

研究報告書

「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 正岡 重行

1. 研究のねらい

現在、人類が直面しているエネルギー・環境問題の克服に向け、太陽光エネルギーを用いて水を直接分解し、水素と酸素を製造する人工光合成技術に関する研究が高い注目を集めている。人工光合成反応の研究は、半導体などの無機物質を用いた不均一系光触媒による研究と、金属錯体や有機分子を用いた均一系光触媒による研究の二つに大別される。特に、天然の光合成に匹敵する機能を発現させるためには、生体機能の中核を担い、且つ、触媒活性点の反応性を分子レベルで制御することが可能である「金属錯体」が極めて重要な研究対象といえる。

水の四電子酸化反応(酸素発生反応, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)は、人工光合成システムを構築するために不可欠なプロセスであるが、高い活性・耐久性を有する水の四電子酸化触媒の開発は困難であるとされていた。天然の光合成では、マンガン四核錯体が水の四電子酸化の活性中心に用いられていることから、これまでの人工触媒の開発研究では、二核以上の多核錯体を用いて検討が行われてきた。しかし、高い活性・耐久性を有する触媒の開発は長年の課題であった。ところが、最近、数種のルテニウム単核錯体の特異的に高活性であることが、本研究者の研究グループを含む複数の研究グループから報告された。特に、二核錯体触媒系において大きな問題とされていた触媒耐久性が、いくつかの単核触媒系においては飛躍的に改善されることがわかった。以上の研究成果は、金属錯体型人工光合成システムを構築するための重要な知見であると考えられた。

本研究では、金属錯体を触媒とした水の可視光完全分解を達成するための基盤技術の確立を目的とした。具体的には、ルテニウム単核錯体を対象とした酸素発生触媒反応に関する研究が、水の可視光完全分解を可能とする高活性酸素発生触媒創製の足掛かりとなると考え、これらのルテニウム単核錯体を用いた触媒的酸素発生反応の機構解明を行うことを第一の目標とした。次いで、解明された反応機構に基づき、高活性触媒を創製することを目指した。更に、上記の酸素発生反応に関する研究と並行し、還元側半反応である水からの水素発生反応や、人工光合成反応場の構築を目指した錯体触媒の界面集積にも取り組むこととした。以上の要素技術を組み合わせ、金属錯体を触媒とする水の可視光完全分解の達成を展望として掲げた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、金属錯体を触媒とした水の可視光完全分解を達成するための基盤技術の確立をめざし、研究を行った。その結果、主に以下に示す 5 つの研究成果を得るに至った。

研究A「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の機構解明」



研究B「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の酸素-酸素結合生成制御」

研究C「プロトン共役電子移動を利用したルテニウム単核錯体の多電子移動反応」

研究D「水からの光化学的水素生成を駆動する錯体触媒の機能集約」

研究E「人工光合成反応場の構築を目指した金属錯体の界面組織化」

以下に、各研究成果について具体的に説明する。

(2) 詳細

研究テーマA「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の機構解明」

単核錯体が水の四電子酸化触媒として活性を有する理由を探るため、触媒反応メカニズムの解明を行ったところ、以下の4点が明らかとなった。①ルテニウム単核錯体 ($[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, 錯体1) の $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ 中心から3電子が引き抜かれた $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ 種が触媒定常状態における主成分として存在する、② $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ 種は $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O}\cdot$ 種との共鳴構造 ($\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O} \leftrightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O}\cdot$) として記述できる (図1a)、③酸化剤として用いているセリウム(IV)イオン ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$) が律速段階に関与する、④セリウム(IV)イオンは水溶液中で配位酸素原子にスピンを有するシングレットラジカル状態として存在する (図1b)。以上より、律速段階において、高原子価ルテニウム錯体オキソ種とセリウム(IV)に配位したOHとの非対称ラジカルカップリングによりO-O結合が生成し、酸素が発生する反応機構が見出された (図1c,d)。(論文発表1, 2)

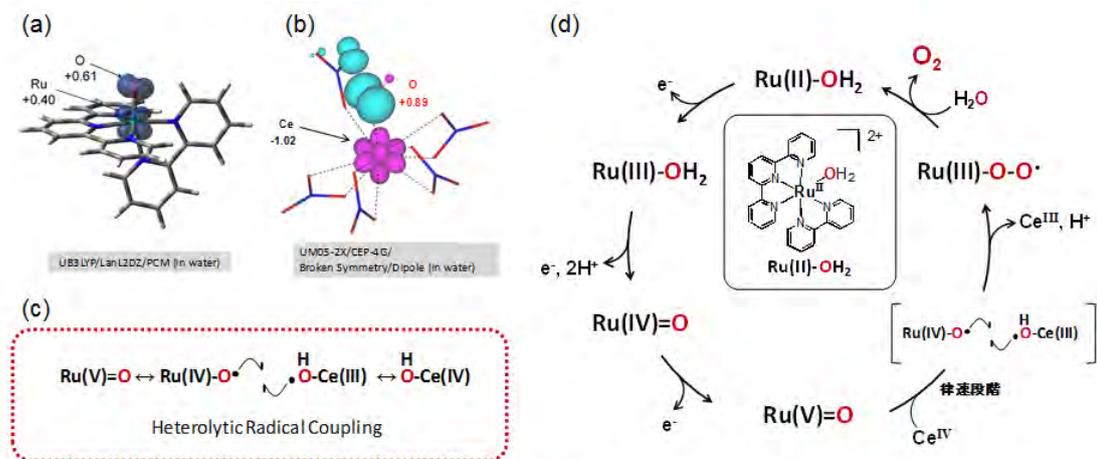


図1. (a) 錯体1の三電子酸化体 ($\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$) のスピン密度分布。(b) 水溶液中におけるCe(IV)酸化剤 $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ のスピン密度分布。(c) 非対称ラジカルカップリングによる酸素-酸素結合生成。(d) 錯体1を用いた際の酸素発生触媒サイクル。

研究テーマB「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の酸素-酸素結合生成制御」

数種のルテニウム単核錯体について、触媒分子の構造と触媒活性の相関について検討を行った。触媒1に対する反応速度論解析では、触媒濃度および酸化剤の濃度に対してそれぞれ一次の相関を示し (図2a,c)、高原子価ルテニウム錯体オキソ種とセリウム(IV)に配位したOHとの非対称ラジカルカップリングによりO-O結合が生成することが示唆される一方、触媒2の酸素発生初速度は触媒濃度に対して二次の相関を示すことがわかった (図2b)。このこと

は、触媒反応の律速段階において、触媒分子が2分子関与した機構で酸素発生反応が進行していることを示唆している。これらの結果は、触媒 1 および 2 の酸化還元電位から反応前後の自由エネルギー変化を見積もることにより説明された。(論文発表1)

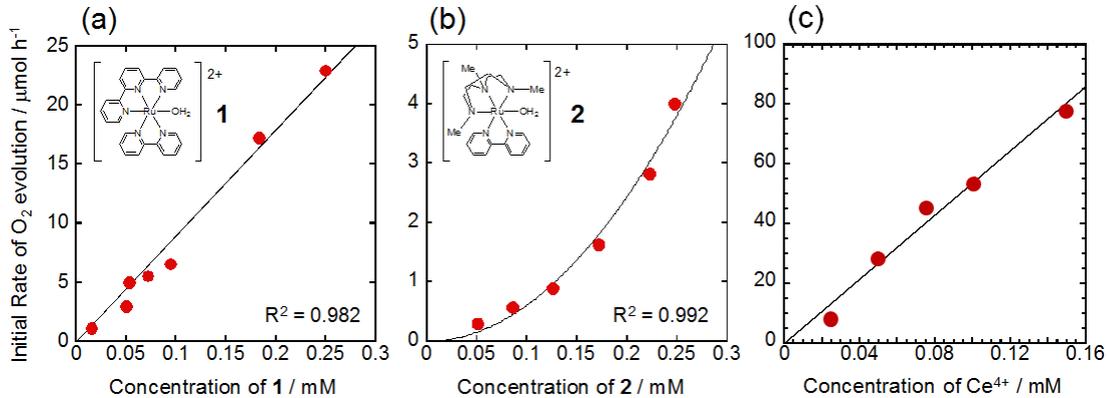


図 2. 酸素発生初速度の触媒濃度および酸化剤濃度依存性

研究テーマC「プロトン共役電子移動を利用したルテニウム単核錯体の多電子移動反応」

人工光合成の反応では、多電子の移動を効率的に行う必要がある。そこで、プロトンと電子が同時に移動するプロトン共役電子移動(PCET)に注目し、解離性プロトンを持つ配位子(2,2'-biimidazole)を導入した新奇ルテニウム単核錯体を合成した。その結果、電荷の変化を伴わない4電子移動を達成し、また、錯体 1 よりもより低電位で電気化学的な酸素発生反応を行うことにも成功した。(論文発表3)

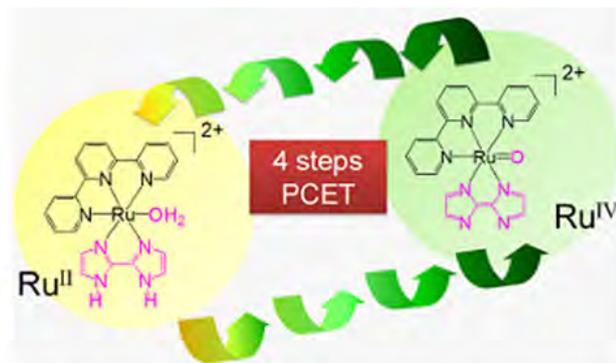


図 3. 電荷の変化を伴わずに4電子の酸化還元が可能なルテニウム単核錯体 ($[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bim})(\text{OH}_2)]^{2+}$)

研究テーマD「水からの光化学的水素生成を駆動する錯体触媒の機能集約」

光エネルギーを水素エネルギーに変換する光水素発生システムの構築は、人工光合成研究において水の四電子酸化触媒の開発と両輪をなす重要な研究対象である。これまでに、本研究者らによって、 $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ 錯体が犠牲還元剤の存在下、可視光照射に伴い触媒的に水から水素を生成することを見出してきたが、触媒耐久性が低いという欠点も明らかとなった。そこで、 $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ 錯体に電子貯蔵機能を付与することで、光電子移動反応に対する安定性を向上させることを目指した。触媒機能評価の結果、新規錯体は $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ に比して高い触媒耐久性を有し、ラジカル性中間体が極めて安定に存在する(暗所では8時間以上経過してもスペクトルはほとんど変化しない)ことを実証した。さらに、ラジカル中間体に可視光を照射すると2電子目の還元を受け水素を発生することから、2光子の段階的な励起によって1分子の水素を発生させる触媒であることが判明した。(論文発表4)

研究テーマE「人工光合成反応場の構築を目指した金属錯体の界面組織化」

人工光合成反応を促進するための反応場構築を目的とし、親水-疎水界面への金属錯体触媒の集積化・組織化を行った。錯体触媒の界面組織化手法を確立するための第一歩として、脂質二分子膜を利用した分子集積に取り組んだ。その結果、脂質分子と金属錯体触媒の複合化に成功し、①脂質二分子膜を利用した discrete 金属錯体の二次元配列、②振とうまたは静置による可逆的集合構造形成、③脂質複合型金属錯体集合体の段階的マクロ構造形成、などの興味深い成果を得た。(論文発表5)

3. 今後の展開

本研究では、金属錯体を触媒とした水の可視光完全分解を達成するための基盤技術の確立を目的とし、上記の研究成果を得ることができた。特に、人工光合成研究における最重要課題の一つである「水の4電子酸化による酸素発生」に対しては、詳細な触媒反応機構の解明に成功した。今後は、本研究から得た知見をもとに、高活性かつ低過電圧で駆動する新規触媒の開発に引き続き挑戦する。特に、鉄、銅などの安価な金属イオンを利用した新たな触媒系の探索を行う。

また、水の可視光完全分解系の構築に向け、本研究で得られた要素技術(酸素発生、光水素発生等)を如何にして組み上げるかも、今後の重要な課題であると考えられる。均一系触媒にこだわった光反応系の探索に加え、電極材料や半導体材料と組み合わせた人工光合成システムの構築も考慮し、研究を継続していきたい。

4. 自己評価

本研究では、ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の触媒反応機構の解明を第一の目標に掲げた。その結果、各種分光測定や電気化学測定を駆使し、触媒反応機構を詳細に解明することに成功した。特に、触媒反応速度が酸化剤の種類に応じて大きく異なる点は、単核錯体系のみならず二核錯体系でも長年の謎であったが、セリウムイオンの特殊な反応性によって説明できることを本研究により明らかにできた。

酸素発生反応機構が解明できたことにより、高活性触媒の構築に向けた重要な分子設計指針を得ることに成功した。その結果、本研究期間の後半には、いくつかの新奇高活性触媒を開発することにも成功した。研究のねらいで掲げた「高活性酸素発生触媒の創製」に関して大変重要な成果を得ることができたと考えている。

その他、水からの光化学的水素発生反応や、錯体触媒の界面集積などにも取り組み、複数の重要な成果を得ることができた。

金属錯体を用いた水の可視光完全分解を実現するには至らなかった。しかし、上記のように、各要素技術については極めて重要な成果を得ることができた。金属錯体を用いた水の可視光完全分解という大きな目標に向かって大きく前進することができたと考えている。

5. 研究総括の見解

人工光合成領域では、その実現に向けての研究努力の中で、ボトルネック課題とも呼ぶべき複数の解決すべき課題が存在する。正岡博士は金属錯体を用いた人工光合成分野でその解決すべき最大の課題である「水を如何にして4電子酸化するか」に挑戦している。従来は

二核金属錯体による水の 4 電子酸化、酸素発生を中心に研究がなされてきたが、正岡博士他の研究努力により、単核錯体も水を 4 電子酸化できることが報告され、研究の最前線では大きくその認識が変化しつつある。正岡博士は独自に見出した単核Ru錯体による水の酸化、酸素発生反応について、さきがけ研究開始と共に、極めて精力的に研究展開をはかり、その反応機構の詳細を明らかにしている。単核錯体から出発した場合にも反応律束段階では、金属錯体2分子の関与が重要であることを明らかにしており、今後の反応系設計に大きい指針を与える結果を得ている。また、これ等の指針の下に多電子の酸化過程中、プロトン脱理と共役しながら、分子全体の荷電が変化せずに活性化しえる錯体の開発にも成功している。さらに進んでは、新規鉄錯体系が極めて高い水の酸化活性化機能を有することを見出すなど、さきがけ研究期間途中での異動がありながらもその研究展開は加速度的に進行してきたことは非常に高く評価できる。今後の一層の研究展開に大いに期待が持たれる。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Jiro Abe, and Ken Sakai, "Catalysis of Mononuclear Aquaruthenium Complexes in Oxygen Evolution from Water: A New Radical Coupling Path using Hydroxocerium(IV) Species" *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2369-2378.
2. Ayano Kimoto, Kosei Yamauchi, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai, "Kinetics and DFT Studies on Water Oxidation by Ce⁴⁺ Catalyzed by [Ru(terpy)(bpy)(OH₂)]²⁺" *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 239-241.
3. Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Reiko Kuga, Ken Sakai, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, "A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-electron Transfer Reactions" *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13081-13089.
4. Masayuki Kobayashi, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai, "Photoinduced Hydrogen Evolution from Water Based on a Z-Scheme Photosynthesis by a Simple Platinum(II) Terpyridine Derivative" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 7431-7434.
5. Keita Kuroiwa, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Kenji Kaneko, Ken Sakai, and Nobuo Kimizuka, "Self-assembly of Tubular Microstructures from Mixed-valence Metal Complexes and their Reversible Transformation via External Stimuli" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 656-659.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発明者: 酒井 健、今野陽介、正岡重行

発明の名称: 白金多核錯体触媒およびそれを用いた人工光合成方法

出願人: 九州大学



出 願 日：2010/12/8
出 願 番 号：2010-273727

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表(国際学会招待講演)

“A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-electron Transfer Reactions” *Inorganic Photophysics and Photochemistry - Fundamentals and Applications: Dalton Discussion 13*, University of Sheffield, Sheffield, UK, September 10-12, 2012

“Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a "Non-Innocent" Oxidant” *2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2)*, Biopolis, Singapore, July 30-31, 2012

“Reaction Mechanism and Activity Enhancement of Water Oxidation by Mononuclear Ruthenium Catalysts: Effect of Cerium(IV) ion as a Non-Innocent Oxidant” *95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition*, Telus Convention Centre, Calgary, Alberta, Canada, May 26-30, 2012

“Chemistry of Transition Metal Complexes for Artificial Photosynthesis” *The 4th Winter School of Asian-Core Program*, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS), Beijing, China, February 19-23, 2012.

受賞

2011年3月 日本化学会 第25回若い世代の特別講演会講演賞

アウトリーチ活動

2010年3月20日 サイエンスカフェ「植物にならえ！人工光合成」, Café Tinker Bell, 福岡