

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655044

研究課題名(和文)遷移金属錯体を用いた水の酸化反応

研究課題名(英文)Oxidation of water

研究代表者

小島 隆彦 (Kojima, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 $[\text{Co}(\text{III})(\mu\text{-OH})(\text{TPA})]_2(\text{ClO}_4)_4$  (1) (TPA = トリス(2-ピリジルメチル)アミン)を触媒とする水の酸化反応を行った。錯体1の電気化学測定、DFT計算、および水の触媒的酸化反応における $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を用いた同位体ラベル実験の結果、錯体1が $\text{Co}(\text{III})$ -ビス- $\mu$ -オキシル複核錯体に酸化され、分子内で $\text{O-O}$ 結合形成が進行することがわかった。また、 $\text{Ru}(\text{II})$  トリス(ピピリジン)錯体を光増感剤、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を酸化剤として、ホウ酸緩衝液中( $\text{pH}$  9.3)での錯体1を用いた光触媒的な水の酸化反応では、最大触媒回転数742を観測した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in catalytic water oxidation using a bis- $\mu$ -hydroxo- $\text{Co}(\text{III})$ -TPA dimer complex,  $[\text{Co}(\text{III})(\mu\text{-OH})(\text{TPA})]_2(\text{ClO}_4)_4$  (1) (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine), as a catalyst. We conducted the catalytic oxidation with a chemical oxidant,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , to observe  $\text{O}_2$  evolution and excellent stability of 1 under catalytic conditions. Based on detailed electrochemical and isotope-labeling studies, we proposed a plausible reaction mechanism of the catalytic water oxidation by complex 1, where the oxidation process of the two  $\text{Co}(\text{III})$  centers to give a bis- $\mu$ -oxyl dinuclear  $\text{Co}(\text{III})$  species is the rate-determining step and intramolecular  $\text{O-O}$  bond formation in the intermediate. Furthermore, we applied the system to photocatalytic water oxidation using a  $\text{Ru}$ -based photosensitizer and persulfate as an oxidant in borate buffer at  $\text{pH}$  9.3. We obtained the maximum TON of the photocatalysis to be 742, together with the highest quantum yield of 88%, for the dioxygen production.

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：触媒・化学プロセス 再生可能エネルギー コバルト錯体 水の酸化反応 プロトン共役電子移動

### 1. 研究開始当初の背景

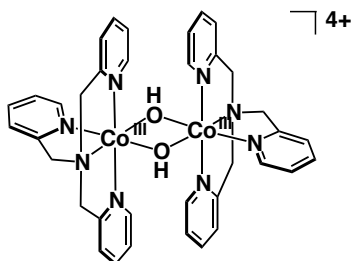
現在、光エネルギーを化学エネルギーに高効率に変換できるシステムの開発が、世界中で活発に行われている。なかでも、光エネルギーを用いた水の完全分解( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )は、エネルギー問題解決に向けて、大きな課題の一つである。その半反応である水の酸化反応は、光合成反応中心でも、水から電子を取り出すために行われており、マンガン-オキソクラスターがその触媒作用を担っている。また人工的に合成した遷移金属錯体を触媒に用いて、水の酸化反応を行う研究が、近年、盛んに進められている。これまで人工的に合成された水の酸化触媒としては、主にルテニウム錯体が利用されてきた。これに対し、最近、Noceraらは、 $\text{Co}^{\text{II}}$ イオンを活性点とする水の酸化触媒系を報告した(Kanan & Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.)。

### 2. 研究の目的

本研究では、ピリジルアミン配位子を有する耐久性の高い  $\text{Co}(\text{III})$  複核錯体を触媒とする、高効率な水の光触媒酸化系の構築を目的とした。特に、 $\text{Co}(\text{III})$  錯体が、安定な  $\mu$ -パーオキソ錯体や、酸素錯体を形成することを利用して、酸素-酸素結合形成過程の反応機構を詳細に議論することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、水の酸化触媒として、4座配位子であるトリス(2-ピリジルメチル)アミン(TPA)を配位子に有する、ビス $\mu$ -ヒドロキソ- $\text{Co}(\text{III})$ 複核錯体(**1**)を合成した (Figure 1)。 $\text{Co}(\text{III})$ 複核錯体**1**の前駆体となる $\text{Co}(\text{III})$ -ジクロロ錯体の合成は、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とTPA配位子を反応させ、 $\text{H}_2\text{O}_2$ で $\text{Co}^{\text{II}}$ 中心を酸化して行った(Massoum, *et al. J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 2409)。得られた $\text{Co}(\text{III})$ -ジクロロ錯体を水中で $\text{AgPF}_6$ と反応させ、複核錯体**1**とした。錯体**1**の結晶構造は、X線結晶構造解析により決定した。緩衝水溶液中において**1**の分光学的滴定を行い、この錯体のヒドロキソ架橋部の $\text{p}K_a$ を、 $\text{p}K_{a1} = 4.3$ (単核に解離)、 $\text{p}K_{a2} = 6.8$ 、 $\text{p}K_{a3} = 10.9$ と決定した。また、緩衝水溶液中において、pHを変化させながら錯体**1**のCV測定を行い、触媒電流を観察した。

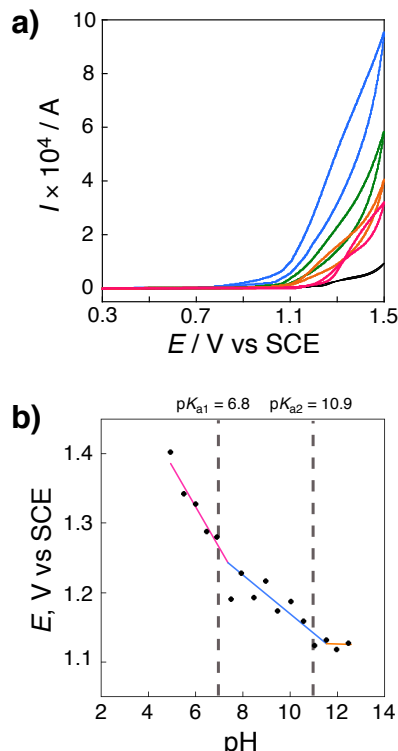


**Figure 1.** ビス $\mu$ -ヒドロキソ- $\text{Co}(\text{III})$ 複核錯体(**1**)の構造。

### 4. 研究成果

CV測定の結果、錯体**1**は大きな触媒電流を示した (Figure 2a)。この触媒電流が0.1 mAに達するのに必要な電位のpH依存性を求め

たところ、各pH領域に存在する錯体**1**の化学種に応じて、pH 5.5~8の領域では $2\text{H}^+/2e^-$ のプロトン共役電子移動(PCET)、pH 8~11の領域では $\text{H}^+/2e^-$ のPCET、それより大きなpH領域では $2e^-$ の電子移動過程を観測した (Figure 2b)。この結果より、錯体**1**による触媒反応の律速段階は、 $\text{Co}(\text{III})$ 中心が1電子酸化される電子移動段階であると考えられる。錯体**1**の $2\text{H}^+/2e^-$ のPCET酸化生成物に関するDFT計算を行ったところ、ビス $\mu$ -オキシル- $\text{Co}(\text{III})$ 複核錯体であることが示唆された。



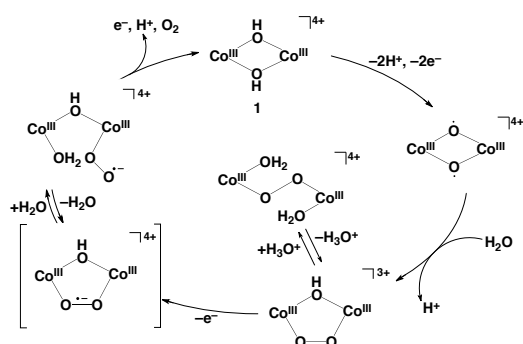
**Figure 2.** (a) B.-R.緩衝液中、種々のpHにおける錯体**1** (0.44 mM)のCV (掃引速度:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). pink: pH 6.0, orange: pH 7.9, green: pH 10.1, blue: pH 12.0, black: pH 6.0におけるブランク. (b)  $1.0 \times 10^{-4} \text{ A}$ の電流値を示す電位をpHに対してプロットした図。

CVにおいて観測された、触媒電流が水の酸化によるものであることを確認するために、ブリトン・ロビンソン(B.-R.)緩衝液中において錯体**1**と酸化剤 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ を反応させ、ガスクロマトグラフ測定することで、酸素が発生していることを確認した。この時、pH 8における酸素発生量から求めた触媒回転数(TON)は4.3だった。また、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を溶媒に用いた同位体ラベル実験により、水が酸素源であることが裏付けられた。このとき発生した酸素の同位体比から、1回転目の酸素発生は、錯体**1**の架橋配位子であるO原子が分子内で結合して酸素となっていることが示された。また、酸化反応前後の $^1\text{H NMR}$ スペクトルの比較を行い、酸化反応中に錯体**1**が分解していないことを確認した。

以上の結果から、錯体**1**による水の4電子酸化反応機構としては、Figure 3に示す過程

が推測された。ここでは、酸化活性種は  $\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}\cdot)_2$  中心を持つ錯体であると考えられる。

さらに、錯体 **1** を用いて、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  を光増感剤、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  を犠牲酸化剤とした、光駆動



**Figure 3.** 推定される錯体 **1** による水の酸化反応機構 (TPA 配位子は省略).

による水の酸化反応を試みた。まず錯体 **1** を触媒とした光駆動の水の4電子酸化反応について、酸素発生反応の量子収率を求める実験を行った。アクチノメーターとして  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  を使い、420 nm の入射光に対して、酸素発生量を酸素センサーによって検出した結果、光酸素発生量の量子収率を 88% と決定した。また、 $[\mathbf{1}] = 0.4 \text{ mM}$ 、 $[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ 、 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 3 \text{ mM}$  (B.-R.緩衝液中、pH 9.3、5 mL) の条件において、酸素収率の最大値 72% が観測された。また、B.-R.緩衝液 (pH 9.3、5 mL) に **1** (12.5 mmol)、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (3.1 nmol)、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (0.25 mmol) を溶かし、照射開始から 1.5 h 毎に  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (3.1 nmol)、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (0.25 mmol) を加える操作を計 3 回繰り返したところ、最も高い TON 742 を観測した。

#### 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 T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Hydrogen Atom Abstraction Reactions Independent of C-H Bond Dissociation Energies of Organic Substrates in Water: Significance of Oxidant-Substrate Adduct Formation”, *Chemical Science*, 査読有, **5**(4), 1429-1436 (2014), DOI: 10.1039/c3sc53002g
- ② T. Ishizuka, M. Sankar, T. Kojima, “Control of the Spatial Arrangements of Supramolecular Networks Based on Saddle-Distorted Porphyrins by Intermolecular Hydrogen Bonding”, *Dalton Transactions*, 査読有, **42**(45), 16073-16079 (2013), DOI: 10.1039/c3dt51467f
- ③ A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, “A Directly-Linked Ferrocene-Naphthalenediimide Conjugate:

Precise Control of Stacking Structures of  $\pi$ -Systems upon Redox Stimuli”, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, **52**(35), 9167-9171 (2013), DOI: 10.1002/anie.201302587

- ④ T. Ishizuka, Y. Saegusa, Y. Shiota, K. Ohtake, K. Yoshizawa, and T. Kojima, “Multiply-Fused Porphyrins—Effects of Extended  $\pi$ -Conjugation on the Optical and Electrochemical Properties”, *Chemical Communications*, 査読有, **49**(53), 5939-5941 (2013), DOI: 10.1039/C3CC42831A
- ⑤ M. Makino, T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Jiang, H. Kotani, T. Kojima, “Synthesis and Characterization of an Azido-Bridged Dinuclear Ruthenium(II)-Polypyridylamine Complex Forming a Mixed-Valence State”, *Inorganic Chemistry*, 査読有, **52**(9), 5507-5514 (2013), DOI: 10.1021/ic400412f
- ⑥ T. Sawaki, T. Ishizuka, M. Kawano, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Complete Photochromic Structural Changes of Ruthenium(II)-Diimine Complexes, Based on Control of the Excited States by Metallation”, *Chemistry – A European Journal*, 査読有, **19**(27), 8978-8990 (2013), DOI: 10.1002/chem.201300437
- ⑦ H. Mitome, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, “Heteronuclear  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}$  Complexes Having a Pyrroloquinolinequinone Derivative as a Bridging Ligand”, *Inorganic Chemistry*, 査読有, **52**(5), 2274-2276 (2013), DOI: 10.1021/ic302617b
- ⑧ Y. Inui, M. Shiro, S. Fukuzumi, T. Kojima, “Formation of a Supramolecular Assembly between a  $\text{Na}^+$ -Templated G-quartet and a Ni(II)-Porphyrin Complex”, *Dalton Transactions*, 査読有, **42**(11), 3779-3782 (2013), DOI: 10.1039/c3dt33034f
- ⑨ Y. Inui, M. Shiro, S. Fukuzumi, T. Kojima, “Quartet Formation of a Guanine Derivative with an Isopropyl Group: Crystal Structures of “Naked” G-quartets and Thermodynamics of G-quartet Formation”, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 査読有, **11**(5), 758-764 (2013), DOI: 10.1039/c2ob26877a
- ⑩ Y. Inui, M. Shiro, T. Kusukawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, “A Triangular Prismatic Hexanuclear Iridium(III) complex Bridged by Flavin Analogues Showing Reversible Redox Processes”, *Dalton Transactions*, 査読有, **42**(8), 2773-2778 (2013), DOI: 10.1039/c2dt32535g
- ⑪ S. Ohzu, T. Ishizuka, Y. Hirai, S. Fukuzumi, T. Kojima, “Photocatalytic

Oxidation of Organic Compounds in Water by Using Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes as Catalysts with High Efficiency and Selectivity”, *Chemistry – A European Journal*, 査読有, **19**(5), 1563-1567 (2013), DOI: 10.1002/chem.201203430

- ⑫ 石塚智也、小島隆彦、遷移金属錯体のフォトクロミック挙動、光化学、査読無、**44**(2), 65-72 (2013).
- ⑬ S. Ohzu, T. Ishizuka, Y. Hirai, H. Jiang, M. Sakaguchi, T. Ogura, S. Fukuzumi, T. Kojima, “Mechanistic Insights into Catalytic Oxidations of Organic Compounds by Ruthenium(IV)-Oxo Complexes with Pyridylamine Ligands”, *Chemical Science*, 査読有, **3**(12), 3421-3431 (2012), DOI: 10.1039/c2sc21195e
- ⑭ T. Ishizuka, M. Sankar, Y. Yamada, S. Fukuzumi and T. Kojima, “Porphyrin nanochannels reinforced by hydrogen bonding”, *Chemical Communications*, 査読有, **48**(52), 6481-6483 (2012): A themed issue on “Porphyrins and Phthalocyanines”, DOI: 10.1039/c2cc31142a

[学会発表] (計 2 件)

- ① 渡邊温子、石塚智也、和田亨、加藤慧、小谷弘明、福住俊一、小島隆彦、「複核コバルト(III)-ピリジルアミン錯体による水の4電子酸化反応」、日本化学会第93春季年会、平成25年3月25日、立命館大学(滋賀)
- ② 渡邊温子、石塚智也、和田亨、加藤慧、小谷弘明、福住俊一、小島隆彦、「複核コバルト(III)-ピリジルアミン錯体による水の4電子酸化反応」、第45回酸化反応討論会、平成24年11月17日、名古屋市立大学(愛知)

[図書] (計 1 件)

- ① S. Fukuzumi, T. Kojima, *Organic Nanomaterials* (Eds: T. Torres, G. Bottari), John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2013, 601(131-146).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Home.htm>.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小島 隆彦 (KOJIMA, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

石塚 智也 (ISHIZUKA, Tomoya)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20435522

小谷 弘明 (KOTANI, Hiroaki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10610743

福住 俊一 (FUKUZUMI, Shunichi)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：40144430