

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
島根大学 大学院学術研究院	助教	片岡 祐介

研究テーマ

配位空間活用型ロジウム四核錯体の創成と超高効率光水素生成への展開

研究報告

### 1. 研究の背景と目的

太陽光と人工光合成システムを用いた水の光分解反応による水素生成反応は、クリーンエネルギー源として期待されている水素を得る為の理想的な手段の一つとして強く期待されている。様々な人工光合成システムが開発されている中で、金属錯体を構成要素に有するシステムは、太陽光の主成分である可視光の高效率な吸収が可能だけでなく、水素発生効率(触媒活性)も年々向上しているため、近年特に多くの注目を集めている。同反応においては、シクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  (Hppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine)を光増感剤、ロジウム単核錯体 $[\text{Rh}(\text{dtBubpy})](\text{PF}_6)_3$  (dtBubpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)を水素発生触媒に使用した人工光合成システムが優れた水素発生を示す事が報告されている。しかし、同システムのロジウム単核錯体は、水素発生に伴う価数の変化 $[\text{Rh}(\text{III}) \rightarrow \text{Rh}(\text{I})]$ に起因して、分子構造が容易に崩壊してしまう。この背景に対し我々は、酢酸ロジウム二核錯体が同様の人工光合成システムにおいて安定な水素発生触媒として機能する事を明らかにしている。トリエチルアミン(TEA)を犠牲剤に使用したシステム(図1を参照)に、可視光を照射した結果、目視できる水素ガスが溶液から発生することが確認でき、その水素発生は約12時間継続した。反応開始12時間後の水素発生量に対する触媒の回転数(TON)は、3857に達している。

この酢酸ロジウム二核錯体の水素発生効率は、同様の光増感剤を用いた既存の最も高効率に水素発生を行う単核ロジウム錯体 $[\text{Rh}(\text{dtBubpy})](\text{PF}_6)_3$  [2362 TON]やロジウムコロイド触媒[2119 TON]からなる人工光合成システムよりも優れていた。現時点でも、酢酸ロジウム二核錯体は、類似な均系の人工光合成システムの中では世界最高クラスの触媒活性を示すが、同錯体は、配位子等の分子構造の制御を通じて更に優れた水素発生触媒へと発展できると考えられる。本研究では、図2に示すアーチ型架橋配位子(L1とL2)を使用して単一分子内に2つのロジウム二核骨格を有するDimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体([1]と[2])の開発を行なった。得られたロジウム四核錯体の2つのロジウム二核骨格は、アーチ型架橋配位子の長さ起因して直接またはスペースを空けて間接的に隣接した構造を形成すると考えられ、それらの構造起因して異なる水素発生経路と水素発生効率を示すと考えられる。本研究を実施するために、まずは、既存の酢酸ロジウム二核錯体の水素発生機構に関して密度汎関数理論を使用して再度詳細な解明を試みた。その後、Dimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体([1]と[2])の開発を行い、光水素発生とその機構について詳細に研究を行なった。

この酢酸ロジウム二核錯体の水素発生効率は、同様の光増感剤を用いた既存の最も高効率に水素発生を行う単核ロジウム錯体 $[\text{Rh}(\text{dtBubpy})](\text{PF}_6)_3$  [2362 TON]やロジウムコロイド触媒[2119 TON]からなる人工光合成システムよりも優れていた。現時点でも、酢酸ロジウム二核錯体は、類似な均系の人工光合成システムの中では世界最高クラスの触媒活性を示すが、同錯体は、配位子等の分子構造の制御を通じて更に優れた水素発生触媒へと発展できると考えられる。本研究では、図2に示すアーチ型架橋配位子(L1とL2)を使用して単一分子内に2つのロジウム二核骨格を有するDimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体([1]と[2])の開発を行なった。得られたロジウム四核錯体の2つのロジウム二核骨格は、アーチ型架橋配位子の長さ起因して直接またはスペースを空けて間接的に隣接した構造を形成すると考えられ、それらの構造起因して異なる水素発生経路と水素発生効率を示すと考えられる。本研究を実施するために、まずは、既存の酢酸ロジウム二核錯体の水素発生機構に関して密度汎関数理論を使用して再度詳細な解明を試みた。その後、Dimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体([1]と[2])の開発を行い、光水素発生とその機構について詳細に研究を行なった。

### 2. 研究成果および考察

・電気化学測定と量子化学計算によるロジウム二核錯体の水素発生機構の詳細な検討

本研究で開発するロジウム四核錯体の水素発生機構を詳細に検討するためには、基本骨格となるロジウム二核錯体の水素発生機構を予め明らかにする必要がある。そこで我々は、光増感剤の代わりに

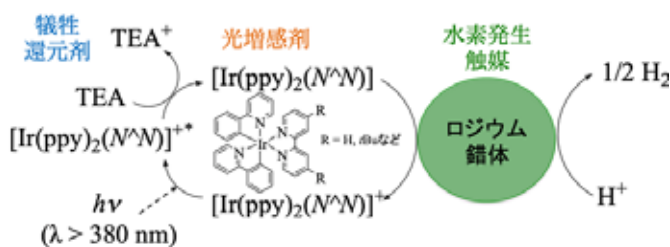


図1. ロジウム錯体を含む人工光合成システムによる水素発生反応

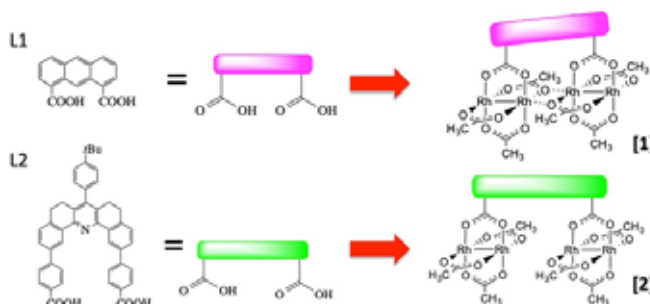


図2. 開発したDimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体

ポテンショスタットを電子供給源として利用した電気化学的測定を実施し、実験で得られた酸化還元電位の結果と量子化学計算(酸化還元電子を理論的に算出)を比較検討する事でロジウム二核錯体の水素発生機構を分子レベルで詳細に調査した。本実験で使用するロジウム二核錯体には、申請者が既に図1の光水素発生システムで高効率な水素発生を示すことを明らかにしている酢酸ロジウムを使用した。その結果、図3に示す様なHeterolytic経路の二電子還元機構で水素が生成される事が明らかになった。本機構では、ロジウム二核錯体が1電子還元された後に、水溶液中のプロトンがロジウム二核部位の一方のロジウムへ酸化的付加し、

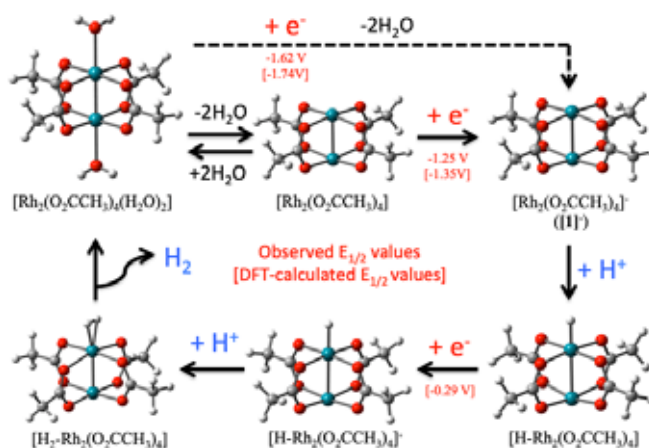


図3. ロジウム二核錯体の水素発生機構

ヒドリド-ロジウム反応中間体を形成する。この反応中間体では、プロトンが配位していないもう一方のロジウムにはプロトンが更に配位されることはない。つまり、2つのロジウムイオンのうち一方のロジウムサイトのみが水素分子形成反応に寄与している事が確認できた。本研究成果は、英化学会のDalton Transactionsに掲載され、更には、同紙のHOT ARTICLE(Top 10% article)に選出された。

#### ・ Dimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体の開発と光水素発生反応への応用

次に我々は、Dimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体の開発を実施した。配位子L1は、ジエステル前駆体を加水分解する事によって合成し、配位子L2は図4の経路に従って合成した。得られたアーチ型配位子とロジウム二核錯体の反応を様々な条件下で実施した結果、オートクレーブを用いた水熱合成法が最も適した条件である事が確認できた。得られたロジウム四核錯体は、<sup>1</sup>H NMR, TOF-MS, FT-IR, 吸収スペクトル, 元素分析によって同定した。配位子L1で架橋したDimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体([1])は、単結晶X線構造解析に成功し、その分子構造を詳細に捉える事ができている。[1]は、図5に示した様に、2つのロジウム二核骨格が直接隣接した分子構造を取っていた。一方で、[2]の良質な単結晶は未だに得られておらず構造解析の成功には至っていないが、[1]の構造と量子化学計算による構造最適化の結果から、[2]の2つのロジウム二核骨格間には、触媒反応空間が存在する事が示唆された。

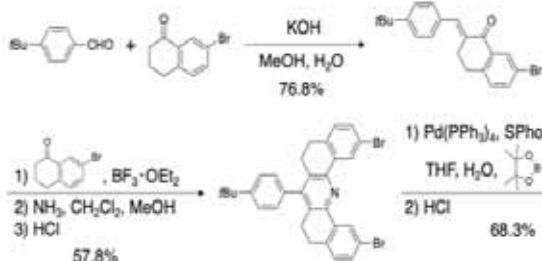


図4. 配位子L2の合成経路

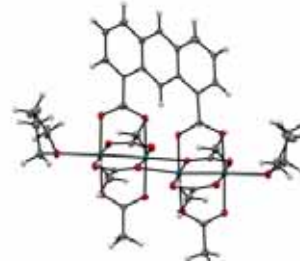


図5. 錯体[1]の結晶構造

光水素発生反応は、ロジウム四核錯体、光増感剤、犠牲還元剤から構成される人工光合成システムに対し、可視光(380nm<)を照射する事によって調査した。まず初めに、光増感剤として、シクロメタレート型イリジウム錯体、炭化窒素、カーボンナノチューブの3種類を利用し、

錯体[1]の水素発生を調査した所、シクロメタレート型イリジウム錯体を光増感剤に利用した際に最も水素発生効率が優れている事が確認できた。次に我々は、錯体[1]と[2]を水素発生触媒、[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtBubpy)]PF<sub>6</sub>を光増感剤として含む人工光合成システムの光水素発生量を調査した。その結果、錯体[1]と[2]は、酢酸ロジウム二核錯体に比べて優れた水素発生効率([1]: 10599 TON, [2]: 14747 TON)を示す事が確認できた。[2]の水素発生効率は、ロジウム錯体触媒を含む類似な均一系人工光合成システムの中では世界最高値である。次に、錯体[1]と[2]の光水素発生機構を、

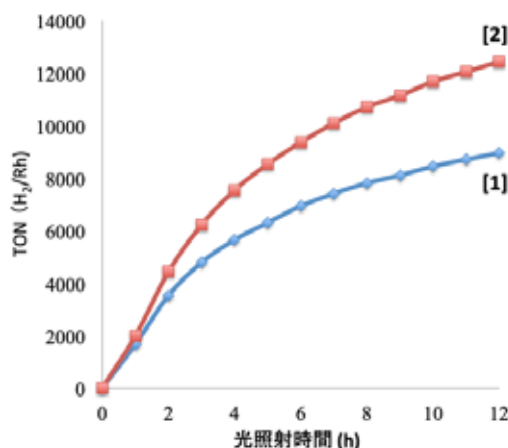


図5. ロジウム四核錯体を構成要素に含む人工光合成システムによる光水素発生(TON)の計時変化

電気化学測定と量子化学計算から調査した。その結果、錯体[1]は、酢酸ロジウム二核錯体と同様に、Heterolytic経路で水素発生を行なっている事が確認できた。錯体[1]が酢酸ロジウム二核錯体に比べ水素発生効率が優れていた

原因は、ヒドリド-ロジウム中間体の形成に使用される $\sigma(\text{Rh}_2)$ 軌道が酢酸ロジウムの同軌道に比べより不安定である事に由来することも確認できた。また、錯体[2]の高活性化の原因は、2つのロジウム二核骨格間が反応場として機能し、Homolytic経路を介して光水素発生が進行する事に由来する事が示唆された。

### 3. 将来展望

本研究では、(1)酢酸ロジウム二核錯体の水素発生機構の解明および(2)2つのロジウム二核構造を単一分子内に組み込んだDimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体の開発とそれらロジウム四核錯体を水素発生触媒に利用した人工光合成システムの開発を行なった。その結果、錯体[1]と[2]が、超高効率光水素触媒として機能することを明らかにした。上記の研究成果は、本研究分野において貴重な知見に繋がったと確信している。現時点において、開発したロジウム四核錯体は、全て均一系触媒として機能している。その為、触媒反応後のロジウム四核錯体の回収は比較的困難である。よって、今後は上記のロジウム四核錯体の触媒活性を落とすことなく固体材料等に固定する技術の探索を行い、回収・再利用を容易に行える様に改良していく事が必要であると考えられる。

### 4. 謝辞

本研究を実施するに当たり助成いただいた公益財団八洲環境技術振興財団に深く感謝申し上げます。

### 5. 研究発表

#### ・投稿論文

- 1). Intrinsic Hydrogen Evolution Capability and Theoretically Supported Reaction Mechanism of Paddlewheel-type Dirhodium Complex  
Y. Kataoka,\* N. Yano, Makoto Handa, Tatsuya Kawamoto  
*Dalton Transactions*, 2019,**48**, 7302-7312. [[Dalton Transaction HOT ARTICLES \(Top 10% articles\)に選出](#)]

#### ・投稿予定論文

- 1). Highly Efficient Photochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Dimer-of-Dimers-type Tetra-rhodium Complexes  
Yusuke Kataoka,\* Hikaru Ueda, Kazuki Arakawa, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto

#### ・招待講演 (研究成果を以下の講演で紹介した。)

- 1). ロジウム多核錯体を基盤とした人工光合成システムの開発  
片岡 祐介  
第12回中国四国地区錯体化学研究会・錯体化学若手の会 中国四国支部第4回勉強会 [岡山理科大学; 2019年5月25日], 口頭
- 2). パドルホイール型金属二核錯体のボトムアップ化による超分子金属錯体の開発  
片岡 祐介  
2019年先端錯体工学研究会ミニシンポジウムat島根大学 [島根大学; 2019年4月15日], 口頭
- 3). パドルホイール型金属二核錯体を基盤とした構造と機能性の化学  
片岡 祐介  
神奈川大学湘南ひらつかキャンパス開設30年記念 理学部・理学研究科卒業生による講演会 [神奈川大学; 2019年1月16日], 口頭
- 4). Development of Artificial Photosynthetic Systems involving Polynuclear Rhodium Complexes as Catalysts for Hydrogen Evolution: Interplay of Experimental and Theoretical Studies  
Yusuke Kataoka  
The 3rd International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, [Tokyo Metropolitan University, 22 Aug. 2018.], Oral Presentation

#### ・学会発表

- 1). 電子吸引性基を有する新規シクロメタレート型イリジウム錯体による水の光還元反応  
矢野 なつみ, 半田 真, 片岡 祐介  
錯体化学会第 68 回討論会, (仙台国際センター, 2018/7/28), 2PA-066 (ポスター).
- 2). ジカルボン酸架橋配位子を有する Dimer-of-Dimer 型ロジウム四核錯体の合成と構造に由来する性質  
荒川 和樹, 片岡 祐介, 植田 光, 矢野 なつみ, 川本 達也, 半田 真  
第 8 回 CSJ 化学フェスタ, (タワーホール船堀, 2018/10/24), P6-027 (ポスター).

#### ・学会発表予定

- 1). Photochemical hydrogen evolution from water catalyzed by Dimer-of-Dimers-type tetra-rhodium complexes  
Kazuki Arakawa, Natsumi Yano, Yusuke Kataoka  
The 8<sup>th</sup> Asia Pacific Congress on Catalysis, (Bangkok, Thailand, August 4-7<sup>th</sup>. 2019), Poster Presentation.