

平成22年2月25日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 ~ 2009

課題番号：20750123

研究課題名 (和文) 高活性酸素発生触媒の開発

研究課題名 (英文) Development of Highly Active Catalyst for Oxygen Evolution

研究代表者 和田 亨 (WADA TOHRU)

(分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教)

研究者番号：30342637

研究成果の概要 (和文) : エネルギー環境問題の観点から大きな注目を集める水の四電子酸化反応を触媒する2核ルテニウム錯体を開発した。Ce(IV)酸化剤存在下、この二核ルテニウム錯体は水を酸化し酸素を高効率で発生した。反応過程を詳細に分析する事により2分子の水から酸素-酸素結合が形成されることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : There is much attention to water-oxidation catalyst from a view point of environmental and energy problems. In this project, dinuclear ruthenium complex was prepared as a water oxidation catalyst. The mechanism of O-O bond formation from two water molecules was elucidated by a spectroscopic analysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒

## 1. 研究開始当初の背景

水の四電子酸化反応は光合成の酸素発生過程であり、古くからのその反応機構に関する研究がなされてきた。近年になり、Photosystem II の X-線結晶構造解析が報告され、酸素発生中心が Mn, O, Ca からなるキューバン型クラスターであることが明らかとなった。その構造はこれまでに EXAFS 等の分光学的な研究から推測されていたものとは異なっており、更なる研究が必要である。酸素

発生中心の近傍には、マンガンクラスターの電子とプロトンの伝達に関わっていると考えられているチロシンがヒスチジンと水素結合して存在する。水の四電子酸化反応の熱力学の平衡電位が +0.82 V (pH 7, vs. NHE) であるのに対し、チロシンの酸化還元電位は +0.97 V と僅かに上回っているのみである。それにも関わらず酸素発生中心はほぼ量子収率 100% で、毎秒 1000 分子以上もの酸素を発生する。この高いエネルギー効率は人工的

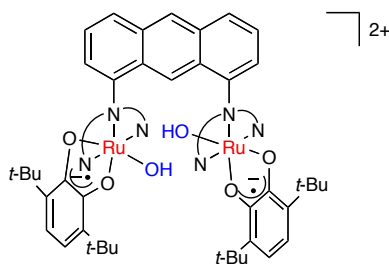
な触媒と比較すると驚異的である。

一方、近年の深刻な環境エネルギー問題から水素を基軸とした新たなエネルギーシステムの構築が期待されている。しかし水素の貯蓄移送時の安全性と共に水素の合成方法が問題となっている。現在では、水素は主に天然ガスの水蒸気分解や水の電気分解により合成されているおり、エネルギー問題の根本的な解決には至らない。それに対して、太陽光エネルギーを利用して水を水素と酸素へ完全分解する反応が高効率で達成されたならば、最もクリーンな製造法となる。そればかりではなく、水の完全分解は水素燃料電池の逆反応であるから、まさに太陽光を水素と酸素という化学エネルギーに固定化する反応であり、原理的には自然界が行っている光合成と同じである。現在 TiO<sub>2</sub> など固体金属酸化物を用いた水の完全分解に関する研究が盛んに行われているが、エネルギー変換効率の向上が懸案であり未だ研究途上にある。白金など固体触媒を用いると水素発生は熱力学の平衡電位 (0 V) と比較してあまりオーバーポテンシャルを必要としないが、酸素発生は大きな過電圧を必要とする。つまり光エネルギーを利用した水の完全分解の達成は高活性な酸素発生触媒の開発にかかっていると言っても過言ではない。高活性酸素発生錯体の開発は光合成における酸素発生の機構解明ばかりでなくエネルギー変換科学の観点からも極めて重要な課題である。

## 2. 研究の目的

水の完全分解にも応用できる酸素発生触媒に求められる条件は、1) 高エネルギー効率 (熱力学の平行電位付近で酸素を発生する) であること、2) 高電流効率 (副反応を伴わない) であること、3) 高 Turnover Frequency (TOF, 速い反応速度) であること、4) 高 Turnover Number (TON, 耐久性) であることが上げられる。

研究代表者らのグループでは二つのターピリジンをアントラセンで架橋したビス(ターピリジル)アントラセン (btpyan) を用いて二つのルテニウム-ヒドロキソ部位が向かい合う形で配置した二核錯体 [Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(3,5-t-Bu<sub>2</sub>sq)<sub>2</sub>(btpyan)] (SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (1) が水の四電子酸化反応を触媒すること報告している。錯体



錯体 1

1 は含水有機溶媒中では +1.2 V (vs. Ag/AgCl, NHE に換算すると 1 V) 以上で酸素を発生する (ターンオーバー 21 回)。錯体 1 を ITO (Indium Tin Oxide) 電極上に物理吸着させて +1.7 V で定電位電解すると、電流効率 95% で酸素を発生し触媒のターンオーバー数は最大で 33,500 回に達する。これまでにマンガン或はルテニウムを中心金属とする数種類の錯体が水の四電子酸化反応を触媒することが報告されているが、電流効率、反応速度、触媒の TON の点で他に報告されている酸素発生錯体を遙かに上回る。しかし、錯体 1 は水に対する溶解度が低いため水中での挙動が明らかでない。また物理吸着して作成した修飾電極では反応中にイオンの移動が阻害されるために、オーバーポテンシャルが必要であるなどの未解決問題が存在する。

そこで本申請課題では、錯体 1 の ITO 電極あるいは TiO<sub>2</sub> 上への化学修飾手法の開発することにより、酸素発生触媒の更なる高活性化 (高エネルギー効率、高電流効率、高速、高 TON) と光化学的な水の完全分解を目標とする。また反応機構を解明する事は、さらなる高活性な触媒を開発するうえで、極めて常用な知見を与える。そこで、本研究課題では高活性な水の酸化触媒の開発と共に、その反応機構を明らかにする事を目的とする。

## 3. 研究の方法

リン酸基を導入した二核化配位子 btpyan-CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> を合成する。二核化配位子 btpyan は 1,8-ビス (ホルミル) アントラセンとアセチルピリジンの縮合反応を経由した経路 (Kröhnke type synthesis) で合成されるが、アントラセンの 1,8-位に官能基を有する出発物質が限られるため、この経路では btpyan-CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> の合成は不可能である。そのため、リン酸基を導入したジクロロアントラセンとターピリジンのクロスカップリング反応による合成経路の開発を行った。錯体に Me<sub>3</sub>SiBr を作用させることにより、リン酸基からエチル基を脱保護し、ITO 電極上に二核錯体を修飾した。このようにして作成した修飾電極を作用電極として用い、水中における錯体のサイクリックボルタンメトリーを測定した。均一溶媒系での実験から得られた結果を参照しながら、錯体の水中での酸化還元電位および酸素発生速度の pH 依存性について検討を行った。

研究代表者が開発した新規な二核化配位子ビス (ターピリジル) アントラセンは、二つのターピリジンをアントラセンの 1,8-位で架橋した固い構造を有しているという特徴を持つ。この特徴は二つの金属を近傍に向かい合わせに固定するのに適している。そこでルテニウム-ピリジン部位二つをビス

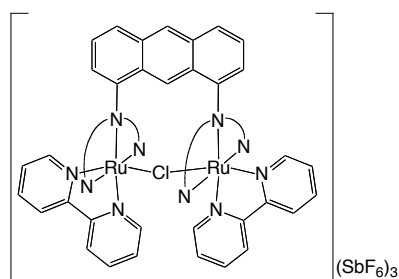
(ターピリジル) アントラセンで架橋した二核錯体を合成した。錯体の酸化還元挙動を、サイクリックボルタンメトリーおよび分光電気化学測定法を用いて検討した。酸化剤として Ce(IV)を用いて合成した二核ルテニウム錯体を触媒とした水の酸化反応を行い、最適な反応条件を決定した。さらに共鳴ラマンスペクトル法をもちいて水の酸化反応を追跡する事により、反応機構について検討した。

#### 4. 研究成果

二核化配位子 btpyan にリン酸基を導入した btpyan-CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Et の合成は、まず出発物質である 1,8-dichloroanthracene に Friedel-Crafts アシル化反応によりメチル基を導入した後、リン酸エステル化した。この化合物のクロライドをホウ酸化した後、ターピリジンと宮浦—鈴木クロスカップリング反応を行う事で、高収率で btpyan-CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Et を合成した。錯体 1 の合成と同様の手法を用いて [Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(3,6-*t*-Bu<sub>2</sub>sq)<sub>2</sub>(btpyan-CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>Et)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を合成する事に成功した。この錯体の均一溶液中での酸化還元挙動は錯体 1 とほぼ同様であり、酸素発生反応を触媒することが分かった。

ヒドロキソ配位子を同位体ラベルした [Ru<sub>2</sub>(<sup>18</sup>OH)<sub>2</sub>(3,6-*t*-Bu<sub>2</sub>sq)<sub>2</sub>(btpyan)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(<sup>18</sup>O-1) の合成にも成功した。塩基性条件下で錯体 1 および <sup>18</sup>O-1 の共鳴ラマンスペクトルを測定し、錯体の酸塩基平衡過程を明らかにした。

新規に合成したビピリジン有する二核ルテニウム錯体 2 が、電気化学的あるいは化



錯体 2

学的に水を酸化し、酸素発生することを明らかにした。酸化剤として Ce(IV)を用いると酸素発生反応における触媒のターンオーバーは 400 回であった。Ce(IV)と二核ルテニウム錯体の反応を共鳴ラマンスペクトルで追跡したところ、Ru-O-O-Ru 結合が生成している事が分かった。これは 2 分子の水から酸素-酸素結合が形成される過程を明らかにした最初の結果である。本研究の成果は、今後のより高活性な酸素発生触媒を設計する指針を決めるうえで、重要な知見を与えるもので

ある。

#### 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 2 件)

1. Tsai, M.-K.; Rochford, J.; Polyansky, D. E.; Wada, T.; Tanaka, K.; Fujita, E.; Muckerman, J. T. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4372-4383. Characterization of Redox States of Ru(OH<sub>2</sub>)(Q)(tpy)<sup>2+</sup> (Q = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone, tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) and Related Species through Experimental and Theoretical Studies. (査読あり)
2. Muckerman, J. T.; Polyansky, D; Wada, T.; Tanaka, K.; Fujita, E. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1787-1802. Water Oxidation by a Ruthenium Complex with Non-Innocent Quinone Ligands: Possible Formation of an O-O Bond at a Low Oxidation State of the Metal. (査読あり)

[学会発表] (計 5 件)

1. 和田 亨・田中 晃二、Mechanism of Water Oxidation Catalyzed by Dinuclear Ruthenium Complex、日本化学会第 90 春季年会、近畿大学 (大阪府)、2010年 3 月 28 日
2. 和田 亨・田中 晃二、Water Oxidation Catalyzed by Bis(ruthenium-bipyridine) Complexes Bridged by bis(terpyridyl)anthracene, The 2nd Asia Conference on Coordination Chemistry (ACCC), 南京 (中華人民共和国) 2009 年 11 月 1 日
3. 和田 亨・田中 晃二、ビス (ターピリジル) アントラセンで架橋したビス (ルテニウム-ビピリジン) 錯体による水の酸化反応、第 59 回錯体化学討論会、長崎大学 (長崎県)、2009年 9 月 26 日
4. 和田 亨・田中 晃二、配位子の酸化還元を利用した二核ルテニウム錯体触媒による水の酸化反応、第 41 回酸化反応討論会、九州大学 (福岡県)、2008年 11 月 27 日
5. 和田 亨・田中 晃二、酸素発生触媒能を有する二核ルテニウム錯体の酸化還元挙動、第 57 回錯体化学討論会、金沢大学 (石川県)、2008年 9 月 20 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 亨 (WADA TOHRU)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教

研究者番号：30342637

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：