

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350028

研究課題名(和文) 光異性化反応を利用した新規二核ルテニウムアコ錯体酸素発生触媒群の革新的合成

研究課題名(英文) New synthesis of dinuclear ruthenium complexes as an oxygen evolving catalyst using photoisomerization

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規二核ルテニウムアコ錯体の合成法の開拓と水の酸化触媒反応を研究した。キレート配位子LとRu(tpy)Cl₃との反応では、単核錯体trans-RuLOH₂が優先的に生成するため、後続の二核化反応の進行が立体的に困難である。しかし、trans-RuLOH₂水溶液に可視光を照射することにより、光異性化によりcis-RuLOH₂が化学量論的に生成することを見出し、cis-RuLOH₂から目的の二核ルテニウム錯体を合成することに成功した。種々の置換基を導入した二核ルテニウム錯体誘導体も合成し、水の酸化触媒活性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A new series of proximal,proximal-[Ru₂(tpy)₂(L)XY]³⁺ (L = 5-phenyl-2,8-di(2-pyridyl)-1,9,10-anthridine, X and Y = the other coordination sites; denoted as p,p-Ru₂XY) were synthesized using photoisomerization of a mononuclear complex. Unusual and stoichiometric exchange of μ-Cl with μ-OH, as well as hydroxo and aquo ligands on X and Y sites of p,p-Ru₂XY is demonstrated. The p,p-Ru₂(OH)(OH₂) complex works more efficiently for electrochemical water oxidation, compared with a similar mononuclear complex and dinuclear derivatives with μ-Cl or μ-OH, due to the contribution of O-O bond formation by intramolecular radical coupling of RuV(=O)-RuV(=O) derived from the aquo and hydroxo ligands.

研究分野：錯体化学

キーワード：ルテニウム錯体 水の酸化触媒 人工光合成

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題ならびに昨今の震災による原発の問題を背景に、クリーンで安全なエネルギー供給システムの開発が望まれている。将来有望なエネルギー供給システムの一つとして、太陽光から化学燃料を生成する「人工光合成」に大きな関心が寄せられている。人工光合成の構築には、水の酸化反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$) を効果的に促進させる酸素発生触媒の開発が必須であるが、有効な触媒がほとんど報告されていないのが当該研究分野の足かせとなっている。申請者は、最近ルテニウム錯体による酸素発生触媒の開発研究の一環として、以下のような研究成果を報告した。

- (1) 2,2':6',2''-terpyridine 誘導体 (Rtpy) および 2,2'-bipyridine (bpy) を有する一連の単核ルテニウム (II) アコ錯体 $[\text{Ru}(\text{Rtpy})(\text{bpy})\text{OH}_2]^{2+}$ (図1参照) が酸素発生触媒として効果的に働くことを見出し、tpy 配位子の 4' 位にエトキシ (EtO) 基を導入したとき (R = EtO) 触媒活性は約一桁増大し、これまで報告されている触媒の最高ターンオーバー速度に匹敵する $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ を与えた。(Dalton Trans., 2011, 40, 3802.)

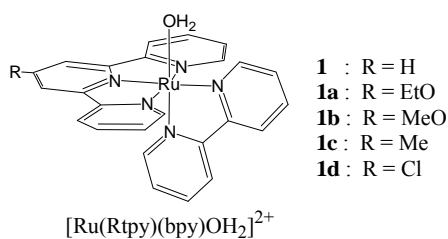


図1 水の酸化触媒能を有するルテニウムアコ錯体の構造。

- (2) 可視光照射により、 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ (pynp = 2-(2-pyridyl)-1,8-naphthyridine, **trans-1H₂O**) が **cis-1H₂O** へ化学量論的に光異性化する極めて稀な反応を見出した。(図2) **cis-1H₂O**

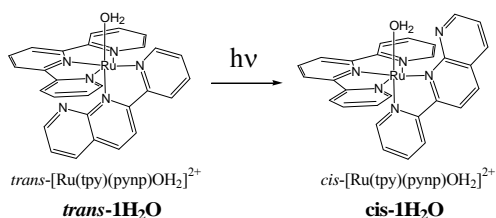


図2 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ (**trans-1H₂O**) 錯体の光異性化反応。

よりも **trans-1H₂O** の方が約一桁高い酸素

発生触媒活性を示すことを明らかにし、光異性化に基づいてルテニウムアコ錯体の酸素発生触媒活性を可視光により制御することに世界に先駆けて成功した。(J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8846)

2. 研究の目的

本研究では、当研究室で見出した光異性化反応を利用することにより二核錯体合成の立体的問題を解決して、新規な二核ルテニウムアコ錯体を合成する。種々の新規二核ルテニウムアコ錯体を合成して、光異性化を利用した二核ルテニウム錯体の革新的な合成経路を確立すると共に、二核ルテニウムアコ錯体触媒による酸素発生機構および重要因子を解明して高活性酸素触媒を開発する。

3. 研究の方法

配位子は文献にしたがって合成した。種々条件を検討して金属錯体を合成した。合成錯体は、紫外可視吸収スペクトル、¹H NMR、¹³C NMR、ESI-MS、および X 線構造解析により同定した。サイクリックボルタモグラム (CV) は、作用極にグラッシーカーボン電極、銀・塩化銀参照電極、および白金線対極を備えた一室式電解セルを用いて測定された。支持電解質として、0.1M のリン酸緩衝溶液 (pH = 7) が用いられた。バルク定電位電解では、作用極に Pt mesh 電極を用い、二室式電解セルが用いられた。電解で発生した酸素はガスクロマトグラフィーで分析した。

4. 研究成果

(1) 単核ルテニウム錯体の光異性化反応を利用して、水の酸化触媒能を有する革新的な二核ルテニウム錯体の合成に挑戦した。Ru(tpy)Cl₃ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) とキレート架橋配位子 **L** の熱化学反応により、 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L})\text{Cl}]^+$ (**trans-RuLCl**) を立体選択的に収率 67 % で得た。硝酸銀を用いて **trans-RuLCl** をアコ化し、 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L})\text{OH}_2]^{2+}$ (**trans-RuLOH₂**) を収率 90% で得た。**trans-RuLOH₂** 水溶液への可視光照射により、 trans-RuLOH_2 が $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{L})\text{OH}_2]^{2+}$ (**cis-RuLOH₂**) に化学量論的に光異性化することを明らかにした。**cis-RuLOH₂** と Ru(tpy)Cl₃ の熱化学反応により二核錯体 $[\text{Ru}_2(\text{L})(\text{tpy})_2(\mu\text{-Cl})]^{3+}$ (**Ru₂-μCl**) を収

率 67% で得た。合成した $\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{Cl}$ は X 線結晶構造解析および NMR スペクトルにより同定された。 $\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{Cl}$ を弱塩基性のリン酸緩衝液で加熱することによりアコ化反応が進行し、二核ルテニウムアコヒドロキソ錯体 $[\text{Ru}_2(\text{L})(\text{tpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{3+}$ ($\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$) が生成することを見出した。 $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ の水溶液の ESI-MS スペクトルでは、 $m/z = 372.04$ に三価カチオンに由来するピークが観測された。 D_2O 中では、対応する三価カチオンのピークが $m/z = 373.07$ に観測されたことより、 $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ のアコおよびヒドロキソ配位子のプロトンが交換可能であることが示された。

pH 6.0 における $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ の CV (図 3) では、アノード電流が 1.2 V vs SCE から立ち上がり、1.4 V における電流密度は 3.5 mA cm^{-2} に達した。この電流密度は単核錯体 trans-RuLOH_2 および $\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{Cl}$ に比べてそれぞれ 4.7 および 9.1 倍高かった。1.4 V での定電位電解で酸素発生を確認したことより、生じたアノード電流は水の酸化に基づくことが示された。このように、 $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ が水の電気触媒化学的酸化に効果的に働くことを明らかにされた。

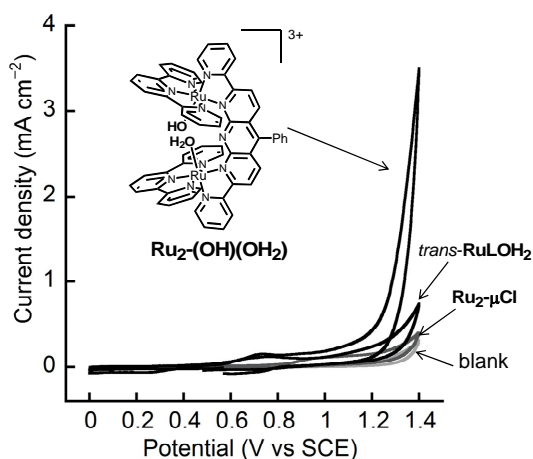
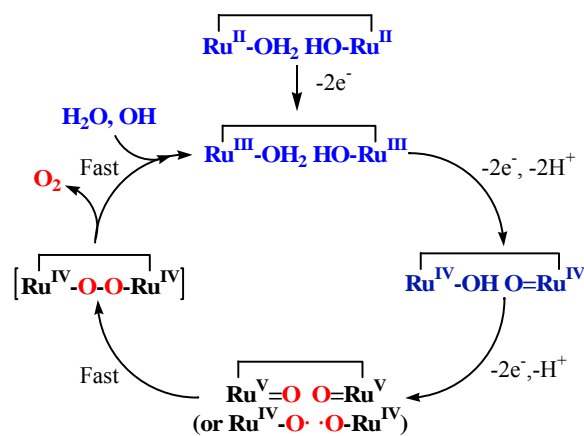


図 3 Cyclic voltammograms of $\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{Cl}$, trans-RuLOH_2 , $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$, and blank sample at pH 6.0.

1.4 V における電流密度は錯体濃度に直線的に依存していたことから 1 当量の $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ により水の酸化が進行していることが示唆された。1.3 V vs SCE における $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ 水溶液 (pH 7.0) のバルク電解では、1 時間で $4.2 \mu\text{mol}$ (ファラデー効率 76 %) の酸素が発生し、そのときの $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ のターンオーバー数は 5.3 で

あった。電解後の溶液の吸収スペクトルでは 699 nm に極大吸収が観測され、これは 2 電子酸化種である Ru(III)-Ru(III) に由来する極大吸収と一致した。これらの結果よりスキーム 1 で示されるように Ru(III)-Ru(III) を resting state とする水の酸化触媒サイクル機構が提案された。水の電気触媒化学的酸化におけるプロトン移動の関与を明らかにするために、重水中でバルク電解を行った。単核 trans-RuLOH_2 を用いた場合には、水中での電解で流れた電荷量 (C_H) の方が重水中での電荷量 (C_D) に比べ ($C_H/C_D = 1.7 \pm 0.04$) 大きかった。しかし、 $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$ を用いた場合には、 C_H と C_D はほぼ同等 ($C_H/C_D = 1.1 \pm 0.04$) であることが示された。 trans-RuLOH_2 錯体では、 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ への水の求核攻撃による O-O 結合形成の際に、リン酸イオンがプロトン受容体として働き、酸素原子-プロトン協奏機構により O-O 結合形成が促進されるため、比較的に大きな同位体効果が観察されたと考えられる。これに対して、高酸化状態で二核錯体の近接したアコ配位子に由来する $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ の分子内カップリングにより O-O 結合形成では、プロトン移動を伴わないため、有意な同位体効果が観察されなかったと考えられる。



スキーム 1 Proposed mechanism of water oxidation by $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH})(\text{OH}_2)$

(2) 前述したように、アンチリジン部位を有する二核ルテニウム錯体 $\text{Ru}_2\text{-}(\text{OH}_2)(\text{OH})$ を合成し、この錯体が水の酸化触媒として効果的に働くことを明らかにした。しかし、この錯体は酸素発生過電圧が比較的高いことが課題である。一方、我々は tpy 誘導体を有する単核ルテニウム錯体に電子供与性のエトキシ基を導入することにより、その酸素発生過電圧が 140mV 低下し、かつ酸素発生速度 (k_{O_2})

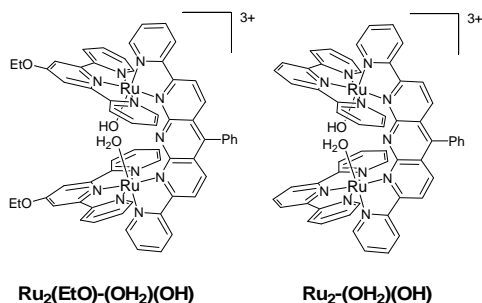


図 4 Structures of dinuclear ruthenium aquo complexes. $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ (left) and $\text{Ru}_2-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ (right)

が約一桁向上することを報告した。(Dalton Trans., 2011, 40, 3802.) 本研究では、 $\text{Ru}_2-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ の酸素発生過電圧を低下させるため、tpy 配位子の 4'位に電子供与性のエトキシ (EtO) 基を導入した二核ルテニウム錯体 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ の合成に挑戦した。

$\text{Ru}(\text{EtO-tpy})\text{Cl}_3$ と架橋配位子 **L** を出発物質として、光異性化反応を含む 4 段階で Cl 架橋の二核ルテニウム錯体 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-\mu\text{Cl}$ を合成した (トータル収率 20%)。 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-\mu\text{Cl}$ と硝酸銀を水溶液中で加熱することにより、目的の二核ルテニウム錯体 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ を合成した。 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ の $^1\text{H NMR}$ 測定では、溶液中で二つの tpy 配位子が非等価であり、この錯体が C_2 対称性を示すことがわかった。 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-\mu\text{Cl}$ の紫外 - 可視吸収スペクトルでは、390 nm にあるアンチリジンの $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収に加え、650 nm および 470 nm に Ru からアンチリジンおよび tpy の π^* への電荷移動遷移 (MLCT) にそれぞれ帰属される吸収が観察された。リン酸バッファ中 (pH 7) における $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ の紫外 - 可視吸収スペクトルでは、500 nm に MLCT 吸収が観測され、 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-\mu\text{Cl}$ に見られた 390 nm および 650 nm の吸収は消失した。これはクロロ架橋からアコヒドロキソ配位子への変換によりアンチリジン環がひずみ、アンチリジン環の π^* 軌道が不安定化したためと考えられる。また、 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-\mu\text{Cl}$ 及び $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ の極大吸収波長 (650 nm 及び 500 nm) はエトキシ基の導入により無置換の Ru_2-Cl , $\text{Ru}_2-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ に比べ約 10 nm 長波長側へシフトすることがわかった。

$\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ と $\text{Ru}_2-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ の DPV 測定を行った。無置換の $\text{Ru}_2-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ では 0.61 V、0.79 V および 1.06 V に酸化還元

応答が観測され、それぞれ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$, $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ および $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{V}}\text{Ru}^{\text{V}}$ と帰属された。 $\text{Ru}_2(\text{EtO})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ では、対応する酸化還元応答が、それぞれ 70 mV, 80 mV および 30 mV 低電位側へとシフトした。水の酸化触媒電流も $\text{Ru}_2-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ に比べ低電位から立ち上がり、電子供与性のエトキシ基を導入したことにより、低い電位で $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ 種が生成したためと考えられる。

(3) 本研究では、二核錯体の電極への固定化を目的としてターピリジンの 4'位にリンカー部位としてリン酸基やベンジルカルボン酸基を導入した誘導体 ($\text{Ru}_2(\text{bzcar})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ および $\text{Ru}_2(\text{PO}_3\text{H}_2)-(\text{OH}_2)(\text{OH})$) を合成し、これらを吸着させた錯体修飾電極を用いて水の電気触媒化学的酸化を研究した。前駆体のクロロ架橋型の二核ルテニウム錯体誘導体 $\text{Ru}_2(\text{bzcar})-\mu\text{Cl}$ と $\text{Ru}_2(\text{PO}_3\text{H}_2)-\mu\text{Cl}$ をそれぞれ合成した (収率 25 と 20%)。合成した錯体と硝酸銀を水溶液中で加熱することで錯体 $\text{Ru}_2(\text{bzcar})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ と $\text{Ru}_2(\text{PO}_3\text{H}_2)-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ をそれぞれ合成した。合成錯体の同定は $^1\text{H NMR}$ および紫外可視吸収スペクトル測定により行った。酸化チタン電極を錯体溶液に浸漬させて、錯体吸着電極を作成した。作成した錯体吸着電極を KNO_3 水溶液に浸漬させると吸着した錯体の溶出が観察されたが、 KPF_6 水溶液中では錯体の溶出を十分に抑えることができた。 $\text{Ru}_2(\text{bzcar})-\mu\text{Cl}$ 錯体吸着電極は水の酸化に対する電気触媒活性を示さないが、 $\text{Ru}_2(\text{bzcar})-(\text{OH}_2)(\text{OH})$ 錯体吸着電極は水の酸化触媒活性を示すことを見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) K. Takahashi, H. Yamazaki, M. Yagi, Distribution of manganese species in an oxidative dimerization reaction of a bis-terpyridine mononuclear manganese (II) complex and their heterogeneous water oxidation activities, *J. Photochem. Photobiol., B*, 2015, in press, 査読有
- 2) K. Sato, K. Matsubara, S. Hagiwara, K. Saito, M. Yagi, S. Takagi, T. Yui, Remarkable stimulation of emission quenching on clay surface, *Langmuir*, 2015, 31, 27-31. DOI: 10.1021/la504597t, 査読有

- 3) D. Chandra, N. Abe, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, Open pore architecture of an ordered mesoporous IrO₂ thin film for highly efficient electrocatalytic water oxidation, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 795-799. DOI: 10.1002/cssc.201402911, 査読有
- 4) K. Saito, Y. Sato, S. Okuyama, K. Matsubara, T. Yui, M. Yagi, Sustainable synthesis of niobia thin-films with open mesopore channels, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2171-2175. DOI: 10.1021/ic502580, 査読有
- 5) M. Hirahara, A. Shoji, M. Yagi, Artificial manganese center models for photosynthetic oxygen evolution in PS II, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014** (4), 595-606. DOI: 10.1002/ejic.201300683, 査読有
- 6) M. Kajita, K. Saito, N. Abe, A. Shoji, K. Matsubara, T. Yui, M. Yagi, Visible-light-driven water oxidation at a polychromium-oxo-electrodeposited TiO₂ electrode as a new type of earth-abundant photoanode, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1241-1243. DOI: 10.1039/C3CC47764A, 査読有
- 7) X. Zhang, D. Chandra, M. Kajita, H. Takahashi, Li Dong, A. Shoji, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, Facile and simple fabrication of an efficient nanoporous WO₃ photoanode for visible-light-driven water splitting, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **2014**, 39, 20736-20743. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.062, 査読有
- 8) A. Shoji, M. Hirahara, H. Yamazaki, M. Yagi, Influencing factors on heterogeneous water oxidation catalysis by di-μ-oxo dimanganese complex on mica as a synthetic model of photosystem II, *Res. Chem. Intermed.*, **2014**, 40,3199-3208. doi:10.1007/s11164-014-1826-z, 査読有
- 9) Dong Li, D. Chandra, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, Unique and facile solvothermal synthesis of mesoporous WO₃ using a solid precursor and a surfactant template as a photoanode for visible-light-driven water oxidation, *Nanoscale Res. Lett.*, **2014**, 9:542, 1-8. doi:10.1186/1556-276X-9-542, 査読有

[学会発表](計 15件)

- 1) 単核ルテニウム錯体の光異性化反応および水の酸化触媒活性に及ぼす置換基効果、○高橋宏輔、平原将也、佐藤大成、齊藤健二、由井樹人、八木政行、第 64 回錯体化学討論会、2014 年 9 月 18 日 ~ 20 日、中央大

学 後楽園キャンパス(東京) 発表番号 IPC-006

- 2) 1,8-ジアザアントラセン骨格を有する二核ルテニウム錯体の合成と配位子交換反応、○渡部俊介、高橋宏輔、永井翔、平原将也、佐藤大成、齊藤健二、由井樹人、八木政行、第 64 回錯体化学討論会、2014 年 9 月 18 日 ~ 20 日、中央大学 後楽園キャンパス(東京) 発表番号 1PA-073

- 3) アンチリジンキレート骨格を有する二核ルテニウム錯体吸着電極の作成と水からの電気触媒化学的酸素発生(口頭)、○永井翔、平原将也、佐藤大成、齊藤健二、由井樹人、八木政行、第 64 回錯体化学討論会、2014 年 9 月 18 日 ~ 20 日、中央大学 後楽園キャンパス(東京) 発表番号 1FC-02 (他 10 件)

- 4) 種々のリンカー部位を有する二核ルテニウム錯体の合成と錯体修飾電極の作成(ポスター)、○永井翔、平原将也、佐藤大成、齊藤健二、由井樹人、八木政行、第 26 回配位化合物の光化学討論会、2014 年 8 月 6 日 ~ 8 日、首都大学東京 南大沢キャンパス(東京) 発表番号 P-09

- 5) 単核ルテニウム錯体異性体の光化学的合成と水の酸化触媒活性におよぼす幾何構造効果、○高橋宏輔・平原将也・佐藤大成・齊藤健二・由井樹人・八木政行、第 26 回配位化合物の光化学討論会、2014 年 8 月 6 日 ~ 8 日、首都大学東京 南大沢キャンパス(東京)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

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

(2) 連携研究者

平原 将也 (HIRAHARA Masanari)
新潟大学・産学地域人材育成センター・研究員

研究者番号: 90609835

(3) 連携研究者

Debraji Chandra (Debraji CHANDRA)
新潟大学・産学地域人材育成センター・研
究員
研究者番号：00609844