

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：24405

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15303

研究課題名(和文) 金属二核錯体の金属と配位子による多彩な酸化還元を利用した水の可視光分解系の構築

研究課題名(英文) Visible light induced water splitting using dinuclear metal complexes with excellent redox properties

研究代表者

中蘭 孝志 (Nakazono, Takashi)

大阪公立大学・人工光合成研究センター・特任講師

研究者番号：40802880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ヘキサフィリン誘導体を配位子とする二核コバルト錯体を触媒として、酸素発生反応および水素発生反応の触媒活性評価と反応機構の解明を主な目的として行った。その結果、本触媒がこれらの反応に対して非常に高い触媒活性を示すことが明らかになった。さらに、二核鉄錯体の二酸化炭素還元反応の触媒活性も評価し、水存在下でも高い選択性で一酸化炭素を生成することを見出した。また、いずれの触媒反応においても、金属と配位子の酸化還元が重要な役割を果たしていることが明らかになり、それが金属DNCH錯体が高い触媒活性を示す要因の一つとなっていることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化還元活性なコバルトあるいは鉄の二核錯体が酸素発生(酸化反応)と水素発生、または二酸化炭素還元反応(還元反応)のいずれにも高い触媒活性を持つことを見出した。このように、酸化反応と還元反応の両方に高い触媒活性を示す錯体触媒は限られている。また、この優れた触媒としての性質は、広い共役系を持つ配位子と二つの金属による安定な酸化還元特性に起因することが明らかにされた。本研究は、金属と配位子の多彩な酸化還元を利用することで様々な反応に応用可能な触媒の開発が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A dinuclear cobalt complex with derivative of hexaphyrin exhibited high catalytic activity for oxygen evolution or hydrogen evolution. The catalytic activity of the dinuclear iron complex for the reduction of carbon dioxide was also evaluated. It was found that dinuclear iron complex produced carbon monoxide with high selectivity even in the presence of water. In both catalytic reactions, the redox of the ligand in addition to the metal was found to play a significant role.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 酸素発生 水素発生 二酸化炭素還元 分子触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水の可視光分解反応は、人工光合成の一つであり、光エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解する技術である。この反応は水素発生反応、酸素発生反応の二つの半反応から成り立っており、それぞれの反応に適した触媒が広く研究されている。その中で、コバルトポルフィリンやコバルトフタロシアニンなどは、どちらの反応も促進できる触媒として知られている。これらの触媒は配位子自身が

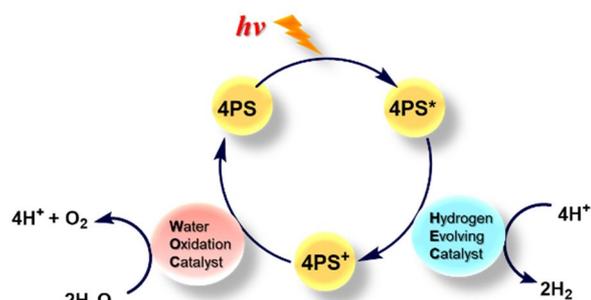


図 1. 水の完全分解系

酸化還元活性であり、中心のコバルトの酸化還元と配位子の酸化還元が触媒反応に大きく関わっている¹。本研究では、二重 N 混乱ヘキサフィリンを配位子としたコバルト二核錯体 (Co₂DNCH) (図 2) の触媒作用に着目した。二重 N-混乱ヘキサフィリンは環拡張ポルフィリンの一種であり、18 電子系のポルフィリンに対し、26 電子系の広い共役系を持ち、優れた酸化還元特性を有している²。その金属錯体は配位子の多段階の酸化還元に加え、2 個の金属の酸化還元反応も利用できるため、より高い触媒活性を示すと期待した。前回の若手研究 (18K14246) では Co₂DNCH の光酸素発生触媒反応に関して研究を行った。その際の Co₂DNCH の光酸素発生に対する触媒回転数は 655、触媒回転頻度は 1.9 s⁻¹ と、高い値を示した。また、Co₂DNCH のサイクリックボルタンメトリーを行うと、還元側に 4 つ、酸化側に 4 つの酸化還元波を示し、酸化反応のみならず、還元反応に対しても応用可能であることが示唆された。そこで、本研究では Co₂DNCH の酸素発生能に加え、水素発生触媒機能にも焦点を当てて研究を行った。さらに二核鉄錯体 Fe₂DNCH 錯体の触媒機能についても検討を行った。

2. 研究の目的

本研究では金属 DNCH 錯体の詳細な酸化還元挙動の解明、触媒機能の評価および触媒反応機構を解析することを目的に研究を行った。まず、Co₂DNCH の酸素発生における最適な反応条件の検討及び水素発生に関する触媒

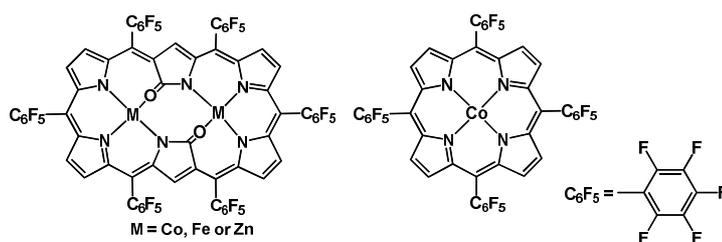


図 2. M₂DNCH (左) 及び CoPF₅ (右) の構造

活性を明らかにすることを目指した。さらに、鉄錯体 Fe₂DNCH の CO₂ 還元反応に対する触媒活性についても評価を行った。

3. 研究の方法

(1) はじめに、Co₂DNCH の酸素発生に関する実験に関して解説する。Co₂DNCH は水に溶解しないため、光酸素発生の実験は、pH 9 のホウ酸緩衝溶液と有機溶媒の混合溶液に光増感剤である [Ru(bpy)₃]²⁺、犠牲酸化試薬に S₂O₈²⁻ を溶解させ、可視光を照射することで行った。前回の若手研究では混合する有機溶媒にはアセトンを用いていたが、本研究では溶媒を重アセトンに変更した。さらに、酸素発生に対する溶液の pH 依存性についてもより詳細に検討を行った。

(2) 次に、 Co_2DNCH の水素発生触媒機能評価に関して解説する。この実験では、水溶液中での酸化還元挙動の検討が難しかったため、DMF にプロトン源となる酸を加え、サイクリックボルタメトリー (CV) を測定し、触媒回転頻度および反応過電圧の評価、触媒反応機構の解析を行った。また、比較には同じ置換基を有するコバルトポルフィリン錯体 CoPF_5 、異種金属錯体 CoZnDNCH を用いた。

(3) さらに Fe_2DNCH の光化学的二酸化炭素還元に関する検討は、アセトニトリル溶液に水をプロトン源として加え、犠牲還元試薬を用いて行った。発生したガスはガスクロマトグラフィーによって定量した。また分光電気化学測定によってその酸化還元挙動を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 光酸素発生の実験では混合する有機溶媒をアセトン (Dashed Line) から重アセトン (Solid Line) に変更した結果、酸素発生量が大きく向上した (図3)。この酸素発生量の変化の要因は、酸化剤による複反応を抑えることが出来たためである。この時、 Co_2DNCH の TON は 1200、TOF は 3.9s^{-1} であった。また、光反応量子収率の値は $= 0.3$ (2 光子で 1 分子の酸素が生成する反応であるため、最大値は 0.5) と高い値を示した。また、 Co_2DNCH は弱酸性条件でも触媒活性を示した。本研究により、 Co_2DNCH が既存の分子性酸素発生触媒と比較してトップクラスの触媒性能を有することを見出した³。

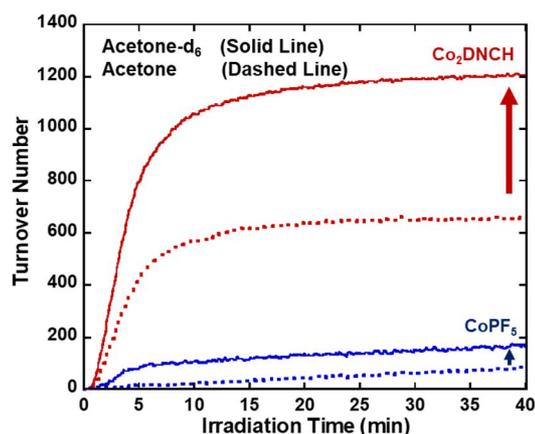


図3. Co_2DNCH (青) 及び CoPF_5 (赤) の光酸素発生の結果。

(2) Co_2DNCH は水素発生に関しても高い触媒活性を示した。 Co_2DNCH を含む DMF 溶液にプロトン源として Et_3NHCl を加えて CV を行った (図4)。すると、 Co_2DNCH の二電子還元より負側の -1.2 V vs. SCE から触媒電流が見られた。また、DFT 計算及び分光電気化学測定によって最初の二つの還元は二重 N-混乱ヘキサフィリンの還元による酸化還元波であると帰属された。また、この二電子還元が反応活性種であるヒドリド種の生成過程に大きく関わっていることが明らかになった⁴。さらに、大過剰の Et_3NHCl 存在下で、 Co_2DNCH の TOF は 22700 s^{-1} と求められた。さらに触媒反応過電圧は 0.54 V と計算された。この時、触媒活性を異種金属錯体 CoZnDNCH と比較すると、TOF に違いが見られ、 Co_2DNCH の方が大きく上回った。今後は中心金属の反応における役割に関してより詳細な検討を行っていく予定である。

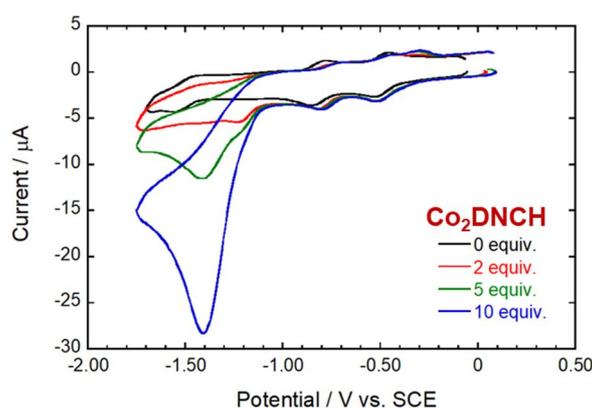


図4. DMF 中における Co_2DNCH の CV (プロトン源 = Et_3NHCl).

(3) Fe_2DNCH の光二酸化炭素還元反応では、プロトン源に水を用いたのにも関わらず、水素をほとんど生成せず、一酸化炭素を選択的に生成した⁵。その反応選択率は 99% であった。ギ酸

などの他の生成物は確認されなかった。さらに、分光化学測定によって、配位子の二電子還元過程が触媒反応に大きく関わっていることを明らかにした。

以上により、本研究では二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする金属錯体が酸素発生反応、水素発生反応または二酸化炭素還元反応など様々な触媒反応に対して高い触媒活性を示すことを見出した。さらに、その触媒反応に配位子の酸化還元が大きく関わっていることを明らかにすることに成功した。また、このほかにも水溶性コバルトフタロシアニンの光酸素発生触媒反応への応用も検討し、高い光反応量子収率 ($\Phi = 0.44$) で酸素を生成する光反応系の構築にも成功した⁶。

参考文献

1. A. R. Parent, T. Nakazono, Y. Tsubonouchi, N. Taira, K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.*, **2019**, *74*, 197-240.
2. I. Mayer, K. Nakamura, A. Srinivasan, H. Furuta, H. E. Toma, K. Araki, *J. Porphyr. Phthalocyanines.*, **2005**, *9*, 813-820.
3. T. Nakazono and T. Wada, *Inorg. Chem.*, **2020**, *60*, 1284-1288.
4. R. Takada, T. Nakazono, T. Nishimura, T. Shiga, M. Nihei, Y. Yamada, T. Wada, *Sustainable Energy Fuels*, **2023** (DOI:10.1039/D3SE00403A).
5. T. Nakazono, D. Sugawara, T. Ito, Y. Yamada, T. Wada, *Chem. Lett.*, **2023** (DOI: 10.1246/cl.230141).
6. T. Nakazono, N. Amino, R. Matsuda, D. Sugawara, T. Wada, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 7674-7677.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 1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 Arima Hiroaki, Wada Misato, Nakazono Takashi, Wada Tohru	4. 巻 60
2. 論文標題 Tuning Oxygen Reduction Catalysis of Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes by the Bridging Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9402 ~ 9415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00293	査読の有無 無
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 Nakazono Takashi, Wada Tohru	4. 巻 60
2. 論文標題 Photochemical Water Oxidation Using a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Cobalt Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1284 ~ 1288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02602	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 Takada Risa, Nakazono Takashi, Nishimura Taiyo, Shiga Takuya, Nihei Masayuki, Yamada Yusuke, Wada Tohru	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrochemical hydrogen evolution reaction catalysed by a dinuclear cobalt complex with doubly N-confused hexaphyrin	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy and Fuels	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SE00403A	査読の有無 無
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 Nakazono Takashi, Sugawara Daichi, Ito Takashi, Yamada Yusuke, Wada Tohru	4. 巻 -
2. 論文標題 Photochemical CO ₂ Reduction to CO Catalyzed by a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Iron Complex	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230141	査読の有無 無
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 Arima Hiroaki, Nakazono Takashi, Wada Tohru	4. 巻 95
2. 論文標題 Proton Relay Effects on Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes with OH Groups on Bipyridine Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1100 ~ 1110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220104	査読の有無 無
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 Nakazono Takashi, Amino Nagisa, Matsuda Risa, Sugawara Daichi, Wada Tohru	4. 巻 58
2. 論文標題 High quantum yield photochemical water oxidation using a water-soluble cobalt phthalocyanine as a homogenous catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7674 ~ 7677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01985J	査読の有無 無
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21件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 中園孝志, 網野渚沙, 松田 理沙, 菅原 大地, 和田 亨, 山田 裕介
2. 発表標題 水溶性コバルトフタロシアニンによる水からの酸素発生触媒反応
3. 学会等名 第 130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Tohru Wada, Yusuke Yamada
2. 発表標題 Mechanistic investigation of water oxidation reaction catalyzed by a dinuclear cobalt complex with doubly N-confused hexaphyrin
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daichi Sugawara, Takashi Nakazono, Tohru Wada
2. 発表標題 Effects of central metals on photochemical water oxidation activities of doubly N-confused hexaphyrin complexes
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原 大地, 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体による酸素発生反応とその反応機構
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本 和樹, 中園 孝志, 山田 裕介
2. 発表標題 コバルトクロリンをアノード触媒に用いた過酸化水素燃料電池の構築
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田 里咲, 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 二核コバルト二重N-混乱ヘキサフィリン錯体およびコバルトポルフィリン錯体による電気 化学的水素発生反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高田 里咲, 中園 孝志, 菅原 大地, 和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核コバルト錯体を触媒とした電気化学的水素発生反応
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原 大地, 伊藤 喬, 中園 孝志, 和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体触媒による二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高田里咲, 中園孝志, 和田亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核ニッケルおよびコバルト錯体による電気化学的水素発生反応におけるプロトン源の効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原大地, 中園孝志, 和田亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする混合金属錯体の合成とその水の酸化反応に対する触媒活性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tohru Wada, Takashi Nakazono
2. 発表標題 Photochemical Water Oxidation Catalyzed by Doubly N-Confused Hexaphyrin Complexes
3. 学会等名 4th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原大地、中園孝志、和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核金属錯体触媒による光化学的水の酸化反応における中心金属の影響
3. 学会等名 第54回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Naoto Fujino, Masaki Yamada, Yurina Kurosawa, Tohru Wada
2. 発表標題 Visible Light-Driven Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Porphyrin Complexes Bearing Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Chromophores
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原大地、中園孝志、和田亨
2. 発表標題 ヘキサフィリン二核鉄錯体及び鉄-亜鉛錯体による水からの光酸素発生反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 網野渚紗、松田理沙、中園孝志、和田 亨
2. 発表標題 水溶性コバルトフタロシアニン錯体を触媒とする水の酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤野直人、山田将希、中園孝志、和田 亨
2. 発表標題 単一分子で光水素発生を触媒するコバルトポルフィリン錯体の構造-活性相関
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田里咲、中園孝志、和田 亨
2. 発表標題 二重N-混乱ヘキサフィリン二核錯体による電気化学的水素発生反応における中心金属の影響
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Nakazono, Tohru Wada
2. 発表標題 Photochemical Water Oxidation Reaction Catalyzed by a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Cobalt Complex
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田 里咲、中園 孝志、和田 亨
2. 発表標題 二重-N混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核コバルト及びニッケル錯体の電気化学的水素発生反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原 大地、中園 孝志、和田 亨
2. 発表標題 ヘキサフィリン二核鉄錯体の光化学的酸素発生挙動
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原大地, 中園孝志, 和田亨
2. 発表標題 ヘキサフィリン二核鉄錯体触媒による光化学的な水の酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020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
---------	---------