

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)
 個人研究費
 2010年度研究成果報告書

研究代表者	所属・職名	氏名
	理学部化学科・准教授	和田 亨 印
研究課題	エネルギー変換を指向した金属錯体触媒の開発	
研究期間	2010年度	
研究経費	600,000円	

研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)

化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換システムを構築する上で鍵となる「水の酸化反応」と「酸素の還元反応」を高効率で触媒する金属錯体の開発を目的とし、①イリジウム錯体を用いた水の酸化反応と、②コバルト錯体を用いた酸素還元反応について研究を行った。研究①では新規に開発した単核のイリジウム錯体が水の酸化反応に対して触媒活性を有することを明らかにした。研究②では、新規複核コバルト錯体が、これまでに報告されている代表的な酸素還元触媒と比較して100倍程度速い反応速度で酸素還元反応を触媒することを明らかにした。

キーワード(研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[エネルギー変換] [触媒] [遷移金属錯体]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

① イリジウム錯体を触媒とする水の酸化反応

代表的な化学エネルギーである水素を生成する最もクリーンな方法は太陽光を用いて水 (H_2O) を水素 (H_2) と酸素 (O_2) に分解する「水の完全分解反応」である。現在も盛んな研究が行われているが、その光量子収率は数パーセントであり、未だ発展途上にある。その理由は $0\text{ V (vs. NHE, pH0)}$ で進行するプロトン還元による水素発生ではなく、むしろ $+1.23\text{ V}$ という高い酸化電位を必要とする水の酸化反応の進行が遅いためであると考えられている。従って、水の酸化反応を効率よく促進する触媒の開発は、クリーンな水素生産の鍵である。

これまでに我々は、剛直な二核化配位子ビス(ターピリジル)アントラセン(btpyan)を用いて合成した複核ルテニウム錯体 $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{Bu}_2\text{q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ ($\text{Bu}_2\text{q} = \text{dibutylquinone}$) が水の酸化反応に対して高い触媒活性を有することを明らかにしてきた。しかし、この錯体は合成が難しく、また反応を進行させるのに高電位を必要とする問題点を有している。そこで本研究では、合成が比較的容易であり、かつ非常に高活性で耐久性も高い触媒を開発することを目的として、新規な単核および複核イリジウム錯体の開発を行った。

まず、単核のイリジウム錯体の合成を行った。 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ ($\text{cod} = \text{cyclooctadine}$) と二倍量のピフェニレン(bph)の反応により $[\text{IrCl}(\text{bph})(\text{cod})]$ を得た。この $[\text{IrCl}(\text{bph})(\text{cod})]$ にターピリジン(trpy)を作用させると $[\text{IrCl}(\text{bph})(\text{trpy})]$ を生成した。最後に $[\text{IrCl}(\text{bph})(\text{trpy})]$ を $\text{Ag}(\text{BF}_4)$ で処理することにより、目的とする $[\text{Ir}(\text{OH}_2)(\text{bph})(\text{trpy})](\text{PF}_6)$ (**[1]** (PF_6))) を得た。

錯体 **[1]** (PF_6) の含水アセトニトリル溶液のサイクリック・ボルタンメトリーを測定したところ、 $+1.4\text{ V}$ 以上の電位で水を酸化して酸素を発生することが示唆された。さらに錯体 **[1]** (PF_6) を触媒、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ を酸化剤として水の酸化反応を行ったところ、確かに酸素が発生していることが酸素センサーにより確認された。錯体 **[1]** (PF_6) は極端に水に対する溶解度が低く、 100% の水中で反応を行うことが出来なかった。また、この溶解度の低さが原因となり、当初計画していた複核錯体の合成には成功しなかった。しかし、僅かにしか水に溶解していないにもかかわらず水の酸化反応を触媒したという結果は、錯体 **[1]** (PF_6) の溶解度が向上すれば極めて活性の高い触媒となることを予想させる。今後は錯体 **[1]** (PF_6) に OH 基や COOH 基を導入することにより水に対する溶解度を向上させ、より高活性な水の酸化反応触媒の開発へ進展させる予定である。

② コバルト錯体を用いた酸素還元反応

好気性生物は食物の酸化に酸素還元反応を組み合わせることにより、生命維持に必要なエネルギーを獲得している。また、次世代の発電システムを中心になると期待されている燃料電池では、様々なタイプの燃料電池が存在するが、全ての燃料電池のカソード反応は酸素還元反応なのである。従って、酸素を還元し水を生成する反応はエネルギー変換の観点から最も重要な反応だと言っても過言ではない。燃料電池のカソード電極には白金触媒が用いられている。今後、燃料電池が一般に普及していくに従って白金資源が枯渇することが懸念されている。白金に代わる安価な触媒の開発が求められている。

以前からある種のコバルト錯体は酸素分子に対する親和性が高く、空気中の酸素分子と結合して Co-O-O-Co 錯体を形成することが知られている。空気中で $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bpy})(\text{trpy})]^+$ ($\text{bpy} = \text{bipyridine}$) から Cl^- を取り除くと、酸素分子と反応し、 $[\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{trpy})\}(\mu\text{-O}_2)]^{4+}$ を形成する。この錯体を化学的あるいは電気化学的に還元しても、酸素還元反応を触媒することはない。これは Co^{III} が Co^{II} に還元されると 5 配位を好む傾向が強くなり、 O_2 を解離してしまうためだと考えられる。そこで、以前より頑強な架橋配位子により複核コバルト錯体を形成し、 O_2 の解離を抑制する試みがなされている。福住らは、二つの Co (ポルフィリン) をアントラセンやピフェニレンで架橋した複核錯体の酸素還元反応について詳細な検討を行い、反応が四電子過程で進行することを明らかにしている。しかし、ポルフィリンが -2 価で電子供与性の強い配位子であることから Co の還元電位が低い。その結果酸素還元が進行する電位もかなり負側である。

本研究において我々は、二つのターピリジンをアントラセンで架橋した二核化配位子 btpyan を用いて、複核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{bpy})_2(\text{btpyan})]^{4+}$ (**[2]** $^{4+}$) の合成に成功した。錯体 **[2]** $^{4+}$ の中心金属であるコバルトに配位している bpy と btpyan は中性で電子受容性が高い配位子である。そのため、**[2]** $^{4+}$ の Co は比較的正側の電位で還元されると予想される。

[2] $^{4+}$ の合成は以下の通りに行った。まず $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と btpyan をエタノール中で加熱攪拌した。その溶液に bpy を加えた後、空気を溶液に吹き込みながら環流すると、目的とする **[2]** $^{4+}$ を得た。

研究成果の概要 (つづき)

[2]⁴⁺のベンズニトリル中におけるサイクリック・ボルタンメトリ-(CV)をアルゴン雰囲気下で測定した。 $E_{1/2} = +0.10 \text{ V}$ と $E_{1/2} = -0.18 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag⁺)に準可逆な一電子ずつの酸化還元波が観測された。開回路電位が+0.27 Vであったことから、これらの酸化還元波は[Co^{III}, Co^{III}]⁴⁺/[Co^{III}, Co^{II}]³⁺と[Co^{III}, Co^{II}]³⁺/[Co^{II}, Co^{II}]²⁺の酸化還元反応に由来するものと考えられる。これらより正側の $E_{pa} = +0.30 \text{ V}$ に不可逆な酸化波が観測され、これは[Co^{III}, Co^{III}]⁴⁺が1電子酸化されるとともにO₂を解離したものと考えられる。一方、二つの準可逆な酸化還元波よりも負側の $E_{pc} = -0.40 \text{ V}$ に不可逆な還元波が観測された。溶液に酸素ガスを5分間通し、溶液を酸素飽和にした後にCVを測定すると、 $E_{pc} = -0.40 \text{ V}$ の不可逆な還元波の電流量が増大した。この結果は、 $E_{pc} = -0.40 \text{ V}$ で錯体[2]⁴⁺が酸素還元反応を触媒していることを示す。

酸素を水へ還元する反応する際には、いくつかの経路が考えられる。例えば一旦酸素を2電子還元して過酸化水素を生成し、さらに過酸化水素を2電子還元して水へと還元する経路では、酸素から過酸化水素を生成する平衡電極電位が+0.28 V (vs. NHE, pH 7)であるため、最低でも+0.28 Vの還元電位が必要となる。一方、酸素を4電子還元して水を生成する反応の平衡電極電位は+1.32 Vである。従って、段階的な還元反応に比べ4電子還元反応の方がより正側の電位で酸素を還元することが出来る。エネルギー変換の観点からは、還元反応は出来る限り正側の電位で進行することが肝要である。つまり酸素還元反応は4電子過程で進行する方が好ましい。

福住らは、Co (ポルフィリン) 二量体を触媒とする酸素還元反応を検討する際に、フェロセンを還元剤とする方法(Fukuzumi-Guilard 法)を用いている。フェロセンは過酸化水素を直接還元しないため、酸素の2電子還元反応が進行すれば、酸素に対して2倍量のフェロセニウムが生成し、酸素の4電子還元が進行すれば4倍量のフェロセニウムが生成する。従って、生成したフェロセニウムを定量することによって酸素還元反応の経路を知ることが出来る。

そこで、錯体[2]⁴⁺を触媒とする酸素還元反応をFukuzumi-Guilard 法で行った。その結果、68%が4電子過程で、32%が2電子過程で反応が進行することが分かった。また、これまでに報告されている触媒系では、度同じ反応条件下で反応が終結するまでに100秒以上の時間を要したのに対して、本反応系では2秒以内に終結する。まだ厳密な反応速度の決定には至っていないが、錯体[2]⁴⁺が酸素還元反応に対して、極めて活性の高い触媒であることが分かった。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文

無し

② 図書

無し

③ シンポジウム・講演会等の開催

無し

④ その他 (学会発表)

1. 和田 亨、田中晃二、第43回酸化反応討論会、東京、2010年11月13日
2. 和田 亨、日本化学会 第4回関東支部大会シンポジウム 2010年8月31日