

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

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 H_2^{18}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- μ -オキシル複核錯体に酸化され、分子内で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(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- μ -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 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- μ -oxyl dinuclear $\text{Co}(\text{III})$ species is the rate-determining step and intramolecular O-O bond formation in the intermediate. Furthermore, we applied the system to photocatalytic water oxidation using a Ru-based photosensitizer and persulfate as an oxidant in borate buffer at 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、 Co^{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 μ -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 μ -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、 H_2O_2 で Co^{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 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 $\text{p}K_{\text{a}}$ を、 $\text{p}K_{\text{a}1} = 4.3$ (単核に解離)、 $\text{p}K_{\text{a}2} = 6.8$ 、 $\text{p}K_{\text{a}3} = 10.9$ 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。

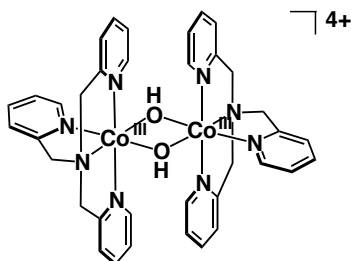


Figure 1. ビス μ -ヒドロキソ- $\text{Co}(\text{III})$ 複核錯体(**1**)の構造。

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 $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ のプロトン共役電子移動(PCET)、pH 8~11の領域では $\text{H}^+/2\text{e}^-$ 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 $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ のPCET酸化生成物に関するDFT計算を行ったところ、ビス μ -オキシル- $\text{Co}(\text{III})$ 複核錯体であることが示唆された。

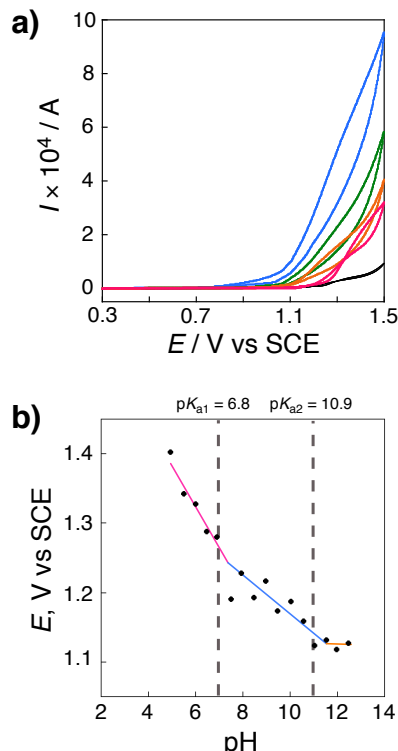


Figure 2. (a) B.-R.緩衝液中、種々のpHにおける錯体**1** (0.44 mM)のCV (掃引速度: 100 mV s^{-1}). pink: pH 6.0, orange: pH 7.9, green: pH 10.1, blue: pH 12.0, black: pH 6.0におけるブランク. (b) $1.0 \times 10^{-4} \text{ A}$ の電流値を示す電位をpHに対してプロットした図。

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、 H_2^{18}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

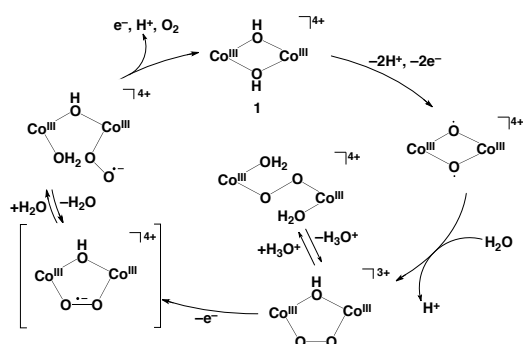


Figure 3. 推定される錯体 **1** による水の酸化反応機構 (TPA 配位子は省略).

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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ を用い、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 π -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 π -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 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