

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：13101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05990・19K21136

研究課題名(和文)異種金属イオン間での分子内O-O結合形成機構に立脚した新規酸素発生錯体触媒の創製

研究課題名(英文)Development of efficient heterodinuclear water oxidation catalysts based on intramolecular O-O bond formation between different metal ions

研究代表者

坪ノ内 優太(Tsubonouchi, Yuta)

新潟大学・自然科学系・特任助教

研究者番号：90823972

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):分子内O-Oカップリング機構に立脚した高活性な酸素発生錯体触媒群の開発を目指して研究を進めた。ポリピリジル型架橋配位子を有する新規ルテニウム二核錯体を炭素電極表面に固定化することで低過電圧駆動の分子性酸素発生アノードを作製した。さらに、天然の光合成の酸素発生中心の構造に着想を得た新規異種金属二核錯体の合成に成功し、その特異な物性と反応性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では高活性な分子性水の酸化アノードの開発に成功した。これは人工光合成研究の進展に貢献する重要な成果である。また、異種金属二核錯体の合成とその特性評価は、生体の異種金属酵素の反応を解き明かす上で、有用な示唆を与えると期待される。

研究成果の概要(英文):This study focuses on the development of efficient water oxidation catalysts based on intramolecular O-O bond formation. We newly synthesized a dinuclear ruthenium complex having an organic bridging ligand and immobilized it on a carbon electrode using hydrophobic interactions. The molecular anode shows a remarkable activity and low overpotential for water oxidation. Furthermore, we successfully prepared and characterized a new series of heterodinuclear complexes inspired by the oxygen-evolving complex of photosystem II.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 水の酸化反応 二核錯体 異種金属錯体 反応機構解析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

人工光合成系の構築には高活性な酸素発生触媒が必要不可欠である。金属錯体は多種中心金属と多様な配位子設計により、触媒活性サイトの幾何構造や電子状態を比較的容易に制御できるため、酸素発生触媒として盛んに研究されている。以下に、効果的な酸素発生錯体触媒の開発に関する学術的な「問い」を示す。

酸素発生反応の鍵プロセスである O-O 結合形成反応は、i) 高原子価金属オキソ種 (M=O) への溶媒水分子の求核攻撃機構と ii) M=O 種間のカップリング機構に大別される。i)の求核攻撃機構では、高酸化状態の生成電位を低減させるために、金属の電子密度を高めると、水分子の求核攻撃が抑制されるため、触媒活性を維持したまま酸素発生過電圧を低減するのは原理的に困難である。これに対して、ii)のカップリング機構では、中心金属の電子密度を高めても、触媒活性を維持したまま、過電圧を低減させることが可能であると考えられる。しかし、カップリング機構に立脚した分子触媒の報告例は少なく、その開発指針は世界的に見出されていない。

植物の光合成における酸素発生中心 (OEC) は、Mn と Ca の二種金属イオンから構成され、それぞれの金属イオンが重要な役割を果たしていると推定されているが、その詳細は憶測の域を出ない。一方、Co や Fe の異種金属イオンからなる複合金属酸化物が高い酸素発生触媒能を示すことが報告されているが、異種金属イオンによる触媒能の向上の機構は明らかにされていない。このように、水からの酸素発生反応では、異種金属イオンが重要な役割を果たしていると推定されるが、役割および機構は明らかにされていない。

## 2. 研究の目的

申請者らのグループが開発した平面四座架橋配位子 (**dpan** : 5-phenyl-2,8-di(2-pyridyl)-1,9,10-anthridine) を用いて新規な同種金属二核錯体を合成し、分子内 O-O カップリング機構に立脚した、高活性な酸素発生錯体触媒システムを開発する。

**dpan** 配位子を用いて異種金属二核錯体群を合成し、その触媒活性を評価する。触媒活性および O-O 結合形成機構に及ぼす異種中心金属イオンの効果を解析する。

## 3. 研究の方法

**dpan** 配位子を有する新規ルテニウム (Ru) 二核錯体を合成した。合成錯体の電気化学的な酸素発生触媒機能を実験的および計算化学的手法を用いて調査した。

**dpan** 配位子を用いて異種金属二核錯体の合成および同定を行った。

## 4. 研究成果

### Ru 二核錯体修飾炭素電極による酸素発生反応

**dpan** 配位子と長鎖アルキル基を導入したターピリジン補助配位子を有する新規 Ru 二核錯体を合成し、アルキル鎖と炭素電極間の疎水性相互作用を用いた錯体修飾アノードを作製した。

本分子性酸素発生アノードはリン酸緩衝液 (pH = 7.0) 中において 280 mV という極めて小さい過電圧で反応を促進することが可能であり、定電位電解実験 (1.4 V vs. Ag/AgCl) では、30 時間にわたって安定なアノード電流 ( $0.78 \text{ mA cm}^{-2}$ ) が観測された。電解一時間での発生酸素量は  $6.62 \text{ } \mu\text{mol}$  に達し、ファラデー効率は 90.7 %、触媒回転数は 110 と見積もられた。以上の結果から、Ru 二核錯体がカーボン電極上で効果的に酸素発生反応を促進していることが明らかとなった。

各種電気化学的手法によって Ru 二核錯体の電極上における酸素発生触媒機構を解析した。その結果、ジオキソ種 ( $\text{Ru}=\text{O} \text{ O}=\text{Ru}$ ) が鍵中間体となり、分子内カップリング機構によって O-O 結合を形成し、そこから酸素分子を遊離することが見出された。また、DFT 計算からも本触媒反応機構を支持する結果を得ることに成功している。

### 新規異種金属二核錯体の合成と特性評価

**dpan** を有する Ru 単核錯体と Ir, Fe, Co および Mn などの金属 (M) 単核ターピリジン錯体を反応させることによって、新規 Ru-M 異種金属二核錯体の合成を試みた。その結果、Ir ターピリジン錯体を用いた場合に、Ru-Ir 異種金属二核錯体を収率 17% で合成することに成功した。単結晶 X 線構造解析により本錯体はクロロ架橋構造を有していることが明らかになった。一つの錯体に四つの対アニオンが隣接していることから、本錯体の総電荷は +4 であることが示された。NMR と ESI-MS の結果と併せて Ru と Ir の酸化数はそれぞれ II, III であると推定した。現在、本錯体の酸素発生触媒機能の評価を進めている。

## 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 0件）

1. 著者名 Tsubonouchi Yuta, Eo Tatsuya, Honta Junichiro, Sato Taisei, Mohamed Eman A., Zahran Zaki N., Saito Kenji, Yui Tatsuto, Yagi Masayuki	4. 巻 in press
2. 論文標題 Molecular aspects, electrochemical properties and water oxidation catalysis on a nanoporous TiO <sub>2</sub> electrode anchoring a mononuclear ruthenium(II) aquo complex	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 112696 ~ 112696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112696">https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112696</a>	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 Tsubonouchi Yuta, Honta Junichiro, Sato Taisei, Mohamed Eman A., Zahran Zaki N., Saito Kenji, Yui Tatsuto, Yagi Masayuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Multi-potential-step chronocoulometry for electrocatalytic water oxidation by a mononuclear ruthenium aquo complex immobilized on a mesoporous ITO electrode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1416 ~ 1423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1039/C9DT04442F">https://doi.org/10.1039/C9DT04442F</a>	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 Mohamed Eman A., Zahran Zaki N., Tsubonouchi Yuta, Saito Kenji, Yui Tatsuto, Yagi Masayuki	4. 巻 3
2. 論文標題 Highly Efficient and Selective Electrocatalytic CO <sub>2</sub> -to-CO Conversion by a Non-heme Iron Complex with an In-Plane N <sub>4</sub> Ligand in Heterogeneous Aqueous Media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4114 ~ 4120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02548">https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02548</a>	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 Watabe Shunsuke, Tanahashi Yuki, Hirahara Masanari, Yamazaki Hiroshiro, Takahashi Kosuke, Mohamed Eman A., Tsubonouchi Yuta, Zahran Zaki N., Saito Kenji, Yui Tatsuto, Yagi Masayuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Critical Hammett Electron-Donating Ability of Substituent Groups for Efficient Water Oxidation Catalysis by Mononuclear Ruthenium Aquo Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12716 ~ 12723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01623">https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01623</a>	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 Chandra Debraj, Li Dong, Sato Tetsuya, Tanahashi Yuki, Togashi Takanari, Ishizaki Manabu, Kurihara Masato, Mohamed Eman A., Tsubonouchi Yuta, Zahran Zaki N., Saito Kenji, Yui Tatsuto, Yagi Masayuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Characterization and Mechanism of Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation on an in Situ N2-Intercalated WO3 Nanorod Photoanode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 17896 ~ 17906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04467">https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04467</a>	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 Parent Alexander Rene, Nakazono Takashi, Tsubonouchi Yuta, Taira Natsuki, Sakai Ken	4. 巻 74
2. 論文標題 Mechanisms of water oxidation using ruthenium, cobalt, copper, and iron molecular catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advances in Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 197 ~ 240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.04.001">https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.04.001</a>	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 Zaki N. Zahran, Yuta Tsubonouchi, Eman A. Mohamed, Masayuki Yagi	4. 巻 12
2. 論文標題 Recent Advances in the Development of Molecular Catalyst Based Anodes for Water Oxidation toward Artificial Photosynthesis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 1775 ~ 1793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201802795	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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yuta Tsubonouchi, Masayuki Yagi
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Multinuclear Complexes as Active Water Oxidation Catalysts
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坪ノ内優太、園川大樹、齊藤健二、由井樹人、畑中翼、船橋靖博、野崎浩一、八木政行
2. 発表標題 Physicochemical properties and thermal isomerization reaction of homoleptic mononuclear ruthenium complexes with asymmetric ligands
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園川大樹、坪ノ内優太、齊藤健二、由井樹人、八木政行
2. 発表標題 Electrochemical water oxidation catalysis by a dinuclear ruthenium complex having a carboxylate-anthyridine ligand
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋大生、坪ノ内優太、齊藤健二、由井樹人、八木政行
2. 発表標題 Synthesis and catalytic water oxidation activities of base metal complexes with conjugated macrocyclic ligands
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Tsubonouchi, T. Hayasaka, Y. Wakai, E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, K. Saito, Y. Tatsuto, M. Yagi
2. 発表標題 Immobilization of a molecular ruthenium catalyst on carbon electrodes for efficient and stable electrochemical water oxidation
3. 学会等名 International conference on artificial photosynthesis 2019 (ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Tsubonouchi, T. Hayasaka, Y. Wakai, E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, K. Saito, Y. Tatsuto, M. Yagi
2. 発表標題 Remarkably stable electrocatalysis for water oxidation by a dinuclear ruthenium complex immobilized on carbon electrodes
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Yuki Tanahashi, Shunsuke Watabe, Eman A. Mohamed, Yuta Tsubonouchi, Zaki N. Zahran, Masanari Hirahara, Masayuki Yagi	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Nova Science Publishers, Inc	5. 総ページ数 30
3. 書名 Photoisomerization: Causes, Behavior and Effects (Photoisomerization of polypyridyl ruthenium(II) aquo complexes)	

1. 著者名 坪ノ内優太、江尾達矢、八木政行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エネルギー・資源学会	5. 総ページ数 7
3. 書名 「酸化イリジウムのナノ構造制御による酸素発生アノード触媒の開発」 エネルギー・資源 5月号	

1. 著者名 Tsubonouchi Yuta, Tanahashi Yuki, Hirahara Masanari, Mohamed Eman A., Zahran Zaki N., Yagi Masayuki	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Nova Science Publishers, Inc.	5. 総ページ数 33
3. 書名 "Catalytic aspects and mechanisms of water oxidation by mononuclear ruthenium(II) aquo complexes", chapter contribution to a book entitled "An introduction to water oxidation"	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----