

氏 名 岡村 将也

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1815 号

学位授与の日付 平成28年3月24日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Development of New Transition Metal Complexes Designed
for Water Oxidation

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦
准教授 正岡 重行
教授 山本 浩史
准教授 榎山 儀恵
教授 石谷 治 東京工業大学大学院

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

水を酸化して酸素を発生させる反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) は、太陽光のエネルギーを利用して化学燃料を作り出す人工光合成を達成する鍵である。生物の光合成では、光化学系 II にある酸素発生錯体 (OEC) が、この水の 4 電子酸化反応を小さい過電圧 (0.3 V 以下) と非常に高い反応速度 ($\text{TOF} = \text{ca. } 400 \text{ s}^{-1}$) で行っている。OEC を抽出して直接利用することは難しいため、代わりとなる人工の触媒開発が長年行われてきた。しかし、OEC に匹敵するような低過電圧かつ高活性な分子性触媒の開発は、依然として遅れており喫緊の課題となっている。以上のような背景から、低い過電圧と高い活性を有する酸素発生触媒の開発を目指して、(1) ルテニウム錯体への PCET モジュールの導入と水の酸化反応への応用、(2) 高い水の酸化触媒活性を有する鉄 5 核錯体の開発、(3) PCET モジュールを導入した鉄 5 核錯体の低過電圧で駆動する水の酸化反応、の 3 つの課題に取り組んだ。

(1) 生体内の物質変換反応では、アミノ酸残基や水分子を介したプロトン共役電子移動 (PCET) が重要な役割を担っている。PCET では電子と共にプロトンが移動するため反応前後で電荷の変化が抑えられ、多電子移動反応の促進に有利であると考えられる。酸素発生触媒においても水分子が配位したルテニウム錯体 (Ru-OH_2) は、 H_2O 配位子からのプロトン解離とルテニウムの酸化が同時に起こる PCET によって、比較的低い電圧で水を酸化することができると考えられている。しかし、水の酸化に必要な 4 電子移動に対して錯体の PCET が 2 段階であることから、さらなる PCET の導入によって水の酸化反応の過電圧をより下げることが期待できる。そこで本研究では、配位子のみで PCET が可能なモジュールである 2,2'-biimidazole (H_2bim) を、水分子が配位したルテニウム錯体に導入した。電気化学的測定から、 H_2bim を導入した錯体は 4 つの PCET 過程を示すことが分かった。従来のルテニウム錯体は反応活性種の前駆体である $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ を 2 つの PCET で生成するのに対して、本錯体は 4 つの PCET により $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ 生成まで電荷を変化させずに 4 電子移動することが可能となった。その結果、電気化学的測定において水の酸化反応に帰属される触媒電流がこれまでの錯体より低電位で観測され、PCET モジュールの導入によって水の酸化反応の電位を下げることに成功した。

(2) 近年、酸素発生触媒能を有する単核の鉄錯体が数例報告され、安価で地球上に豊富に存在する鉄元素を用いているという点では理想的だと言える。しかし、そのほとんどの鉄触媒は反応中に分解することによってすぐにその活性を失い、さらにその反応速度 ($\text{TOF} = 0.06\text{-}1.6 \text{ s}^{-1}$) は、他の金属元素を用いた錯体 ($\text{TOF} = 300 \text{ s}^{-1}$ (Ru 錯体)) と比べて非常に低い。そこで、鉄錯体を用いた高活性触媒の実現を目指して、多核化による柔軟な電子移動と、近接した水分子活性サイトによる酸素-酸素結合 (O-O 結合) の促進という、2 つの戦略を触媒設計に取り入れた鉄 5 核錯体 (**1**) を用いた。鉄 5 核錯体の合成は加熱を必要とせず、室温で配位子と金属原料を塩基と共に混ぜることで合成が可能である。電気化学的測定から、 Fe(II/III) に由来する可逆な 5 つの電子移動が観測され、柔軟な電子移動能を有していることが分かった。錯体 **1** の有機溶媒中に少量の水を加え電位掃引を行った結果、水の存在下では電流値の非常に大きな増加が観測された。これは、錯体 **1** が酸素発

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

生触媒として機能していることを示している。定電位の電解による実験においても、プラントに対して大きな電流が観測されており、検出した酸素発生量から電流変換効率を計算した結果、96%以上と定量的に反応が進行していることが分かった。また、電荷量の増加が直線的であることから、錯体の高い安定性を示唆している。錯体 **1** の反応メカニズムの検討は、電気化学測定や DFT 計算の結果を基に行い、錯体の 4 電子酸化体が水分子反応した後、混合原子価の鉄オキソ中間体が生成されることが示唆された。さらに水の酸化において重要となる O-O 結合生成は、その鉄オキソ種から 10 kcal mol^{-1} 以下の活性化エネルギーでスムーズに進行すること分かった。また、鉄 5 核錯体による水の酸化反応活性を評価するため、反応の速度である TOF を電気化学的に算出した結果、 $\text{TOF} = 1,900 \text{ s}^{-1}$ となり既存の鉄錯体触媒や天然の光合成中心 (OEC) を上回る反応速度を示し、鉄錯体を用いた高活性な酸素発生触媒を開発することに成功した。

(3) 錯体触媒 **1** の発見は、今後の人工光合成の発展や触媒設計戦略の指針となる重要な成果であるが、水の酸化に必要な電圧が比較的高い点が課題である。反応に高電位が必要となる原因の一つは、反応過程において錯体の電荷が +3 から +7 まで上昇するからだと考えられる。そこで、第一章における PCET のアプローチを鉄 5 核錯体の過電圧を下げる目的で応用した。具体的には、PCET モジュールとして 3,5-bis(2-benzimidazolyl)pyrazole (H_3bip) を配位子とし、錯体 **1** と類似の構造をもつ新規鉄 5 核錯体 (**2**) を合成した。錯体 **2** に導入したプロトンが電気化学挙動に与える影響を調査する上で、錯体を電極表面に修飾することで水溶液中の測定を可能にする方法を試みた。具体的には陽イオン交換膜であるナフィオンを電極表面に塗布した後、錯体のメタノール飽和溶液に浸漬することで錯体を電極に担持した。得られた電極を用いて水溶液中で電気化学測定を行った結果、4 つの酸化波を観測することに成功した。さらに pH 変化に対する電位を詳細に調べた結果、すべての酸化波において pH の上昇に伴って電位が低下する PCET を示すことが判明した。錯体 **1** は pH を変化によってその電位は変化しないため、錯体 **2** で発現したこの pH 依存性は PCET モジュールの導入によるものと考えられる。また、錯体 **2** は錯体 **1** と比べて 4 電子酸化体の生成電位が、 1.39 V vs. SCE から 0.67 V vs. SCE へと低下し、より低い酸化電位を実現した。水の酸化に由来する触媒電流の開始電位においても、 $\text{pH} = 2.0$ から $\text{pH} = 7.0$ へ変化させるにつれて低電位シフトが観測され、また、錯体 **1** より低電位で観測されたことから、目的通りに低過電圧で駆動する酸素発生触媒であることが明らかとなった。

Summary of the results of the doctoral thesis screening

エネルギー問題の解決にむけ、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する人工光合成技術が注目されている。この人工光合成を達成するためのボトルネックの一つとなっているのが水の4電子酸化による酸素発生反応であり、高い反応速度かつ低い過電圧で駆動する触媒の開発が求められている。本学位論文では、高性能な酸素発生触媒の開発を目的とし、ルテニウム単核錯体および鉄五核錯体を研究対象の中心に据えた触媒開発基礎研究についてまとめている。論文の概要は以下の通りである。

第1章では、解離性プロトンが有機配位子に導入されたルテニウム単核錯体の合成、酸化還元挙動および酸素発生触媒作用についてまとめている。合成された錯体の構造は、ESI-TOF MS、元素分析および単結晶X線構造解析によって確認されている。配位子に導入された解離性プロトンの酸性度が金属錯体形成後も維持されていることは、紫外可視吸収スペクトルにより確認されている。電気化学測定より、このルテニウム錯体は四段階の酸化波を示し、その酸化波はpH値の増加に応じて負側にシフトすることが見出されている。この現象は、電子の放出に伴いプロトンも放出されるプロトン共役電子移動(PCET)に起因すると考察されている。また、PCETを経由するため、酸化還元の前で錯体イオンの電荷が増減せず、低電位で高酸化状態を与えやすくなり、結果的に、酸素発生過電圧の低下につながったと考察されている。

第2章では、鉄五核錯体を用いた酸素発生触媒反応とその反応機構についてまとめている。鉄五核錯体の構造は、ESI-TOF MS、元素分析および単結晶X線構造解析によって確認されている。 ^{57}Fe メスバウアー分光測定の結果から、5つの鉄イオンうち4つはII価、1つはIII価のである $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}$ の状態に単離されたことが明らかにされている。有機溶媒中での電気化学測定の結果、この $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}$ 錯体は4つの可逆な酸化波と1つの可逆な還元波を示し、 Fe(II)_5 状態から Fe(III)_5 状態まで柔軟に電子を出し入れできる錯体であることが示されている。更に、少量の水を含む混合溶媒中での電気化学測定より、この鉄五核錯体が酸素発生触媒として機能することが見出されている。触媒反応機構は、電気化学測定、 ^{57}Fe メスバウアー分光測定およびDFT計算の結果をもとに考察されている。また、詳細な電気化学解析により、酸素発生反応の過電圧は小さくないもの(> 0.5 V)、高い触媒回転頻度(1,900 s^{-1})で反応が進行することが明らかにされている。

第3章では、第2章において酸素発生触媒活性が見出された鉄五核錯体に対して、配位子に解離性プロトンを導入することにより、触媒反応の過電圧を低下させる試みがまとめられている。配位子部位に解離性プロトンを導入した鉄五核錯体が合成され、その構造はESI-TOF MS、元素分析および単結晶X線構造解析によって確認されている。様々なpH条件下での電気化学測定により、多段階のPCET挙動を示すことが見出されている。また、解離性プロトンを有しない鉄五核錯体に比べ、酸素発生の過電圧が大きく低下していることも、電気化学測定の結果から明らかにされている。

以上のように、本学位論文では、酸素発生触媒機能を有するルテニウム単核錯体および鉄五核錯体の創出に成功し、分子構造と触媒活性の相関に関して詳しく調査されており、学

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

術的意義は大きいと認められる。以上より、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。