

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20550058

研究課題名(和文) 水からの可視光誘起酸素発生能を有する分子素子の設計と開発

研究課題名(英文) Design and development of a molecule capable of evolving O₂ from water by visible light.

研究代表者

八木 政行 (MASAYUKI YAGI)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：00282971

研究成果の概要(和文): 人工光合成を創生するために、高活性かつ安定な水の酸化触媒を開発するとともに、水からの可視光誘起酸素発生が可能な二核ルテニウム錯体の合成を目指して、研究を行った。エチルエーテルリンカー配位子を合成して、トリス(2,2'-ピリジン)ルテニウム(II)錯体と 2,2':6',2''-ターピリジン(2,2',6',2''-terpyridine)を有するルテニウム(II)アコ錯体をそれぞれ両端に持つ新規二核ルテニウム錯体を合成した。

研究成果の概要(英文): Effective catalysts for water oxidation was developed based on mononuclear ruthenium(II) complexes. Dinuclear ruthenium(II) complexes capable of evolving O₂ from water by visible light to create an artificial photosynthetic system.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子錯体

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題が大きな社会問題となっている今日ではクリーンで安全なエネルギー源の開発が望まれている。自然界の光合成が太陽光をエネルギー源、水を電子源として高エネルギー物質を産生するクリーンなエネルギー供給システムであることに着目した。光合成からエネルギー変換の仕組みを学び、将来のエネルギー供給源として水と太陽光から水素エネルギーを生成する人工光合成の創生を目指す。人工光合成の創生には、水の酸化反応を効果的に進行させる触媒が必要である。しかし、このような触媒の報告例がきわめて少ないのが人工光合成の

研究の足かせとなっており、有効な水の酸化触媒の開発が重要である。本研究では、人工光合成の創生を目指して、有効な水の酸化触媒を開発するとともに、水からの可視光誘起酸素発生が可能な分子素子を開発する。

2. 研究の目的

- (1) 錯体 1 誘導体による水の酸化触媒機構および重要因子を明らかにすることにより触媒開発ガイドラインを提供するとともに、最高の水の酸化活性および安定性を示す分子触媒を合成する。
- (2) 合成した分子触媒を利用して、図 1 に示すような、水からの可視光誘起酸素発生

能を有する分子素子を合成する。

3. 研究の方法

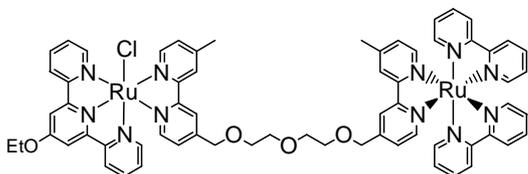
平面三座配位子 (terpy)、二座配位子 (bpy) および水配位子からなる錯体の基本構造に着目して、水の酸化触媒能を有する新規な単核ルテニウム錯体を合成する。水の酸化における触媒機構および重要因子を明らかにすることにより触媒開発ガイドラインを提供し、これに基づいて最高の活性を示す分子触媒を設計・合成することによりガイドラインを実証する。合成した新規分子触媒と光増感作用を有する機能分子とを化学的に連結させる方法論を用いて、水からの可視光誘起酸素発生能を有する分子素子を合成する。

4. 研究成果

< 4.1 高活性な水の酸化触媒であるルテニウムアコ錯体を用いた水の光酸化機能分子の合成と光誘起電子移動特性 >

【緒言】 エネルギー・環境問題が大きな社会問題となっている今日ではクリーンで安全なエネルギー源の開発が望まれている。水と太陽光から水素エネルギーを生成する人工光合成はクリーンな次世代エネルギー供給システムとして期待されている。人工光合成の創生には、高活性水の酸化触媒の開発に加え、触媒と光励起系を融合して効果的に水の光酸化を達成することが重要である。

当研究室では 2,2':6',2"-terpyridine (tpy) 配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体による水の酸化触媒反応を研究し、tpy 配位子の 4'位にエトキシ基を導入したときルテニウムアコ錯体の水の酸化触媒活性が著しく増大することを見出した。本卒業研究では、水の光酸化能を有する機能分子の開発を目指して、高活性なルテニウムアコ錯体と光増感剤である [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) をリンカー配位子で化学的に連結した新規な水の光酸化機能分子 (Fig.1 参照) の合成に挑戦した。



5

Fig. 1 Structure of a target dinuclear ruthenium complex.

【実験】 Diethylengrycol (2) と 4-Bromomethyl-4'-methyl-2,2'-bipyridine (1) を NaH を含む脱水 THF 溶液中で 24 時間還流することで、新規リンカー配位子(3)を収

率 17.3% で合成した。3 と [Ru(bpy)₂Cl₂] を水-EtOH 混合溶液中でマイクロウェーブ照射を 3 時間還流して、リンカー配位子担持単核ルテニウム錯体 (4) を合成した。4 と Ru(EtOtpy)Cl₃ を過剰の NEt₃ を含む EtOH 中で 4 時間還流して目的の二核ルテニウム錯体 (5) を合成した。HPLC を用いて錯体を精製し、ESI-MS、UV-vis 吸収スペクトルおよび ¹H NMR を用いて錯体を同定した。

【結果・考察】

合成した機能分子の ESI-MS 測定では、m/z = 432.77 のメインピークが検出された。このピークは 5³⁺ の mass に対応し、同位体分布に基づいたシュミレーションスペクトルと一致したことより、5 が合成されたことが示された。MeOH 中での 5 の UV-可視吸収スペクトルは、λ_{max} = 458 nm に極大吸収を示した。この吸収スペクトルは、対応する単核錯体 [Ru(EtOtpy)(bpy)Cl]⁺ および [Ru(bpy)₃]²⁺ のそれぞれの吸収スペクトルの和とよく一致

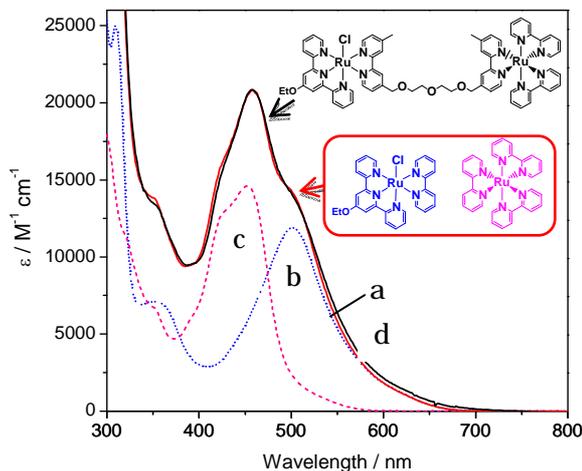


Fig. 2 UV-visible adsorption spectra of dinuclear ruthenium complex 5 (a), [Ru(EtOtpy)(bpy)Cl]⁺ (b), and [Ru(bpy)₃]²⁺ (c). The spectrum (d) was simulated by (b)+(c).

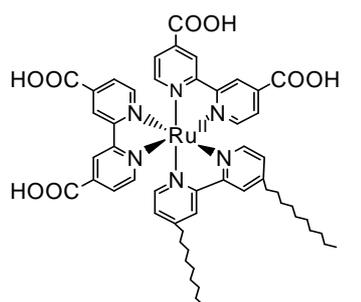
した。(Fig. 2)

< 4.2 ルテニウム錯体色素を用いた水系光アノードの合成と光電流特性 >

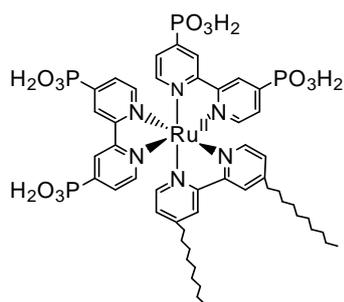
【緒言】 エネルギー・環境問題を背景として、クリーンなエネルギー変換システムとして色素増感太陽電池が大きな関心を集めている。色素増感太陽電池では、色素吸着金属酸化化物 n 型半導体 - 電解質界面で、色素の可視光励起状態から金属酸化物の伝導帯への高速電子注入が進行し、高効率電荷分離が達成されることが知られている。一方、[Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) の光励起状態は熱力学的に水の酸化が可能であることが知られている。本研究では、色素吸着

金属酸化物 n 型半導体 - 電解質界面での高効率電荷分離を利用して、水の光酸化能を有する水系アノードの創製を目指す。カルボキシル基またはリン酸基を有する [Ru(bpy)₃]²⁺ 誘導体 **1** または **2** (Fig. 3 参照) を合成し、これらをナノポーラス金属酸化物半導体電極表面に導入して、光電流特性を研究した。

【実験】塩化ルテニウムと 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (dcbpy) を DMF 中で 8 時間加熱することで Ru(dcbpy)₂Cl₂ を合成した。Ru(dcbpy)₂Cl₂ と 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine (dnbpy) をメタノール中で 8 時間加熱することで **6** を得た。**7** は tetraethyl-2,2'-bipyridine-4,4'-bisphosphonate を用いて、**6** と同様に合成した。**6** または **7** のメタノール溶液に TiO₂ 膜被覆 ITO 電極を一晩浸漬し、飽和吸着させることによって [Ru(bpy)₃]²⁺ 誘導体吸着 TiO₂ 電極 (ITO / TiO₂ / **6** or **7** 電極) を作製した。この電極を作用極、SCE を参照電極、白金線を対極とし光電気化学測定を行った。光源には紫外カットフィルター付ハロゲンランプを使用した。



[Ru(dcbpy)₂dnbpy]²⁺ (**6**)



[Ru(PO₃H₂bpy)₂dnbpy]²⁺ (**7**)

Fig. 3 Structures of Ru dyes

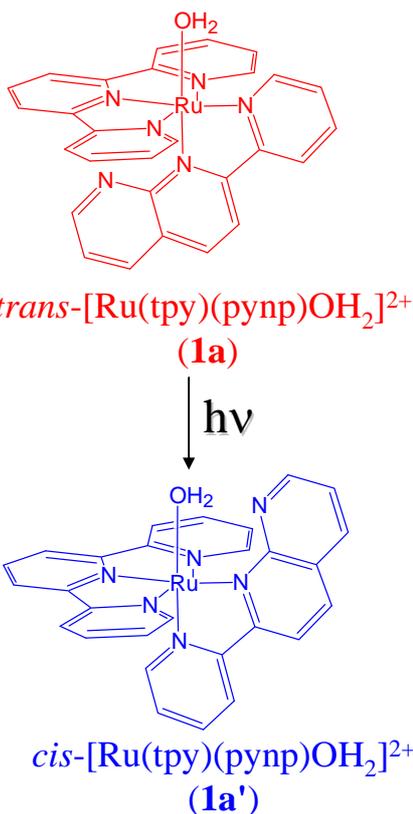
【結果と考察】 0.2 M エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を含む

0.1 M KNO₃ 水溶液 Fig. 4 Reaction scheme of **1a**

中で測定した ITO / TiO₂ / **1** の CV では、光照射時に -0.4 V vs SCE 付近から光アノード電流が立ち上がり、0.0 V における光電流密度は 1.0 mA cm⁻² に達した。0.0 V における光電流値は EDTA 濃度に対しほぼ直線的に増加し、EDTA の濃度が 0.1 M で頭打ちした。0.1 M 以上では EDTA の酸化が十分速くなるため光電流の増加が頭打ちしたと考えられる。

< 4 . 3 2-(2-ピリジル)-ナフチリジンおよびキノリン配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体の光異性化機構 >

【緒言】ポリピリジル配位子を有するルテニウム(II)錯体は可視光域に金属-配位子間電荷移動(MLCT)吸収を有する。MLCT 光励起状態からの発光特性および光解離反応は広く研究されているが、光異性化の研究例は比較的少ない。本研究では 2-(2-pyridyl)-1,8-naphthyridine (pynp) 配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体 *trans*-[Ru(tpy)(pynp)OH₂]²⁺ (**1a**) (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) が水溶液中で可視光照射により *cis* 型に光異性化することを見出した。光異性化反応における配位子の影響を明らかにするために、2-(2-pyridyl)quinoline (pyqu) 配位子を有する類似錯体 [Ru(tpy)(pyqu)OH₂]²⁺ を合成し、この異性化反応を研究した。pynp 錯体ならびに pyqu 錯体の光異性化反応を比較して、光異性化機構ならびに重要因子を考察した。



【実験】合成した錯体は、紫外 - 可視吸収、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR スペクトル測定およびX線構造解析により同定された。光異性化反応では、紫外カットフィルター (L-42) を備えたハロゲンランプを用いて可視光照射を行い、 1H -NMR スペクトル変化を追跡した。

【結果と考察】暗所下における D_2O 中での 1a の 1H -NMR スペクトルでは、pynp 配位子の 9H のプロトンに帰属されるピークが 9.5 ppm 観察された。1a の水溶液に可視光を照射したとき、9.5 ppm のピークは減少し、新たに 8.8 ppm にピークが現れた。25 分の可視光照射で 9.5 ppm のピークは完全に消滅した。十分に光照射した溶液から生成種を単離し、その X 線構造解析の結果より $cis-[Ru(tpy)(pynp)OH_2]^{2+}$ (1'a) が生成することが分かった。これらの結果より、水中で可視光照射により 1a から 1'a への光異性化が進行することが示された (Fig.1)。一方、pyqu 錯体の場合は、可視光照射により光異性化は進行したが、反応種と生成種間の平衡が存在することが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Yagi, S. Tajima, M. Komi, H. Yamazaki, Highly active and tunable catalysts for O_2 evolution from water based on mononuclear ruthenium (II) monoquo complexes, *Dalton.trans.*, **2011**, 40 (15), 3802-3804

〔学会発表〕(計 4 件)

1) 上野達也, 釣谷龍彦, 高橋和久, 庄司章紀, 山崎啓智, 八木政行

「ルテニウム錯体を用いた水系光アノードの合成と光電流特性」

第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日 ~ 30 日 大阪国際交流センター (大阪)

2010 年 9 月 16 日

2) 山崎啓智, 袴田智也, 小見 学・八木政行

「2-(2-ピリジル)-ナフチリジンおよびキノリン配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体の光異性化機構」

第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日 ~ 30 日 大阪国際交流センター (大阪)

2010 年 9 月 16 日

3) 袴田智也, 小見 学, 山崎啓智, 八木政行

「 $[Ru(tpy)(pyqu)H_2O]^{2+}$ (tpy = 2,2',6',2''-ターピリジン, pyqu = 2-(2-ピリジル)キノリン)の合成と構造異性体の光制御」

第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日 ~ 30 日 大阪国際交流センター (大阪)

2010 年 9 月 16 日

4) 山崎啓智, 八木政行

「不均一系水の酸化触媒活性に及ぼす Mn-terpy 錯体種の共吸着効果」

第 59 回錯体化学討論会

2009 年 9 月 25 ~ 27 日

長崎大学 (長崎)

〔その他〕

ホームページ等:

<http://yagilab.eng.niigata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八木 政行 (YAGI MASAYUKI)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 00282971