

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620050

研究課題名(和文)水素貯蔵型ジアミン系配位子を含む軽金属ハイブリッド型水素キャリアの精密設計

研究課題名(英文)Design for Hybrid-type Hydrogen Carrier based on Alkali and Alkaline Metal Complexes with Redox-active Ligands

研究代表者

張 浩徹 (CHANG, HO-CHOL)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：申請者はこれまでにFe(II)とo-phenylenediamine (opda)から成る錯体が光水素発生反応(PHER)することを報告しているがその機構は明らかでない。本研究では異なる電荷/半径比を有するLi+(1.4)、Na+(0.86)、Mg²⁺(2.3)、Ca²⁺(1.6)を用いPHERへ与える金属種の効果を検討した結果、opdaはC/rに依存して錯形成することを明らかにした。特に、高いC/rを有するMg²⁺、Ca²⁺はopdaと相互作用することを明らかにし、光水素発生効率との相関を示した。以上の結果は、より効率的な水素発生反応を構築する上で有用な知見であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The interactions between o-phenylenediamine and alkali or alkaline earth metals such as Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, or Ca²⁺, were investigated in solution by ¹H NMR and UV-vis spectroscopy, as well as in the solid state by X-ray diffraction analysis. These structural and spectroscopic studies revealed that the type and magnitude of interactions depend on the ratio between charge and the ionic radius of the metal ions. In particular, the study structurally characterized two new opda complexes of alkali and alkaline earth metal ions, Li(opda)₆opda and Ca(opda). Preliminary photochemical hydrogen-evolution reactions indicate an enhanced activity in the presence of Mg²⁺ or Ca²⁺ cations.

研究分野：錯体化学

キーワード：アルカリ金属 アルカリ土類金属 フェニレンジアミン レドックス活性配位子 水素貯蔵 光水素発生

1. 研究開始当初の背景

水素は環境調和型のエネルギーキャリアとして期待されていることから、その発生/貯蔵システムの開発が近年活発に研究されている。これまで、水素発生/貯蔵システムの開発に向けて、PCP/MOF、クラスレート、金属ハイドライド、有機ハイドライド等について研究が進められている。中でもアミド錯体系として知られる $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ 系は 9.0 wt% の重量水素貯蔵率を示し、有望な材料の一つである。一方、これらの材料の多くは水素発生過程において高温(170-400 °C)を必要とするため、より温和な条件で進行し得る水素発生反応の開拓が重要である。

我々のグループは Fe(II) と *o*-phenylene diamine (opda) から形成される $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{opda})_3](\text{ClO}_4)_2$ が室温において UV 光の照射により水素を発生することを報告したの反応では、Fe(II) と配位相互作用した opda がプロトン・電子源として光活性化された結果、電子とプロトンを放出し *semi*-benzoquinimine (*s*-bqdi) または *o*-benzoquinodiimine (bqdi) の形成を伴いながら進行することを見出した。本系では opda の $\pi\pi^*$ 励起を起点とし、円錐交差により $\pi\sigma^*$ 状態を経由した N-H 結合の光化学的活性化を経て反応が進行していると考えられている。また、プロトン・電子犠牲試薬である hydroquinone (HQ) を共存させることにより、発生水素量が増加したことから、触媒的光水素発生反応が進行していることが示唆された。これらの結果は室温による光駆動型の新しい水素貯蔵材料の開発を期待させるものであるが、さらなる活性の向上を目的とした詳細な機構解明に関して検討の余地を残している。

2. 研究の目的

前述の光水素発生系において、金属種が配位子へ与える摂動や、水素発生反応に与える金属イオンの影響を明らかにすることは重要である。しかし、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{opda})_3](\text{ClO}_4)_2$ は高スピン型錯体であるため、例えば NMR 等を用いた初期溶液中に対する解析を困難にする。また、Fe^{II} イオンはレドックス活性であることが知られている点も反応機構の解明を困難にしている。

以上の観点から、高スピン Fe(II) 中心にかわり、反磁性且つレドックス不活性な金属から構築される系は、少なからずの有用な知見を与えると期待される。そこで本研究では、反磁性であり、電荷(*C*)とイオン半径(*r*)を系統的に変えうるアルカリ・アルカリ土類金属に着目した。これらの金属を用いることで、opda への金属種が与える摂動と、光水素発生反応における中心金属の効果に関し知見を得ることができ、opda 錯体が示す光水素発生反応に関する理解を深化させると期待される。そこで本研究では、異なる *C/r* を有する Li⁺(1.4)、Na⁺(0.86)、Mg²⁺(2.3)、Ca²⁺(1.6)を用い、金属イオンが与える効果を系統的に明らかにす

ることを目的とした。

3. 研究の方法

M (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 過塩素酸塩と三当量の opda を THF 中で混合し、溶媒を留去することでそれぞれ白色粉末を得た。再結晶化により Li⁺ 及び Ca²⁺ 錯体については無色結晶が得られ、X 線構造解析等によりそれらの構造と性質を明らかにした。

4. 研究成果

図 1 a に示す Li⁺ 錯体は、三つの Li⁺ が六分子の H₂O によって架橋された三核型部分構造を有し、その部分構造へ二分子の opda が単座で配位すると共に一分子の ClO₄ が配位した構造を有する $[\text{Li}_3(\text{opda})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2(\text{opda})_6$ を形成する。一方、図 1 b の Ca²⁺ 錯体は Ca²⁺ に対し三分子の opda がキレート配位すると共に、二分子の ClO₄ が単座配位した八配位型錯体 $[\text{Ca}(\text{opda})_3(\text{ClO}_4)_2]$ である。両錯体において N 原子は sp³ 混成型構造を示すと共に、C-N 結合長 (1.398(3)-1.441(3) Å) から、配位子は opda 型である事が示唆された。両錯体に見出された構造の違いは金属イオンの *C/r* に起因すると考えられる。各固体試料の IR スペクトルより、*C/r* の低い Na⁺(0.86) 試料は非配位の opda と有意な差が見られなかった一方で、*C/r* の高い Mg²⁺(2.3) の試料は Ca²⁺(1.6) 錯体と類似したスペクトルを示した。即ち、opda と金属間の相互作用は *C/r* に依存し、形成される錯体の組成と構造に影響する。

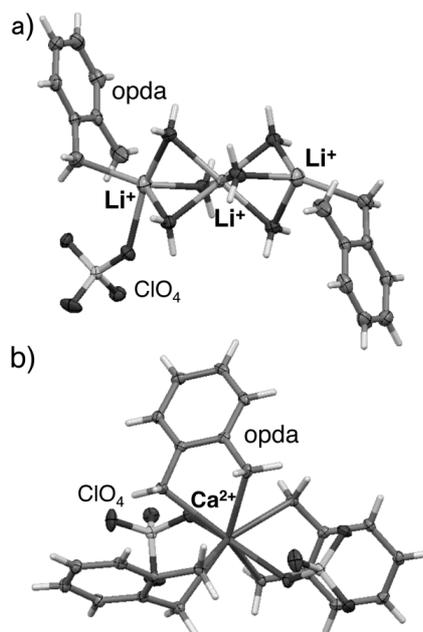


図 1 a) Li 及び b) Ca 錯体の構造

続いて、溶液中における M/opda の状態を検討すべく、重 THF 中、各金属過塩素酸塩と三当量の opda の混合物について、¹H NMR を用い検討した (図 2)。いずれのスペクトルにおいても、芳香族領域である 6.4-6.55 ppm

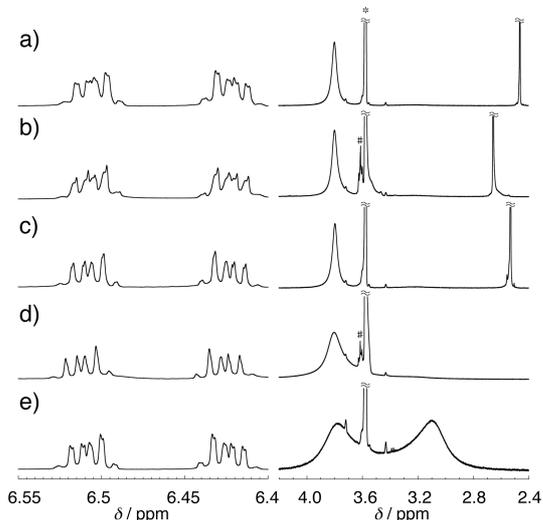


図2 a) Li^+ , b) Na^+ , c) Mg^{2+} , d) Ca^{2+} と opda を含む溶液の NMR スペクトル

に二つの multiplet シグナルと、3.6-3.8 ppm にブロードな singlet シグナルを示した。これらのシグナルは opda の芳香族プロトン及びアミノプロトンにそれぞれ帰属される。芳香族領域に着目すると、 Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/3\text{opda}$ において観測されるシグナルが非配位の opda と比較して僅かに低磁場シフトしている。この事は、溶液中において opda と高い C/r を持つ Mg^{2+} , Ca^{2+} が相互作用している事を示す。これにより芳香環上の電子密度が低下し、磁気的環境を変化させていると考えられる。これらの試料のアミノプロトンに着目すると非配位の opda に比べブロードニングしている。これは THF- d_8 中において、 M^{2+} イオンと opda のみならず、系中に共存する水分子が相互作用している事を示唆している。

一方、同様の条件において、THF 中における $\text{M}/3\text{opda}$ 系の UV-vis スペクトルには顕著なスペクトルの変化が観測されなかった。各スペクトルには共通して 242 及び 298 nm に opda の $\pi\pi^*$ に帰属される吸収を示したことから、金属イオンは、光水素発生のトリガーである $\pi\pi^*$ 遷移のエネルギーには強い摂動として働いていない事を示す。これは、配位に利用される N 上の孤立電子対と π 電子との直交性により理解できる。続いて、 $\text{M}/3\text{opda}/\text{THF}$ 系について 200 W Hg-Xe ランプを用いた 300 nm 光照射による水素発生実験を行った (図3)。いずれの試料からも水素が発生することを明らかとなった。対照実験として行った opda においては、24 時間の光照射により 0.083 当量の水素が発生した。 Li^+ 及び Na^+ 試料では、opda に近い 0.074、0.076 当量の水素が発生し、金属イオンの効果が低い事が示唆された。一方、 Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/3\text{opda}/\text{THF}$ においては、それぞれ 0.120、0.110 当量の水素が発生した。これにより、opda は比較的高い C/r を有する M^{2+} と相対的に強く相互作用することが NMR スペクトルから示唆されると共に、この傾向は光水素発生効率においても反映されることが明らかとなった。

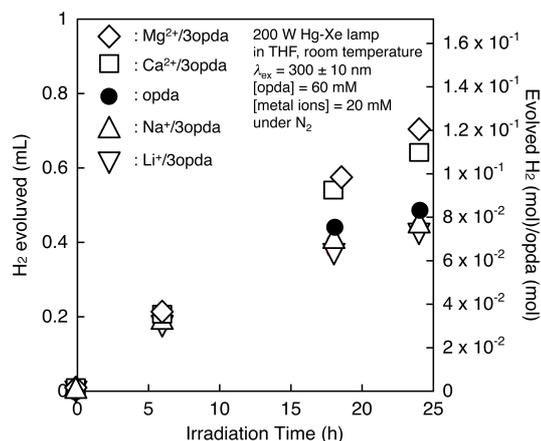


図3 各錯体の光水素発生挙動

以上の結果を基に、犠牲試薬である HQ の添加効果について $\text{Mg}/3\text{opda}/\text{THF}/\text{HQ}$ 系について検討を行った。まず、 ^1H NMR から十当量の水素を添加しても暗条件下においては HQ と $\text{Mg}/3\text{opda}$ 間には検出可能な相互作用や反応は検出されなかった。一方、100 W Xe ランプによる全光照射下における光水素発生挙動をを検討したところ、HQ 非共存下では 48 時間の光照射により、約 0.15 当量の水素発生が観測された一方、HQ 共存条件では 48 時間の光照射により 0.25 当量の水素発生が観測された。

以上本研究では、 M/opda 系における水素発生機構の解明を指向し、opda 及び opdam と種々のアルカリ・アルカリ土類金属イオン間の相互作用と光水素発生能について検討した。本研究の結果より、opda 錯体において、アルカリ・アルカリ土類金属の C/r に依存した錯形成反応が観測された。即ち、最も低い C/r を有する Na^+ について錯形成は観測されず、 Na^+ よりも高い C/r を有する Li^+ に対して opda が単座配位することが明らかとなった。更に高い C/r を有する Mg^{2+} , Ca^{2+} については opda との相対的に強い相互作用が示唆されると共に、その配位効果は光水素発生効率と相関していることが示唆された。またアミド錯体についてもはじめてその光水素発生能を明らかにでき、HQ の共存により水素発生効率が向上することも見出した。以上の結果は、電子・プロトンプーリング能を有する配位子と安価な金属イオンとの相互作用によりこれまででない水素発生系を構築する上で有用な知見であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① Highly Polar Solvent-induced Disproportionation of a Cationic Pt(II)-Diimine Complex Containing an *o*-Semiquinonato, S. Yamada, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang, Dalton Trans., 2016, 45, 4974-4977, 査読有, 10.1039/C6DT00487C.

② Shape-memory Platinum(II) Complexes:

Intelligent Vapor-History Sensor with ON-OFF Switching Function, Y. Shigeta, A. Kobayashi, T. Ohba, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 2682-2690, 査読有, 10.1002/chem.201503247.

③ Vapochromic Luminescence and Flexibility Control of Porous Coordination Polymers by Substitution of Luminescent Multinuclear Cu(I)-cluster Nodes, T. Hayashi, A. Kobayashi, H. Ohara, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 8905-8913, 査読有, 10.1021/acs.inorgchem.5b00578.

④ Interactions Between the Trianionic Ligand-centred Redox-active Metalloligand [Cr^{III}(perfluorocatecholato)₃]³⁻ and Guest Metal Ions, M. Wakizaka, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 14304-14314, 査読有, 10.1039/C5DT01963J.

⑤ Systematic Syntheses and Metalloligand-Doping of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of a Co(III)-metalloligand, A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, T. Ogawa, T. Matsumoto, S.-i. Noro, H.-C. Chang, M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2522-2535, 査読有, 10.1021/ic5021302.

⑥ Syntheses and Structures of Molybdenum-oxo Complexes Prepared by the Reactions of [Mo^{VI}₂(OAc)₄] with *tert*-Butyl- or Bromo-substituted Catechols, T. Matsumoto, H. Yano, M. Wakizaka, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 74-83, 査読有, 10.1246/bcsj.20140208.

[学会発表] (計 6 件)

①石井惇紀, 脇坂聖憲, 松本剛, 張浩徹, Synthesis, structures, and properties of alkali and alkaline earth metal complexes with *o*-phenyldiamine, 2015 International Chemical Congress of PasificBasin Societies, 712, Honolulu (USQ), 2015/12/18.

②石井惇紀, 脇坂聖憲, 松本剛, 張浩徹, オルトフェニレンジアミン及びジアミドsブロック金属錯体が示す光化学反応, 錯体化学会第65回討論会, 1PF-37, 奈良女子大学 (奈良県・奈良市), 2015/9/21.

③石井惇紀, 脇坂聖憲, 松本剛, 張浩徹, 軽金属オルトフェニレンジアミン錯体が示す光水素発生反応, 日本化学会第95回春季年会, 2PA-003, 日本大学 (千葉県・船橋市), 2015/3/27.

④石井惇紀, 脇坂聖憲, 松本剛, 張浩徹, 軽金属 *o*-フェニレンジアミン錯体が示す光水素発生反応, 第8回分子科学討論会, 4P037, 広島大学 (広島県・東広島市), 2014/9/24.

⑤石井惇紀, 脇坂聖憲, 松本剛, 張浩徹, 軽金属 *o*-フェニレンジアミン錯体が示す光水素発生反応, 錯体化学会第64回討論会, 1Fb-07, 中央大学 (東京都・文京区), 2014/9/18.

⑥石井惇紀, 脇坂聖憲, 松本剛, 張浩徹, 軽金属 *o*-フェニレンジアミン錯体が示す光水素

発生反応, 第26回配位化合物の光化学討論会, P-25, 首都大学東京 (東京都・八王子市), 2014/8/7.

[図書] (計 0 件)

[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.chuo-u.ac.jp/~chang/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 浩徹 (CHANG, HO-CHOL)
中央大学・理工学部・教授

研究者番号 : 60335198

(2) 研究分担者

松本 剛 (MATSUMOTO, TAKESHI)
中央大学・理工学部・助教

研究者番号 : 40564109