

研究成果報告書

研 究 題 目		多核金属錯体を基盤とした超高効率な水の光電気分解システムの開発と刷新的展開	実 施 年 度	
			27年度	
代 表 研 究 者	所 属	島根大学大学院総合理工学研究科物質化学領域		
	氏 名	片岡 祐介 印		

1. 研究の目的・背景

金属錯体を使用した水の光分解反応による水素生成は、エネルギー問題解決を目指した応用的な観点のみならず、人工光合成、電荷移動、酸化還元反応などの基礎科学の観点からも重要な研究課題である。上記の様に、金属錯体触媒システムでは、「光増感剤・(電子伝達物質)・水素発生触媒・犠牲剤」の多成分混合系が盛んに研究されている。光増感剤に関しては、シクロメタレート型イリジウム錯体やビピリジルルテニウム錯体などが有用である事が報告されており、これらの光増感剤としての効率は、実用性という点にいても問題がない水準まで既に達している。一方、水素発生触媒は、(A)触媒効率、(B)触媒の安定性、(C)反応メカニズムなどに課題が残されているにも関わらず、ここ3年間は飛躍的な進歩やブレークスルーが見いだされていない状況にある。その理由は、水素発生触媒の研究の対象と興味が、単核金属錯体の配位子の構造や置換基制御に向けられている為であると考えられる。現在、本分野において最も精力的に研究すべき内容は、安定かつ高活性な「水素発生触媒」を開発する事であると考えられる。よく知られている様に、近年報告されている水素発生触媒の殆どは、単核金属錯体である。一方で、自然界において光合成を司る酵素の活性中心は、多核金属錯体の様な配位環境を有している事が知られている。最も著名な水素発生酵素であるヒドロゲナーゼは、鉄二核骨格を有している。また、光水素発生とは異なるが、光合成系IIにおける酸素発生中心は、Mn₄O₅Ca クラスター構造を持つ多核金属錯体である。以上の様に、生物・植物は、自発的に多核金属骨格を触媒活性サイトに選択している事からも、多核金属錯体を積極的かつ戦力的に水の光還元反応の触媒に使用する事は、理化学的に意義があると思える。

本研究では、水の光還元反応(水素発生反応)を行う多核金属錯体の刷新的展開として、単一分子で水素発生を行う事が可能な「光増感剤複合多核金属錯体触媒」の開発を行い、多核金属錯体では稀な可視光応答型単一水素発生触媒としての機能を開花する事を目指す。

光増感剤

—COOH +

触媒

→

光増感剤

—

触媒

図 1. 光増感剤複合金属錯体の合成戦略

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本助成研究では、(A)置換基(リンカー基)としてカルボン酸を有する新規シクロメタレート型イリジウム錯体(光増感剤)の開発と(B)それらをロジウム二核錯体に連結した超分子金属錯体の開発と光水素発生反応への応用を目指した。まず、(A)の研究に関しては、イリジウム二核錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (ppy = 2-phenylpyridine)に置換基として臭素を有する 1,10-フェナントロリン配位子である Br-Phen = 5-bromo-1,10-phenanthroline(5-Br-phen)をジクロロメタン中で反応させる事で、イリジウム単核錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(5\text{-Br-Phen})](\text{PF}_6)$ [1]を得た。次に、この錯体[1]にパラカルボキシフェニルボロン酸、メタフェニルカルボキシフェニルボロン酸、オルトカルボキシフェニルボロン酸を鈴木宮浦クロスカップリング反応によって連結させることで、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-cPh-phen})]$ [2; $p\text{-cPh-phen}$ = 5-*para*-carbpxyphenyl-1,10-phen.], $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(m\text{-cPh-phen})]$ [3; $m\text{-cPh-phen}$ = 5-*meta*-carbpxyphenyl-1,10-phen.], $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(o\text{-cPh-phen})]$ [4; $o\text{-cPh-phen}$ = 5-*ortho*-carbpxyphenyl-1,10-phen.]を得た。これらのイリジウム錯体の同定は、単結晶 X 線構造解析、元素分析、ESI-MS、 ^1H NMR で行った。図 2 に得られた錯体の単結晶 X 線構造解析結果を示す。発光スペクトル測定の結果、これらのイリジウム錯体は、カルボン酸の位置に関係なく、555 nm 付近に極大発光波長を示すことが確認できた。

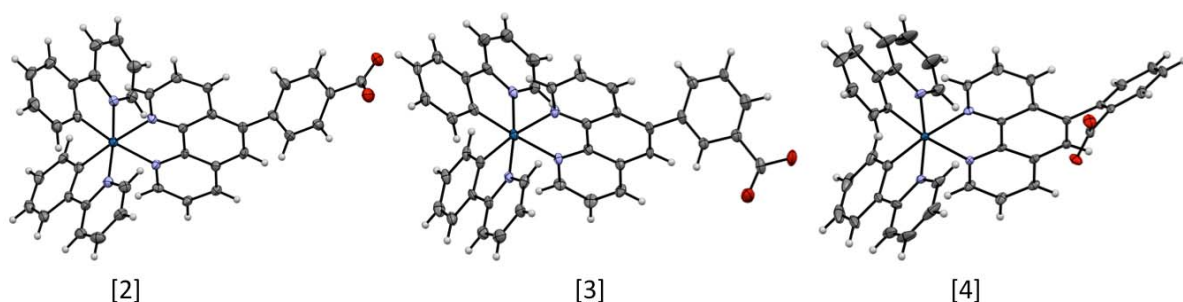


Fig.1 単結晶 X 線構造解析によって明らかになった錯体[2]-[4]の ORTEP 図

次に(B)に関しては、[2]または[3]を $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{dtbbpy})_2]$ に反応させることで $\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dtbbpy})_2][\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-cPh-phen})]_2\}$ [5] および $\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dtbbpy})_2][\text{Ir}(\text{ppy})_2(m\text{-cPh-phen})]_2\}$ [6]を得た。これらの錯体は、元素分析および ^1H NMR で同定を行った。錯体[5]および[6]に関しては、トリエチルアミンの存在下、水の光分解における光触媒として作用することを明らかにした。また、これらの研究を行う上で、原料となる酢酸ロジウム二核錯体の反応中間体構造を偶然にも発見したので、それらの成果については、論文として報告した。

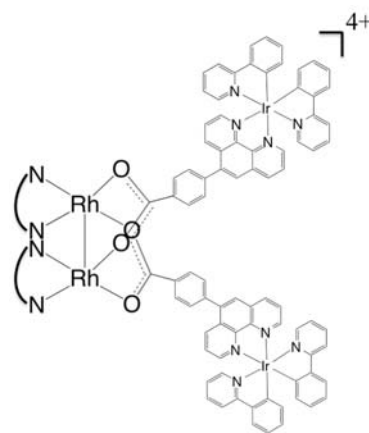


Fig.2 錯体[5]の分子構造

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画：申請額 1,850,000 円

- ・ 設備費 1,500,000 円
- ・ 消耗品費 300,000 円
- ・ 旅費 50,000 円

実際に支給して頂いた経費は、申請額よりも大幅な減額があった為、購入予定であった設備の購入を取り止め、既存の設備に付属させる事が可能な検出器ユニットの購入で代替えた。また、その変更に合わせて以下の様に経費を使用した。

支給して頂いた額：1,350,000 円（直接経費：1,282,500 円，間接経費：67,500 円）

- ・ 設備費 972,000 円
- ・ 消耗品 310,500 円（試薬 214,233 円，実験使用器具 96,267 円）
- ・ 旅費 0 円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本申請研究の成果により、(i)カルボン酸を置換基として有するシクロメタレート型イリジウム錯体の開発と(ii)それらを光増感剤としてロジウム二核錯体に連結させた光増感剤型内蔵型超分子錯体触媒の開発に成功した。よって、今後の研究では、光触媒効率の更なる改善を目指し、シクロメタレート型イリジウム錯体のフェニルピリジン部位やロジウム二核錯体部位のビピリジン配位子の環構造の改良や置換基の導入を通じ、より効率の良い光誘起分子内電荷移動の実現と高効率な水素発生の実現を目指す。また、本研究で得られた光増感剤型内蔵型超分子錯体触媒を、酸化物半導体や炭素材料と更なる複合化を行う事で、不均一系条件下でも機能する光触媒の開発を目指す。更には、本研究の進行中に偶然発見した、ロジウム四核錯体やロジウム二核錯体を骨格に用いた配位高分子錯体を使用した光水素発生システムの開発も目指していく予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術論文

- 1) Synthesis and Characterizations of a Paddlewheel-type Dirhodium-based Photoactive Porous Metal-Organic Framework
Inorganic Chemistry Communications, 2016, **68**, 37-41.
Yusuke Kataoka,* Konomi S. Kataoka, Hidenobu Murata, Makoto Handa, Wasuke Mori, and Tatsuya Kawamoto
- 2) Paddlewheel-type Dirhodium Tetrapivalate based Coordination Polymer: Synthesis, Characterization, and Self-assembly and Disassembly Transformation Property
European Journal of Inorganic Chemistry, *In press*.
Yusuke Kataoka,* Natsumi Yano, Takashi Shimodaira, Yin-Nan Yan, Mikio Yamasaki, Hidekazu Tanaka, Koji Omata, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa
- 3) A New Paddlewheel-Type Dirhodium-Based Metal-Organic Framework with Deprotonated 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine
ChemistrySelect, *In press*.
Natsumi Yano, **Yusuke Kataoka**, Hidekazu Tanaka, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa
- 4) (4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine- κ^2 N,N')bis-[2-(pyridin-2-yl)phenyl- κ C¹]iridium(III) hexafluoridophosphate unknown solvate
IUCrData, 2016, **1**, x160487.
Natsumi Yano, **Yusuke Kataoka**,* Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa,
- 5) A Isolation of the Intermediate in the Synthesis of Paddlewheel-type Dirhodium Tetraacetate
European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, **34**, 5650-5655.
Yusuke Kataoka, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa

投稿予定

Synthesis, Identification, and Photosensitizing Property for Photochemical H₂ Evolution from Water of Cyclometalated Iridium Complexes Prepared via Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction
Yusuke Kataoka, Kaede Okuno, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa