

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750065

研究課題名（和文） 水の分解反応に対する非貴金属系高活性金属錯体触媒の創製

研究課題名（英文） Development of highly-active noble-metal-free metal complex catalysts in the water splitting reaction

研究代表者

正岡 重行 (MASAOKA SHIGEYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：20404048

研究成果の概要（和文）：

金属錯体を触媒とする水素及び酸素発生反応に関する研究を行った。水素発生触媒の開発では、安価な金属の代表格である鉄を用いて、水から水素を取り出す触媒を作り出すことに成功した。一方、酸素発生触媒の開発においては、セリウムが重要な役割を果たす新規反応機構を見出すに至った。

研究成果の概要（英文）：

Water splitting reactions catalyzed by metal complexes have been investigated. A novel dinuclear iron complex was found to serve as a hydrogen-evolving catalyst from water. On the other hand, we revealed that cerium ion play an important role in water oxidation reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,200,000 | 660,000 | 2,860,000 |
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体触媒、水素発生、酸素発生、水素エネルギー、非貴金属

1. 研究開始当初の背景

現在のエネルギー・環境問題を克服する上で、太陽光エネルギーを用いて水を直接分解し、水素と酸素を製造する人工光合成技術に関する研究が高い注目を集めている。太陽光を用いた水の可視光分解反応の研究は、半導体などの無機物質を用いた“不均一系光触媒”による研究と、金属錯体や有機分子を用いた“均一系光触媒”による研究の二つに大別される。特に、天然の光合成に匹敵する機能を発現させるためには、(i)触媒活性点の反応性を分子レベルで制御することが可能であり、且つ、(ii)水の分解反応を水素発生（水

の還元）と酸素発生（水の酸化）の二つの素反応に分け、個別に触媒開発を行うことが可能である後者の“均一系光触媒”が極めて重要な研究対象と言える。

水素発生触媒として有意な活性を示す例としては、白金(II)錯体 (Sakai, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 4926.)、パラジウム(II)錯体 (Rau, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 6215.) などの貴金属を有する錯体が報告されている。しかしながら、将来の実用化を考慮すると、安価でクラーク数（地表の元素重量%）の高い元素を用いた水素発生触媒の開発が必要不可欠であると言える。申請者はこ

れまでに、鉄-硫黄系錯体を用いた水素発生触媒の開発を試み、マレオニトリルジチオラト鉄(III)錯体が、酢酸緩衝溶液中、高い水素発生触媒能を有することを見出した。

一方、酸素発生反応は4電子の移動を伴う多電子過程であるため、通常、単核ではなく、二核以上の多核錯体が触媒として格段に効果的であることが指摘されてきた (Review : Llobet, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 1824)。ところが、申請者の研究により、数種のルテニウム単核錯体が特異的に高活性であることが判明した。さらに興味深いことに、反応速度、ならびに電気化学特性の解析により、3電子酸化種 ($\text{Ru}^{(n+3)+}=\text{O}$) を経由した一次反応で酸素発生反応が進行することが示唆された。この機構は、従来の二核錯体系について提案されてきた、2電子酸化種 ($\text{Ru}^{(n+2)+}=\text{O}$) が会合的に反応する機構とは大きく異なり、重要な発見であると考え研究を進めている。

2. 研究の目的

本研究では、金属錯体を触媒とした水の分解反応に関して、目標1. 水素及び酸素生成反応の反応メカニズムの解明、目標2. 水素発生過電圧及び酸素発生過電圧の飛躍的な低下、目標3. 自然界に豊富に存在する“ユビキタス元素”を用いた水素及び酸素生成触媒の開発、の3点を目標として掲げた。

3. 研究の方法

水素発生側では、研究(A) 鉄-硫黄系錯体の触媒反応機構の解明、研究(B) 鉄-硫黄系触媒周辺への電子・プロトン受容部位の導入、及び、研究(C) 鉄-硫黄系触媒の光水素発生反応への応用を行った。

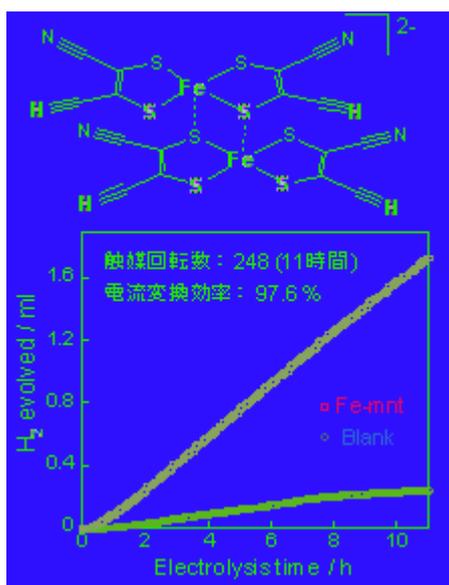


図1. 酢酸緩衝溶液中、水素発生触媒能を有する鉄錯体 **1** (上) と水素発生曲線 (下)

研究(A)では、鉄-硫黄系錯体 **1** の酢酸緩衝溶液中における触媒の水素発生反応 (図1)において、反応条件 (触媒依存性、触媒濃度依存性、対カチオン依存性、緩衝剤依存性、緩衝材濃度依存性など) を変化させ、反応機構の詳細を調べることを検討した。研究(B)では、電子・プロトン供給を効率よく行うため、図2に示した種々の鉄-ジチオレン錯体の系統的な合成を検討した。これらの錯体は、水素発生触媒能を有する錯体 **1** にピラジン部位が挿入された構造を有しており、そのピラジン部位の電子・プロトン受容能により、効率よく触媒活性点 (鉄-硫黄部位) に電子・プロトンを提供することが可能であると予想された。また、配位子の置換基Rを系統的に変化させることにより、電子受容部位の還元電位、プロトン受容部位の $\text{p}K_{\text{a}}$ をチューニングすることを目的とした。また、上記研究と並行して、反応中間体の追跡、重水素効果、DFT 計算により、触媒反応機構を解明し、他のプロトン・電子受容能を有する金属錯体の設計・合成へと展開した。研究(C)では、研究(B)で合成した高活性触媒を、光化学的水素発生反応へと応用することを検討した。

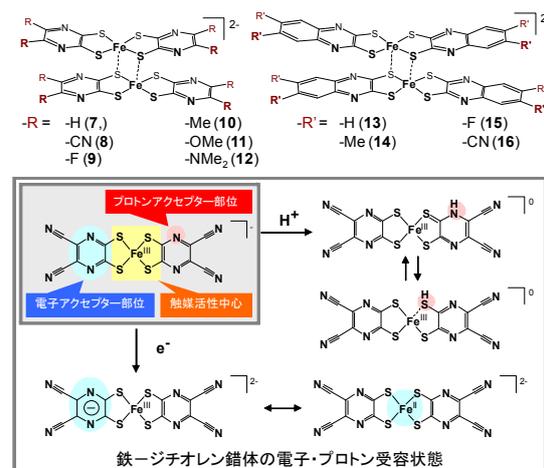


図2. 電子・プロトン受容が可能な鉄-ジチオレン錯体

一方、酸素発生側では、研究(D) ルテニウム単核錯体を用いた時の触媒反応機構の解明、研究(E) 異種金属間カップリング機構を利用した触媒構築、及び、研究(F) ユビキタス金属元素を用いた高活性酸素発生触媒の創製を目的として研究を行った。

研究(D)では、これまでに活性を有することが分かっている酸素発生触媒 (2-6, 図3) を用いた酸素発生反応の反応速度論的解析、電気化学的解析、及び、DFT 計算を利用した反応機構解析を行った。研究(E)では、ルテニウムイオンと異種の金属イオンとの非対称な酸素-酸素結合生成の可能性を調査した。ルテニウム側で高原子価オキシを、他方の金属イオンで高反応性オキシ (又はヒドロキシ) を形成させ、活性化エネルギーの低い酸素発生反応を実現できる可能性について検討した。高反応性オキシ (ヒドロキシ) 側には、Mn~Zn などの比較的後周期の金属イオン及び補助配位子をスクリーニングし、d 電子数・配位子場と触媒活性との相関関係について調査した。また、高原子価オキシ錯体を安定化させるため、強配位子場の導入や、多電子移動を円滑に行うため、配位子に2電子受容部位を導入した錯体の合成も並行して行った。反応中間体の追跡、DFT 計算等により、触媒反応機構の解明を行い、異種金属間カップリングを用いた触媒開発を目指した。研究(F)では、研究(E)で得られた知見もとに、非貴金属系触媒の開発研究へと発展させた。Ru の代わりに Ti~Fe などの前周期の金属イオンを用いるとともに、強配位子場を導入し、反応中間体の高原子価オキシを安定化させることを目的とした。

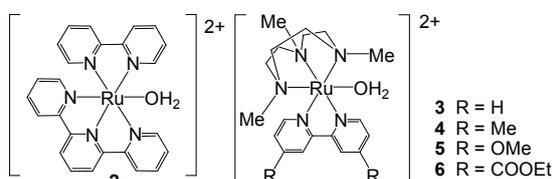


図3. 酸素発生触媒として高活性であることが判明したルテニウム単核錯体 (2-5).

4. 研究成果

本研究では、金属錯体を用いた水の酸化及び還元反応の実現に向け、申請書にて提案した研究計画に従い、研究を行った。高活性かつ高安定性を有する種々の酸素発生触媒を合成し、酸素発生反応速度論解析、電気化学的測定、ストップフロー法、DFT 計算などを用いて反応機構を明らかにした (Chem. Lett. 2009, Chem. Asian J. 2010, Chem. Lett. 2010)。本研究成果は、酸素発生触媒のこれまでの常識を覆す極めて重要な発見であると、高い評価を受けている。特に、酸素発生触媒反応システムに於いてセリウムイオンが重要な役割を果たすことを見出し、報告した (図4)。また、安価かつ高活性な酸素発生触媒の構築を目指し、ルテニウム単核錯体

触媒の研究から得られた知見をもとに、コバルト、鉄、セリウム等の新規金属錯体の合成を行った。これまでに、数種の新規錯体の合成に成功し、触媒機能評価を行った。

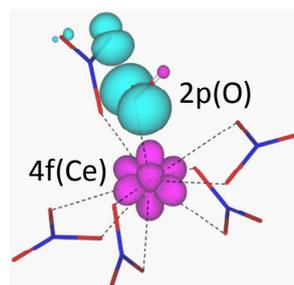


図4. 酸素発生触媒反応において重要な役割を担っているセリウムイオンの電子密度分布

一方、水素発生触媒の研究においては、酢酸緩衝溶液中で触媒活性を示す鉄錯体の反応機構を詳細に解明し (Chem. Lett. 2009)、今後の高活性触媒創製の基本的な方針を見出した。具体的には、触媒機能の緩衝剤濃度依存性や緩衝剤依存性より、系中の酸性プロトンが活性化された水素発生であり、水のプロトンが直接活性化された機構では進行していないことが明らかとなった。そこで、酸性プロトンがない条件下でも水を活性化し水素を生成させる触媒を開発するため、プロトン共役電子移動を利用した鉄-硫黄系触媒の構築を試み、思考錯誤の上、成功した (図5)。今回開発した水素発生触媒は、バルクの pH を変化させても活性が変化することはなく、これまでの水素発生触媒とは極めて異なった性質を示す大変興味深い化合物である。水素発生過電圧は反応条件によって異なるが、条件によっては白金電極に匹敵する機能を有する化合物群も見つかっており、極めて重要な研究成果であるといえる。更に、光エネルギー変換に関連し、光駆動反応システムの構築も行っている (Dalton Trans. 2009, Dalton Trans. 2010, Dalton Trans. 2011, Chem. Eur. J. 2011)。以上のように、本科学研究費を有効に活用することにより、金属錯体を用いた水の分解反応に関する多くの知見を得ることができた。

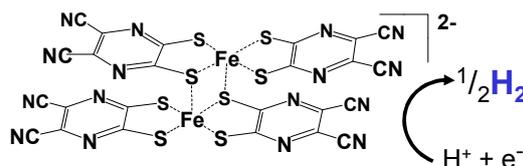


図5. 新規鉄系水素発生触媒の分子構造

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 14 件)

1. Platinum(II)-Based Hydrogen-Evolving Catalysts Linked to Multipendant Viologen Acceptors: Experimental and DFT Indications for Bimolecular Pathways"
Makoto Ogawa, Gopalakrishnan Ajayakumar, Shigeyuki Masaoka, Heinz-Bernhard Kraatz, and Ken Sakai
Chem. Eur. J., 2011, 17, 1148-1162. 査読有
2. "Photochemical and Thermal Hydrogen Production from Water Catalyzed by Carboxylate-Bridged Dirhodium(II) Complexes"
Saya Tanaka, Shigeyuki Masaoka, Kosei Yamauchi, Masahiko Annaka, and Ken Sakai
Dalton Trans., 2010, 39, 11218-11226. 査読有
3. "Electrocatalytic Oxygen Evolution from Water at an ITO Electrode Modified with [Ru(terpy){4,4'-(CH₂PO₃H₂)₂-2,2'-bpy}(OH₂)₂]⁺: Evidence for a Unimolecular Pathway"
Josaku Kiyota, Junpei Yokoyama, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Chem. Lett., 2010, 39, 1146-1148. 査読有
4. "Catalysis of Mononuclear Aquaruthenium Complexes in Oxygen Evolution from Water: A New Radical Coupling Path using Hydroxocerium(IV) Species"
Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Jiro Abe, and Ken Sakai
Chem. Asian J., 2010, 5, 2369-2378. 査読有
5. "Syntheses, Characterization, and Photo-Hydrogen-Evolving Properties of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Derivatives Tethered to an H₂-Evolving (2-phenylpyridinato)platinum(II) Unit"
Masayuki Kobayashi, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Molecules, 2010, 15, 4908-4923. 査読有
6. "Frontier Orbital Engineering of Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Devices: a Clear Relationship Between the H₂-Evolving Activity and the Energy Level of the LUMO"
Shigeyuki Masaoka, Yuichiro Mukawa, and Ken Sakai
Dalton Trans., 2010, 39, 5868-5876. (Selected as a Hot Article.) 査読有
7. "Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Catalysts Consisting of Polypyridyl Ruthenium(II) Photosensitizers and Platinum(II) Catalysts: Insights into the Reaction Mechanism"
Hironobu Ozawa, Masayuki Kobayashi, Bijitha Balan, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Chem. Asian J., 2010, 5, 1860-1869. 査読有
8. "Photoinduced Electron Transfer in Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-Viologen Dyads with Peptide Backbones Leading to Long-Lived Charge Separation and Hydrogen Evolution"
Makoto Ogawa, Bijitha Balan, Gopalakrishnan Ajayakumar, Shigeyuki Masaoka, Heinz-Bernhard Kraatz, Masayasu Muramatsu, Syoji Ito, Yutaka Nagasawa, Hiroshi Miyasaka, and Ken Sakai
Dalton Trans., 2010, 39, 4421-4434. 査読有
9. "Dibromido(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene)cobalt(II) bromide"
Hoda El-Ghamry, Raafat Issa, Kamal El-Baradie, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Acta Cryst., 2009, E65, m1378-m1379. 査読有
10. "Kinetic Resolution of P-Chirogenic Compounds by Pd-catalyzed Alcoholysis of Vinyl Ethers"
Hisashi Itoh, Eiji Yamamoto, Shigeyuki Masaoka, Ken Sakai, and Makoto Tokunaga
Adv. Synth. Cat., 2009, 351, 1796-1800. 査読有
11. "Evidence for Pt(II)-Based Molecular Catalysis in the Thermal Reduction of Water into Molecular Hydrogen"
Kosei Yamauchi, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8404-8406. 査読有
12. "Oxygen Evolution from Water Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes with a Triazamacrocyclic Ligand in a Facial Fashion"
Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Chem. Lett., 2009, 38, 702-703. 査読有
13. "Photo-Hydrogen-Evolving Activity of

- Chloro(terpyridine)platinum(II): a
Single-Component Molecular Photocatalyst"
Reiko Okazaki, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Dalton Trans., 2009, 38, 6127-6133. 査読有
14. "Hydrogen Production from Water Catalyzed by an Air-stable Di-iron Complex with a Bio-relevant Fe₂(m-S)₂ Core"
Toshiki Yamaguchi, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai
Chem. Lett., 2009, 38, 434-435. 査読有
- [学会発表] (計 15 件)
1. 正岡 重行
金属錯体触媒を用いた人工光合成への挑戦
第 10 回化学・材料研究セミナー
2011 年 1 月 22 日 (土) 九州大学箱崎キャンパス、福岡
 2. Shigeyuki Masaoka, Masaki Yoshida, Ayano Kimoto, Kosei Yamauchi, Ken Sakai
"Catalysis of Mononuclear Ruthenium Complexes in Oxygen Evolution from Water"
Pacifichem 2010, "Coordination Chemistry toward Artificial Photosynthesis and Energy Conversion Processes"
Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
 3. Shigeyuki Masaoka, Masaki Yoshida, Ayano Kimoto, Kosei Yamauchi, Ken Sakai
"Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Aquaruthenium Complexes"
Pacifichem 2010, "The Construction of Photofunctional Supramolecular Metal Complexes"
Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
 4. Shigeyuki Masaoka
"Molecular Mechanism of Water Splitting into Hydrogen and Oxygen Catalyzed by Metal Complexes"
Molecular mechanism of photosynthetic energy conversion: the present research and future prospects
Okazaki, Japan, December 4-6, 2010.
 5. Shigeyuki Masaoka
"Catalysis of Mononuclear Aquaruthenium Complexes in Oxygen Evolution from Water"
14th International G-COE Workshop
Kyushu University, Ito Campus, Japan, November 20, 2010.
 6. 正岡 重行
ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応
九州大学 G-COE ワークショップ
2010 年 10 月 16 日 (土) 九州大学、福岡
 7. Shigeyuki Masaoka, Masaki Yoshida, Ayano Kimoto, Kosei Yamauchi, Ken Sakai
"Mechanisms of Oxygen Evolution from Water Catalyzed by Mononuclear Aquaruthenium Complexes"
60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka
International House, Osaka, Japan, September 27-30, 2010.
 8. 正岡 重行
金属錯体を触媒とする水の分解反応
物質科学セミナー 筑波大学大学院数理解物質科学研究科
2010 年 8 月 3 日 (火) 筑波大学、つくば
 9. Shigeyuki Masaoka
"Development of highly-active oxygen evolving catalysts toward visible-light-induced water splitting"
Post-meeting of International Symposium on Chemical Conversion of Light Energy
Kinki University, Osaka, Japan, March 29, 2010
 10. 正岡 重行
植物にならえ！人工光合成
九州地区サイエンスカフェ
2010 年 3 月 20 日 (土) café Tinker Bell、福岡
 11. Shigeyuki Masaoka, Keita Kuroiwa, Kenta Goto
"Reversible Tublar-like Self-assembly of Mixed-valence Metal Complexes"
The Global COE Joint Symposium 2009
Kyushu University, Ito Campus, Japan, March 8, 2010
 12. 正岡 重行
金属錯体を用いた水の分解反応
招待講演 青山学院大学 阿部研究室
2010 年 1 月 6 日 (土) 青山学院大学、相模原
 13. 正岡 重行
金属錯体を触媒とする水の分解反応
公開講演会 最新化学談話シリーズ
平成 21 年度前期特別談話会

2009年8月8日(土) 九州大学、福岡

14. 正岡 重行

金属錯体を触媒とする水の分解反応
錯体化学若手の会 夏の学校 2009
2009年8月6日(木) 国民宿舎みやじ
ま杜の宿、広島

15. Shigeyuki Masaoka, Masaki Yoshida, Ken Sakai

“Molecular Catalysis of Mononuclear
Ruthenium Complexes in Oxygen Evolution
from Water”

Frontiers in Bioinorganic Chemistry
(pre-Symposium of ICBIC14)

JAL Resort Sea Hawk Hotel Fukuoka,
Fukuoka, Japan, July 24, 2009

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 白金多核錯体触媒およびそれを用いた
人工光合成方法

発明者: 酒井 健、今野 陽介、正岡 重行

権利者: 国立大学法人九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-273727

出願年月日: 2010年12月8日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

正岡 重行 (MASAOKA SHIGEYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

(現在、自然科学研究機構・分子科学研究
所・准教授)

研究者番号: 20404048