

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550084

研究課題名(和文) エネルギー変換を指向した酸素発生錯体触媒の開発

研究課題名(英文) Developments of Oxygen Evolving Complex Catalysts Aiming for Energy Conversion

研究代表者

和田 亨 (WADA, Tohru)

立教大学・理学部・准教授

研究者番号：30342637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、人工光合成の実現に欠かすことができない水の4電子酸化反応を熱力学の平衡電位付近で行うことを目的とし、単核および二核錯体触媒の開発を行った。テトラメチルエチレンジアミン(tmen)やジピリジルベンゼン(dpb)などの非常に強い電子供与性配位子を導入したルテニウム錯体を触媒として用いると、平衡電極電位近辺の電位で水の酸化が進行することが明らかとなった。さらに酸化物固体と錯体のハイブリッド触媒の開発を目指し、リン酸基を有する二核ルテニウム錯体を合成した。この二核錯体をITO電極上に結合し、酸化還元挙動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Four-electron water oxidation is a necessary for realization of artificial photosynthesis. In this research, we developed mono- and binuclear complex catalysts for the purpose of four-electron water oxidation near the equilibrium potential. We have synthesized the mono-ruthenium complexes having a strong electron donor ligand, such as tetramethylethylenediamine (tmen) or dipyridylbenzene (dpb). These mono-ruthenium complexes have been oxidized at lower potential compared with that of the corresponding ruthenium complex having the electron acceptor ligand. In fact, these complexes have catalyzed water oxidation in the presence of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  (bpy = bipyridine) as an oxidant. Furthermore, we synthesized dinuclear ruthenium complex with a phosphate group in order to develop the hybrid catalyst of metal-oxide and metal complex. Electrochemical measurements have revealed that the dinuclear ruthenium complex modified on ITO electrode shows reversible redox reaction.

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：水の酸化反応 錯体 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

現在の深刻なエネルギー・環境問題を背景として、太陽光エネルギーと化学エネルギーの変換システム(人工光合成)が注目されている。自然界の光合成では、太陽光のエネルギーにより水と二酸化炭素から酸素とグルコースを生産している。好気性生物は酸素とグルコースを摂取し、呼吸により生命維持に必要なエネルギーを獲得している。排出された水と二酸化炭素は再び光合成に用いられる。この自然界のエネルギーサイクルでは化学物質は使い捨てられることなく、あたかもエネルギーを運ぶ容器のような役割を演じており、化石燃料を使い捨てにする現代社会のエネルギーシステムとは対照的である。この光合成の機能を人工的に再現することは人工光合成と呼ばれ、無機酸化物で構成される光触媒を中心に盛んな研究が行われている。現状では主に太陽光エネルギーで水を水素と酸素に分解する“水の完全分解反応”を高効率で行うことが大きな目標となっているが、その量子収率は6%ほどであり、さらなる改良が必要である。量子収率が低い理由の一つに、プロトン還元による水素発生よりもむしろ、水の酸化反応に有効な触媒がないことがあげられている。水の酸化反応による酸素発生では4電子を一度に移動しなくてはならず、平衡電極電位も1.23V (vs. SCE, pH0)と比較的大きい。これまでに分子触媒としてはルテニウム、マンガン、イリジウムなどの単核および複核錯体触媒が報告されているが、その触媒活性(反応が進行する電位や触媒回転数など)は人工光合成に用いるには十分ではない。これまでに研究代表者らのグループでは、ビス(ターピリジル)アントラセンを架橋配位子とする複核ルテニウム錯体が水の四電子酸化反応を触媒することを明らかにしている。ビス(ターピリジル)アントラセンを架橋配位子とする二核ルテニウム錯体は、電気化学的には30,000回以上のターンオーバー数を記録したが、水の酸化に+1.7 V(vs. Ag/AgCl)という高い電位を必要とする。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、研究代表者らが開発したビス(ターピリジル)アントラセンを架橋配位子とする複核ルテニウム錯体を基本とし、水の酸化反応をより平衡電極電位近辺で触媒する錯体の開発を目的とした。具体的には水の平衡電極電位より100 mV程度の過電圧で、数万回のターンオーバーを実現することを目指した。さらに無機半導体光触媒とこの二核ルテニウム錯体を化学的に結合することにより、ハイブリッド型光触媒を作成し、光照射による水の完全分解反応の実現を目的とし、研究を遂行した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 複核ルテニウム錯体の合成と触媒活性

### の評価

ルテニウムを中心金属とする水の酸化反応では、Ru(II)-OH<sub>2</sub>錯体からプロトン共役酸化反応によりRu(IV)=Oが生成し、これが更に一電子酸化を受け生成したRu(V)=Oが活性主となり反応が進行すると考えられている。従って、水の四電子酸化反応が進行する電位を低下させるには、Ru(V)=O種が生成する電子を低下させる必要がある。しかし、Ru(IV)=OからRu(V)=Oへの一電子酸化反応はプロトンの脱着と共役しないため、反応溶液のpHに対して依存性をもたないため、中心金属の高酸化状態を安定化し、酸化電位を低下させる必要がある。一般に金属錯体では電子供与性の配位子を導入することによって中心金属の高原子価状態を安定化することが出来る。そこで、水の四電子酸化反応をより平衡電極電位近辺の電位で触媒することを目指し、二核化配位子ビス(ターピリジル)アントラセンを用いた二核ルテニウム錯体(図1)に電子供与性の配位子を導入し、その酸化還元挙動について検討を行った。

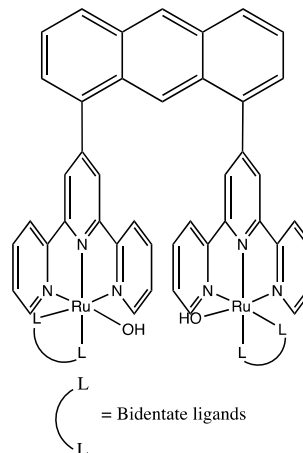


図1.ビス(ターピリジル)アントラセン-ルテニウム錯体

#### (2) 複核ルテニウム錯体の反応機構解明

反応機構を解明することにより、更に高活性な触媒を設計するために重要な知見を得ることが出来る。複核ルテニウム錯体を触媒とする水の酸化反応では、二つのルテニウム上に配位した水分子から、架橋ペルオキシ種 Ru-O-O-Ru を経由して酸素が発生すると考えられる。しかし、これまでに架橋ペルオキシ種 Ru-O-O-Ru を実験的に観測した報告はない。本研究で用いたビス(ターピリジル)アントラセンで形成される錯体の構造は、二つのルテニウム間に二原子分子を結合するのに極めて適している。そこで、複核ルテニウム錯体を電気化学的に酸化しながら、共鳴ラマン分光測定により、水の酸化反応中に生成する Ru-O-O-Ru 種の観測を行った。

#### (3) ルテニウム以外の複核錯体の検討および錯体修飾光触媒の作成と機能評価

さらなる高活性な触媒を目指し、ルテニウム以外の金属を有する複核ルテニウム錯体の

合成を行った。特にルテニウムと同族でより安価な鉄錯体の合成について検討した。さらに、光照射による水の完全分解反応の実現を目指し、TiO<sub>2</sub>などの酸化物光触媒上に複核ルテニウム錯体を化学的に結合したハイブリッド触媒の合成について検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 複核ルテニウム錯体の合成と触媒活性の評価

電子供与性のテトラメチルエチレンジアミン(tmen)を導入した複核ルテニウム錯体を合成し、その酸化還元挙動と触媒活性について検討した。その結果、ルテニウム中心の酸化還元電位が300 mVほど負側へシフトした。この錯体はCe(IV)を酸化剤とする水の酸化反応に対して触媒活性を示した。これは予想通りに配位子の電子供与性が中心金属の酸化電位を低下させたと考えられる。この結果を受け、より電子供与性の強い配位子を有する錯体としてRu-C結合を有する錯体の合成について検討した。複核錯体の合成は困難であったため、まず単核錯体を合成したところ(図2)、対応するピピリジン(bpy)錯体と比べ600 mVも酸化還元電位が負側へシフトすることが明らかとなった。さらにこの錯体は[Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>を酸化剤とする水の酸化反応に対して触媒活性を示した。[Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>は光増感剤として広く用いられている。従って、この結果は本錯体が光化学的な水の酸化反応を触媒する可能性を有することを示している。

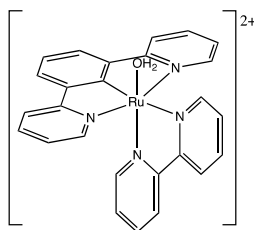


図2 .Ru-C結合を有するルテニウム錯体の構造

また、研究代表者らのグループではビス(ターピリジル)アントラセンを架橋配位子としルテニウム上に3,6-tert-ブチル-1,2-ベンゾキノンが結合した錯体が水の酸化反応に対して触媒活性を有することを明らかにしている。さらにキノンの置換基がルテニウムの電子配置に大きな影響を与えることも報告している。そこで、キノンの配位子上に様々な置換基を導入した複核ルテニウム錯体の、水の酸化反応に対する触媒活性について検討を行った。その結果、電子供与性の置換基をもつ錯体が水の酸化に活性を示し、電子求引性置換基を有する錯体は触媒活性を示さないことが明らかとなった。

##### (2) 複核ルテニウム錯体の反応機構説明

ビス(ターピリジル)アントラセンを架橋配位子とする複核ルテニウム錯体を電気化学的に酸化しながら、共鳴ラマン分光測定によりRu-O-O-Ru種の生成について検討を行った。その結果O-O結合の伸縮振動に由来するラマンバンドが観測された。<sup>18</sup>O-水中で同様の測定をしたところO-O伸縮振動が-44cm<sup>-1</sup>シフトし、理論値と完全に一致した。この結果は二分子の水からO-O結合が生成することを示している。さらにRu-O-O-Ru種から熱的に一分子のO<sub>2</sub>が生成することが分かった。これらの結果から水の酸化反応が高原子価Ru=Oの分子内カップリングを経由して進行することが明らかとなった(図3)。さらに、反応の初期段階に於いて、架橋部位であるアントラセンがアントラキノンへ酸化されていることも分かった。

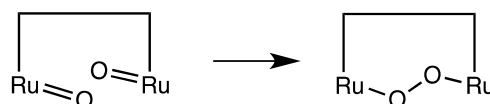


図3 .高原子価オキソ種の分子内カップリングによるO-O結合の生成

##### (3) ルテニウム以外の複核錯体の検討および錯体修飾光触媒の作成と機能評価

水の酸化反応に対して触媒活性を有する二核ルテニウム錯体と同様の構造を有する二核鉄(III)錯体の合成に成功し、その酸化還元挙動を明らかにした。しかし残念ながら水の酸化を行う高酸化状態では錯体の分解が進行し、触媒活性を示すことはなかった。

また、TiO<sub>2</sub>などの酸化物表面上に二核錯体を結合するために、ビス(ターピリジル)アントラセン上にリン酸エステル基を有する配位子を合成した。この配位子を用いた二核ルテニウム錯体の合成に成功した。最終的にリン酸エステル基を加水分解してリン酸基にすることを予定していたが、錯体構造を分解せずにエステルの加水分解をすることは出来なかった。そこで、リン酸エステルのまま錯体の水溶液にITO(Indium-Tin-Oxide)電極を浸け5分間超音波処理をしたところ、電極表面上に錯体が結合することをサイクリック・ボルタンメトリー測定により確認した(図4)。

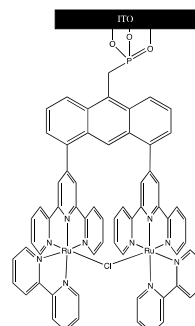


図4 . ITO電極上に修飾したルテニウム錯体

## 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)

Tohru Wada, Hideki Ohtsu, Koji Tanaka, Catalytic Four-Electron Oxidation of Water by Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of a Bis(ruthenium-bipyridine) Complex, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 2374-2381. DOI:10.1002/chem.201102236 (査読有り)

Tohru Wada, James T. Muckerman, Etsuko Fujita, Koji Tanaka, Substituents dependent capability of bis(ruthenium-dioxolene-terpyridine) complexes toward water oxidation, *Dalton Transactions*, **2011**, *40*, 2225-2223. DOI: 10.1039/c0dt00977f (査読有り)

### [学会発表](計2件)

平出尚秀、宮里裕二、和田 亨、ルテニウム-炭素結合を有するルテニウム-ポリピリジル錯体による水の酸化反応、錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日～2013年11月4日(琉球大学)

望月太郎、宮里裕二、和田 亨、酸化還元活性な架橋配位子を有する二核ルテニウム錯体による水の酸化反応、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日～2012年9月23日(富山大学)

### [図書](計1件)

Tohru Wada, Koji Tanaka, Etsuko Fujita, James T. Muckerman, Water Oxidation by Ruthenium Catalysts with Non-Innocent Ligands, *Molecular Water Oxidation Catalysts*, edited by Antoni Lobet, Wiley, **2014**, 304(77-112).

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

和田 亨 (WADA, Tohru)  
立教大学・理学部・准教授  
研究者番号：30342637