオルト位に移すことで核数の異なる銅-硫黄クラスターが生成することも見出していたが、置換基と生成する銅-硫黄クラスターの構造の関係を明確にすることはできていなかった。

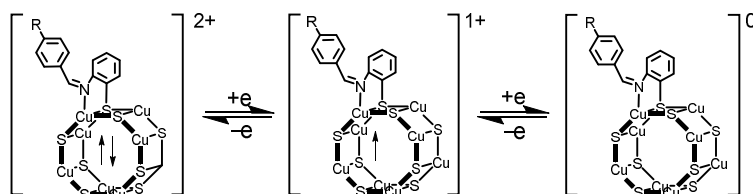


図 1. 酸化還元活性な八核クラスター

一方、エネルギーおよび環境問題の観点から、太陽光を利用した水の分解による高エネルギーな有用物質の生産には、これまで以上に高い関心が寄せられている。その有用物質のなかでも水素は、燃焼後も水しか生成しないため、低炭素社会実現に最も適したクリーンなエネルギー源として注目されている。水の光分解の研究は、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光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、まだ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水素の生成においては、犠牲剤、光増感剤、触媒からなる多成分系システム(図 2)が光エネルギーを化学エネルギーに変換する有力なシステムとして知られている。しかし、それもまだ実用化には程遠く、コストの削減など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、解決策のひとつとして触媒の低コスト化は必須であり、そのために白金などの貴金属を用いない触媒の開発は依然として重要な課題といえる。そこで安価な銅を中心金属とする銅-硫黄クラスターが触媒として高い活性を示せば、コストの削減に大きく貢献することになる。

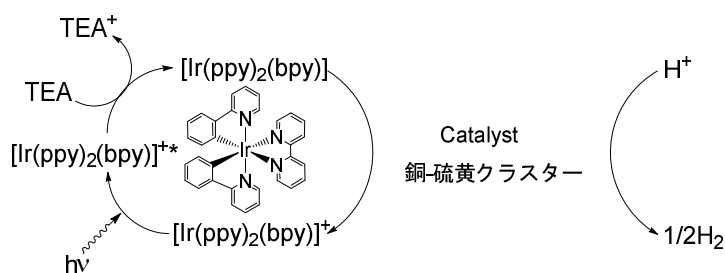


図 2. 犠牲剤(TEA), 光増感剤([Ir(ppy)₂(bpy)]⁺), 触媒からなる多成分系システム

2. 研究の目的

合成した銅-硫黄クラスターはいずれも銅と配位子が 1 : 1 の組成比からなり、その核数は側鎖ベンゼン環上の置換基によって異なる。しかし、その置換基と核数の関係は確立されておらず、また、銅 8 個からなる銅-硫黄クラスター以外の三核や六核の銅-硫黄クラスターの電子状態も明らかにされていない。そこで本研究では、まず、これら核数の異なる銅-硫黄クラスターを選択的に合成する条件を確立し、各クラスターの構造と性質、それらと合成条件の関係を明らかにすることを目的とした。次に、銅-硫黄クラスターがもつ物性のひとつとして、それらを触媒とする可視光を利用した水から水素を製造する反応システムを構築することで、人工光合成研究の発展に資することも本研究の目的とした。

3. 研究の方法

研究計画に従い、銅-硫黄クラスターの合成例を増やすことから研究をスタートした。具体的には、出発物の 2-置換ベンゾチアゾリン類のフェニル基上の置換基を電子供与性のメチル基やブ

チル基および電子求引性の塩素原子やトリフルオロメチル基として、それらをオルト位、メタ位、パラ位に配置することで、生成する銅-硫黄クラスターに及ぼす立体的影響と電子的影響を検討した。次に、単離精製することで構造を明らかにすることができた銅-硫黄クラスターを触媒とし、多成分系システム(図2)による可視光を利用した水からの水素製造反応について検討した。

4. 研究成果

まず、電子供与性のブチル基と電子求引性のトリフルオロメチル基を側鎖フェニル基のパラ位に導入したベンゾチアゾリン類を用いて合成したところ、いずれも八核の銅-硫黄クラスターを生成した。このことから、パラ位の置換基は銅-硫黄クラスターの核数に影響を及ぼすことなく、八核クラスターを選択的に生成すると結論付けられる。

次に、電子供与性のメチル基を側鎖フェニル基の両方のメタ位に導入したベンゾチアゾリン類と銅(Ⅱ)錯体([Cu(CH₃CN)₄]ClO₄)をアセトニトリル中で反応させたところ、六核の銅-硫黄クラスターの+1価種が生成したが、同じ銅(Ⅱ)錯体でも[Cu(CH₃CN)₄]PF₆を用いた場合には0価種の生成が確認できた。さらに、[Cu(CH₃CN)₄]PF₆を用いた場合でも、合成溶媒をアセトニトリルからメタノールに変えることで六核の銅-硫黄クラスターの+1価種が生成した。このように合成条件によって酸化状態の違いは見られるが、側鎖フェニル基のメタ位にメチル基を有する銅-硫黄クラスターは六核構造を選択的に形成すると考えられる。また、電子求引性の塩素原子を側鎖フェニル基の両方のメタ位に導入したベンゾチアゾリン類と銅(Ⅱ)錯体([Cu(CH₃CN)₄]X)を反応させたところ、X = ClO₄, PF₆においては八核の銅-硫黄クラスターの+1価種が形成されたのに対して、X = BF₄の場合には0価種が形成されることがわかった。この場合も合成条件に依存して酸化状態は変化すると考えられるが、側鎖フェニル基のメタ位に塩素原子を有する銅-硫黄クラスターは、メチル基の場合とは異なり、八核構造を選択的に形成すると考えられる。

さらに、両方のオルト位に電子供与性のメチル基と電子求引性の塩素原子を導入した場合には、両者の間で違いは見られず、いずれも三核の銅-硫黄クラスターの0価種を生成した。また、これらの三核クラスターは、いずれもNMRスペクトルにおいてシャープなシグナルを示したことから、中心金属の銅は+1価であり、三核クラスターは反磁性の化合物であると結論付けられる。比較のためにオルト位の片方に置換基を導入したベンゾチアゾリン類を用いて合成を行ったが、塩素原子を導入した場合には八核の銅-硫黄クラスターの+1価種の生成を確認でき、メチル基を導入した場合には六核および八核の銅-硫黄クラスターの形成が確認された。したがって、三核クラスターを選択的に合成するためには、両方のオルト位に置換基を導入する必要があることがわかった。

銅-硫黄クラスターの合成研究の成果を踏まえて、犠牲剤としてトリエチルアミン(TEA)、増感剤としてイリジウム錯体([Ir(ppy)₂(bpy)]⁺)、触媒として銅-硫黄クラスターを用いた多成分系システムによる可視光を利用した水からの水素製造反応について検討した。八核の銅-硫黄クラスターにおいては、二組の可逆的な酸化還元波を示すにもかかわらず、高い触媒作用は観測されなかった。一方、六核の銅-硫黄クラスターにおいては、偽可逆的な酸化還元波しか観測されなかったが、触媒量に対するターンオーバー数(TON)約3,900の高い活性を示した。さらに、三核の銅-硫黄クラスターにおいては、銅-銅間の距離の異なる二種類の三核クラスターが得られ、それぞれについて水素製造反応を行った結果、非可逆ではあるが、明確な還元波を示した三核クラスターがTON約2,900の活性を示し、明確な還元波を示さなかった三核クラスターが約4,400の高い活性を示した。このように、安価な銅を中心金属とする化合物において、これまでほとんど前例のない優れた触媒特性を見出したことで、新たな研究領域を開拓するとともに、可視光を利用した水からの水素製造の社会実装に向けて大きく貢献する研究成果であると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kataoka, Yusuke; Kohara, Yoshihiro; Yano, Natsumi; Kawamoto, Tatsuya	4. 巻 49
2. 論文標題 Unique vapochromism of a paddlewheel-type dirhodium complex accompanied by dynamic structural and phase transitions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14373-14377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt02672g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Handa, Makoto; Nishiura, Satoshi; Kano, Makoto; Yano, Natsumi; Akashi, Haruo; Mikuriya, Masahiro; Tanaka, Hidekazu; Kawamoto, Tatsuya; Kataoka, Yusuke	4. 巻 7
2. 論文標題 Structures and Properties of 4-phpy, pyz, and 4,4'-bpy Adducts of Lantern-Type Dirhodium Complexes with μ -Formamidinato and μ -Carboxylato Bridges	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry7030039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kataoka, Yusuke; Yano, Natsumi; Kohara, Yoshihiro; Tsuji, Takeshi; Inoue, Satoshi; Kawamoto, Tatsuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Study of Photochemical Hydrogen Evolution Catalyzed by Paddlewheel-Type Dirhodium Complexes with Electron Withdrawing Carboxylate Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 6218-6226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201901534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yasuda, Jun; Inoue, Keisuke; Mizuno, Koichi; Arai, Shiho; Uehara, Koushi; Kikuchi, Asumi; Yan, Yin-Nan; Yamanishi, Katsunori; Kataoka, Yusuke; Kato, Mai; Kawai, Akio; Kawamoto, Tatsuya	4. 巻 58
2. 論文標題 Photooxidation Reactions of Cyclometalated Palladium(II) and Platinum(II) Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15720-15725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01492	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Inoue, Satoshi; Yan, Yin-Nan; Yamanishi, Katsunori; Kataoka, Yusuke; Kawamoto, Tatsuya	4. 巻 56
2. 論文標題 Photocatalytic and electrocatalytic hydrogen production using nickel complexes supported by hemilabile and non-innocent ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2829-2832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc09568c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Shimada, Kengo; Kataoka, Yusuke; Yamanishi, Katsunori; Kawamoto, Tatsuya
2. 発表標題 A Model Complex of the CuA Biological Electron-Transfer Site
3. 学会等名 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣瀬茉央、山西克典、片岡祐介、川本達也
2. 発表標題 シクロメタレート型白金多核錯体の合成とクロミック挙動
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒川和樹、矢野なつみ、川本達也、片岡祐介
2. 発表標題 Weak-binding siteを有するパドルホイール型ロジウム二核錯体の次元横断相転移を利用したメカノクロミズム特性の発現
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣瀬茉央、山西克典、片岡祐介、川本達也
2. 発表標題 シクロメタレート型配位子を有する白金多核錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 殿岡祐汰、山西克典、川本達也
2. 発表標題 ニッケル錯体中の炭素-炭素結合形成における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関