

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15588

研究課題名(和文) 遷移状態を制御可能な反応場を有するロジウム四核錯体による超高効率水素発生

研究課題名(英文) Highly efficient hydrogen evolution catalyzed by tetrarhodium complexes with transition-state-controllable coordination spaces

研究代表者

片岡 祐介 (Kataoka, Yusuke)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・助教

研究者番号：20725543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素発生機能の優れたロジウム二核錯体をU字型ジカルボン酸架橋配位子で分子内に連結したロジウム四核錯体の開発を実施した。このロジウム四核錯体は、2つのロジウム二核錯体の間の配位空間を活用することで、ホモリティック経路で水素発生を行うことが可能である。開発したロジウム四核錯体は、シクロメタレート型イリジウム錯体(光増感剤)と第3級アミン(還元犠牲剤)の共存下、従来のロジウム二核錯体触媒よりも優れた水素発生触媒として機能することが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、従来ではヘテロリティック経路で触媒反応(水素発生反応)が行われている金属錯体触媒でも適切な配位空間(触媒活性空間)を介して単一分子内に連結させることで、より低エネルギーなホモリティック経路での触媒反応を実施できる事を確認した。本研究で開発したロジウム四核錯体の前駆体錯体であるロジウム二核錯体は、水素発生反応以外にも様々な触媒反応で応用研究が実施されている。よって、それらの触媒反応にも本研究で開発したロジウム四核錯体を活用する事で、従来の触媒効率の壁を超えられる可能性がある。現在、我々の研究グループでは、本研究で開発したロジウム四核錯体を使用した酸化触媒反応実験に着手している。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have developed the tetrarhodium complexes, in which U-shaped dicarboxylate organic linkers connected two dirhodium units that show high efficient hydrogen evolution activities. Developed tetrarhodium complexes enable the use of coordination spaces within two dirhodium units as the hydrogen evolution site with the homolytic reaction process. In fact, developed tetrarhodium complexes function as the hydrogen evolution catalyst in the presence of cyclometalated iridium complex and tertiary amine, which are served as the photosensitized and sacrificial reducing agent, respectively.

研究分野：錯体化学

キーワード：水素生成 金属錯体

### 1. 研究開始当初の背景

金属錯体を使用した水の光還元反応は、次世代エネルギーとして期待される水素を生成する為の技術としてだけでなく、電荷移動、酸化還元反応などの基礎科学の観点からも重要な反応であると考えられている。現在、同反応における金属錯体(水素発生触媒)の分子設計指針は、既存の触媒活性効率の優れた単核金属錯体の「有機配位子の改良」や「置換基導入」などの改良を通じた「酸化還元電位と Proton-coupled electron transfer (PCET)機構の制御」が殆どである。これらの改良は、「金属錯体の基底状態や一電子還元状態に着目した分子構造設計」であり、反応で最も重要となる「遷移状態および反応中間体」に着目して分子設計を行った例は、極めて少ない状況にある。この背景に対し、研究代表者は、図1に示す様なパドルホイール型ロジウム二核錯体が、イリジウム錯体(光増感剤)の存在下において、既存のロジウム錯体の中では、極めて高効率な水素発生を行う事を明らかにし、更には、電気化学測定および DFT 計算から図2に示す「Heterolytic 経路」で水素発生反応が進行している事を明らかにしている。本結果は、近年の分子設計指針である「酸化還元電位・PCET 機構の制御」と同様に、これまで軽率に考えられていた「ヒドリド反応中間体形成後」の機構も水素発生に影響を与える事を示唆している。

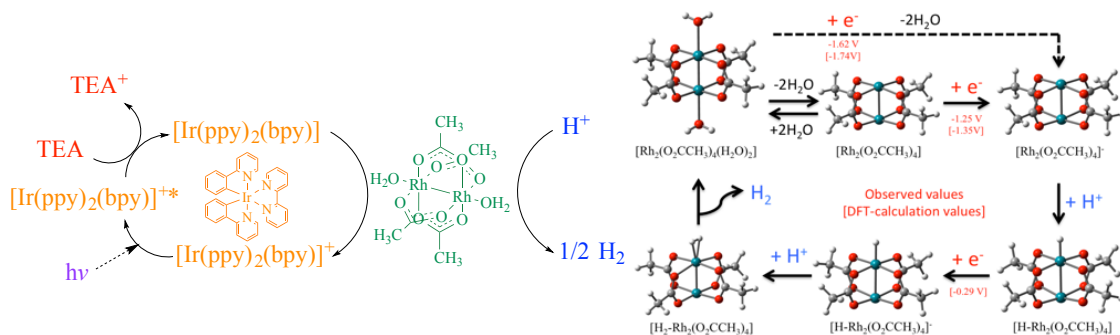


図1. ロジウム二核錯体触媒を含む人工光合成システム

図2. ロジウム二核錯体触媒の水素発生機構

### 2. 研究の目的

研究代表者が開発したロジウム二核錯体触媒の水素発生効率を更に高効率化する為には、[Rh-H]種形成後の機構に着目した分子設計指針を行う必要があると考えられる。その為、研究代表者は、[Rh-H]種形成後の「遷移状態・反応中間体構造」を制御する事を思考し、既存のロジウム多核錯体の水素発生反応機構において律速段階であった「[Rh-H]種形成後の Heterolytic 経路」を、より低エネルギーで水素発生が可能な「Homolytic 経路」を経由する様に、ロジウム四核錯体の分子構造を構築する事を考えた。

### 3. 研究の方法

ロジウム四核錯体を形成する為の配位子として、U字型のジカルボン酸配位子(UDL: 図3(a))と分子機械のように駆動できるフェロセンジカルボン酸(図3(b))を選択した。配位子交換反応の生じ易さを考慮して、U字型配位子で連結する際には酢酸ロジウム二核錯体を、フェロセンジカルボン酸で連結する際にはピバル酸ロジウム二核錯体を前駆体錯体として使用した。開発したロジウム四核錯体は、<sup>1</sup>H NMR, ESI-TOF-MS, 元素分析測定で同定した。光触媒反応は、全自動硝子製閉鎖循環装置(アルゴン雰囲気下)・500W Xe Lamp を使用して測定を実施した。

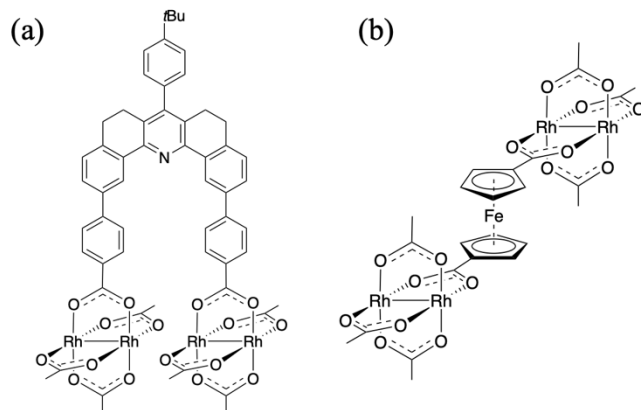


図3. 開発したロジウム四核錯体の分子構造

#### 4. 研究成果

##### (1) U字型配位子を使用したロジウム四核錯体の開発と光水素発生反応

U字型ジカルボン酸配位子は、図4のスキームに沿って合成を行った。具体的には、7-ブロモ-1-テトラロンと4-tert-ブチルベンズアルデヒドから**1**を合成し、さらに**1**と7-ブロモ-1-テトラロンを三フッ化ほう素ジエチルエーテル錯体を用いて反応させることでジブロモ中間体**2**を得た。**2**と4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)安息香酸を鈴木宮浦クロスカップリング反応によって反応させることで目的とするU字型ジカルボン酸配位子(U DL)を得た。ロジウム四核錯体[Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(UDL)](図5)は、酢酸ロジウム二核錯体と配位子**L**を2:1のモル比で反応させた後に、カラムクロマトグラフィーで分取することによって単離した。

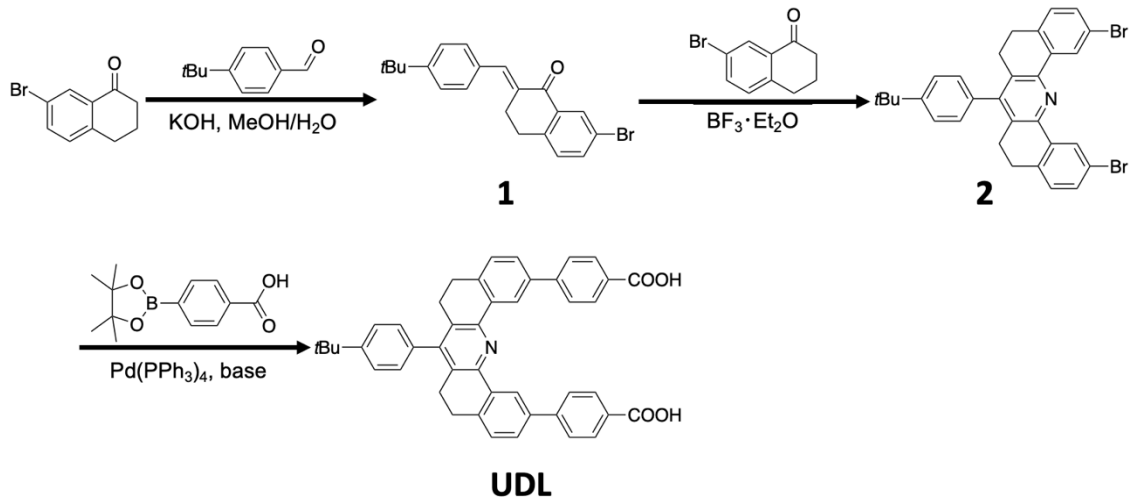


図4. U字型ジカルボン酸有機配位子(UDL)の合成スキーム

開発した[Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(UDL)]の水素発生触媒としての機能性を調査する為に、光増感剤(シクロメタレート型イリジウム錯体[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub>)と犠牲還元試薬(第3級アミン)を共存させた人工光合成システムを開発し水素発生量を調査した。同人工光合成システムは光照射に伴い、目視できる程に多量の水素を溶液中から発生した。光照射12時間目における[Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(UDL)]の水素発生量の触媒回転数(ターンオーバー数: TON)は12430に達しており、酢酸ロジウム二核錯体の水素発生量よりも優れた活性を示すことが確認できた。

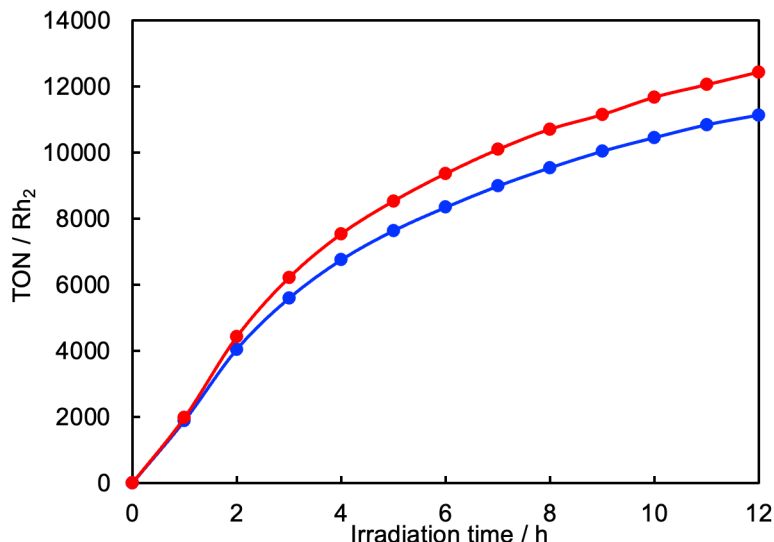


図5. 光水素発生反応の時間変化 (赤: [Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(UDL)], 青: [Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>])

##### (2) フェロセンジカルボン酸(FCDC)で連結したロジウム四核錯体の開発と光水素発生反応

フェロセンジカルボン酸(FCDC)とビバル酸ロジウム二核錯体[Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>4</sub>]を高温反応させ、反応粗生成物をカラムマログラフィーで分取することで目的とするロジウム四核錯体[Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>6</sub>(FCDC)]を収率11%で得た。同ロジウム四核錯体の光水素発生効率を、(1)を光増感剤([Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub>)・犠牲還元試薬の共存下で実施したところ、触媒回転数は1308と低い値となった。この触媒活性は、フェロセンカルボン酸(FC)が配位子したロジウム二核錯体

[Rh<sub>2</sub>(piv)<sub>3</sub>(FC)]の水素発生(TON: 1831)よりも低い結果となった。触媒活性が低下した原因は、piv配位子の電子供与性によりロジウム四核錯体の還元電位がロジウム二核錯体よりも負側にシフトしたことに由来すると考えられる。反応機構に関しては、密度汎関数計算と電気化学測定を併用して現在調査を行っている最中にある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yusuke Kataoka,* Yoshihiro Kohara, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto	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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Natsumi Yano,* Makoto Handa, Yusuke Kataoka*	4. 巻 400
2. 論文標題 Photophysical properties and Photosensitizing Abilities for Hydrogen Evolution Reactions of Robust Cyclometalated Iridium(III) Complexes with 5,5'-bis(trifluoromethyl)-2,2'-bipyridine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112716
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112716	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Inoue, Yin-Nan Yan, Katsunori Yamanishi, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto*	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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yusuke Kataoka,* Nanako Imasaki, Kazuki Arakawa, Natsumi Yano, Hiroshi Sakiyama, Tamotsu Sugimori, Minoru Mitsumi, Makoto Handa	4. 巻 48
2. 論文標題 Paddlewheel-type Diruthenium(III, III) Tetrakis(2-aminopyridinate) Complexes with NIR Absorption Features: Combined Experimental and Theoretical Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12421-12429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02271F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Kataoka,* Natsumi Yano, Yoshihiro Kohara, Takeshi Tsuji, Satoshi Inoue, Tatsuya Kawamoto	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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun Yasuda, Keisuke Inoue, Koichi Mizuno, Shiho Arai, Koushi Uehara, Asumi Kikuchi, Yin-Nan Yan, Katsunori Yamanishi, Yusuke Kataoka, Mai Kato, Akio Kawai, Tatsuya Kawamoto*	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 15729-15725
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuki Arakawa, Natsumi Yano, Nanako Imasaki, Yoshihiro Kohara, Daiki Yatsushiro, Daiki Atarashi, Makoto Handa, Yusuke Kataoka*	4. 巻 10
2. 論文標題 Coordination-induced Self-Assembly of a Heteroleptic Paddlewheel-type Dirhodium Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 85
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10020085	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20件(うち招待講演 4件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 小原 吉浩, 矢野 なつみ, 片岡 祐介
2. 発表標題 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伴ったベイポクロミズムの発現
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今崎 那奈子, 矢野 なつみ, 片岡 祐介
2. 発表標題 近赤外吸収特性を示すアミノピリジン架橋パドルホイール型二核金属錯体の開発
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片岡祐介
2. 発表標題 パドルホイール型金属二核錯体のボトムアップ化による超分子金属錯体の開発
3. 学会等名 2019年先端錯体工学研究会ミニシンポジウムat島根大学(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片岡祐介
2. 発表標題 ロジウム多核錯体を基盤とした人工光合成システムの開発
3. 学会等名 第12回中国四国地区錯体化学研究会・錯体化学若手の会 中国四国支部第4回勉強会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片岡祐介
2. 発表標題 多核金属錯体を含む人工光合成システムによる水素製造
3. 学会等名 島根大学開学70周年記念事業高大連携課題研究発表会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Kataoka
2. 発表標題 Potential hydrogen evolution ability and reaction mechanism of paddlewheel-type dirhodium complexes
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Natsumi Yano, Yusuke Kataoka
2. 発表標題 Photochemical hydrogen evolution from aqueous solution using homogeneous artificial photosynthetic system with cyclometalated iridium complexes coordinated with 5,5'-trifluoromethyl-2,2'-bipyridine
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Arakawa, Natsumi Yano, Yusuke Kataoka
2. 発表標題 Photochemical hydrogen evolution from water catalyzed by dimer-of-dimers-type tetrarhodium complexes
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8) (国際学会)
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 今崎那奈子, 片岡祐介, 矢野なつみ, 崎山博史, 杉森保, 満身稔, 半田真
2. 発表標題 アミノピリジン架橋パドルホイール型ルテニウム(III)二核錯体の合成
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 今崎那奈子, 片岡祐介, 矢野なつみ, 崎山博史, 杉森保, 満身稔, 半田真
2. 発表標題 アミノピリジン架橋パドルホイール型ルテニウム( )錯体の電子状態と近赤外吸収特性
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒川和樹, 矢野なつみ, 野澤俊介, 川本達也, 片岡祐介
2. 発表標題 パドルホイール型ロジウム二核錯体の次元横断相転移によるクロミズム特性の発現
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢野なつみ, 片岡祐介
2. 発表標題 電子吸引基を有するシクロメタレート型イリジウム錯体を用いた水の光還元反応
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒川和樹, 矢野なつみ, 野澤俊介, 川本達也, 片岡祐介
2. 発表標題 パドルホイール型ロジウム二核錯体の次元横断相転移によるクロミズム特性の発現
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野翔太, 矢野なつみ, 片岡祐介
2. 発表標題 ロジウム二核サイトを有するポリオキソメタレート合成と光水素発生反応
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口光輝, 矢野なつみ, 片岡祐介
2. 発表標題 ペンスアミジン配位子を有するパラジウム二核錯体の合成と発光特性
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小原吉浩, 荒川和樹, 矢野なつみ, 片岡祐介
2. 発表標題 テトラキス(1-ピレンカルボン酸)ロジウム二核錯体を基盤とした超分子錯体の開発
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今崎那奈子, 矢野なつみ, 崎山博史, 満身稔, 半田真, 片岡祐介
2. 発表標題 近赤外吸収特性を有するアミノピリジン架橋ルテニウム(III)二核錯体の置換基効果
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Natsumi Yano, Yusuke Kataoka
2. 発表標題 Cyclometalated Iridium Complexes Coordinared With 5,5'-Trifluoromethyl-2,2'-bipyridine as the Robust Photosensitizers for Photochemical Hydrogen Evolution
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference/International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ISF-3/ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Kataoka, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto
2. 発表標題 Photochemical and Electrochemcial Hydrogen Evolution Catalyzed by Dirhodium Complexes wih Various Bridging Carboxylate ligands
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference/International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ISF-3/ICARP2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------