

## 立教大学学術推進特別重点資金(立教 S F R)

## 大学院学生研究

## 2020年度研究成果報告書

|   |   |  |  |         |        |    |    |
|---|---|--|--|---------|--------|----|----|
| 研究科名  | 立教大学大学院   |  |  | 理学      | 研究科    | 化学 | 専攻 |
| 研究代表者<br>(2021年3月現在<br>のものを記入)                    | 在籍課程・学年・学生番号  |  |  | 氏名      |        |    |    |
|   | <input type="checkbox"/> 博士前期課程 年<br><input checked="" type="checkbox"/> 博士後期課程 2年<br>(学生番号: 19RB001E ) |  |  | 有馬 弘晃 印 |        |    |    |
| 指導教員  | 所属部局・職  |  |  | 氏名      |        |    |    |
|   | 理学部・教授  |  |  | 和田 亨 印  |        |    |    |
| 自然・人文<br>・社会の別                                    | 自然・人文・社会  |  |  | 個人・共同の別 | 個人・共同名 |    |    |
| 研究課題  | 二核コバルトポリピリジル錯体を用いた高活性小分子変換触媒系の開発  |  |  |         |        |    |    |
| 研究組織<br>(研究代表者<br>・共同研究者)<br>※2021年3月現<br>在のものを記入 | 在籍研究科・専攻・課程・学年  |  |  | 氏名      |        |    |    |
|   | 理学研究科・化学専攻・博士課程後<br>期課程 2年  |  |  | 有馬 弘晃   |        |    |    |
| 研究期間  | 2020 年度   |  |  |         |        |    |    |
| 研究経費<br>(1円単位)                                    | (支出金額) 250,000円 / (採択金額) 250,000円   |  |  |         |        |    |    |

## 研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

近年、水、酸素、二酸化炭素、窒素などの小分子を用いた新たなエネルギーサイクルの構築が求められている。例えば、水の分解によって水素と酸素を生成することは、水素エネルギー社会を達成する上で必要不可欠である。また、水素を燃料として発電する燃料電池では、水素の酸化と酸素の還元の二つの小分子変換反応を用いている。燃料電池の起電力は、それぞれの反応の電位によって決定されることから、各反応を平衡電極電位付近で進行させることが求められる。これらの、水分解および水素と酸素の変換を効率的に行うには、それぞれの反応に適した触媒開発が必須となる。以上より本研究では、金属錯体を基盤とした小分子変換触媒の開発を行った。

## 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。)

{ コバルト錯体 } { 酸化還元反応 } { 触媒 }

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)

産業革命以降、化石燃料の大量消費による大気中の二酸化炭素濃度の上昇が原因となり、地球温暖化が深刻化している。また、地球上に埋蔵されている化石燃料自体も枯渇する可能性があることから、環境負荷の小さい新たなエネルギーシステムの開発が急務となっている。近年、注目されているシステムの一つとして、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する燃料電池がある。燃料電池は、水素、メタノール、アンモニア等の小分子を燃料として駆動する発電システムである<sup>1</sup>。その原理は、カソードで酸素の還元を、アノードで先述した小分子の酸化を行い、それぞれの反応の電位差によって発電する。現在、燃料電池を搭載した自動車や自家発電装置の開発が進められており、一部は製品化に成功している。しかし、主な二つの課題によって、十分に普及することが困難になっている。

課題の一つは、カソードの酸素還元反応の触媒開発である。現在、カソードの酸素還元触媒には、主に白金を炭素に担持した材料が用いられている。しかし、白金が高価かつ希少であることに加え、反応に 200 mV 程度の過電圧が必要となることが問題点となる。白金以外の触媒として、固体触媒では鉄やコバルトを窒化炭素などに担持した材料がある<sup>1</sup>。また、分子性触媒では、好気性生物の細胞に含まれる酸素還元酵素の構造を参考に、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの金属と種々の有機分子を組み合わせた錯体が報告されている<sup>2</sup>。しかし、これらの触媒は、白金触媒と比べると過電圧、反応選択性および反応速度などの観点で課題が残っている。そのため、より高い効率で酸素還元を進行させる触媒の開発が求められている。もう一つの課題は、燃料となる小分子の生産である。現在、水素およびメタノールの主な生産方法は、化石燃料や天然ガスを原料とした水蒸気改質法である。また、アンモニアは、ハーバーボッシュ法による窒素固定によって生産される。前者は、枯渇の可能性がある化石燃料や天然ガスを用いることから、将来的にこの方法による水素・メタノールの生産は不可能となる可能性が高い。また、後者は大気中に豊富に存在する窒素を原料とするが、反応自体が高温・高圧下という非常に大きなエネルギーを消費する条件でなければ進行しない。従って、それぞれの燃料となる小分子の生産方法を根本的に変える必要がある。最も環境負荷の小さい方法としては、太陽光を用いた水の分解、および二酸化炭素・窒素の還元が考案されている。しかし、これを達成するためには、光エネルギーを化学エネルギーに変換するための触媒が必要となる。そのため、世界的に各光反応の触媒の研究が進められている<sup>3,4</sup>。

以上のような背景から、本研究では酸素などの小分子変換反応を効率的に進行させる新規触媒の開発を目指した。触媒として、ポリピリジル系配位子を有する二核コバルト錯体を用いた。ポリピリジル系配位子は、多くの類縁体があることから、各反応に合わせて分子設計を変更することができる。また、コバルトは、これまでに酸素還元のみならず二酸化炭素還元やプロトン還元による水素発生に対しても触媒活性を示すことと<sup>3,4</sup>、酸素還元反応においては他の金属を用いた錯体より比較的小さい過電圧で進行させることが報告されている<sup>5</sup>。このような特徴を持つことから、配位子を変更したコバルト錯体を合成し、各反応に対して配位子の違いが与える影響を検討した。

## ・二座配位子を変更したキサントゲン架橋二核コバルト錯体の合成

触媒としてコバルトポリピリジルユニットをキサントゲンで架橋した二核錯体(1)を用いた。これまでの研究から、キサントゲンは構造中の  $sp^3$  炭素によって、錯体全体を柔軟に構造変化させることが分かっている。このような柔軟性は基質に合わせた構造変化を可能とし、複数の反応系の触媒として適用できると考えた。そこで、この構造を基盤として、構造中に異なる置換基を導入した錯体を合成した。置換基として、電子供与性の  $t$ Bu 基(2)および  $CH_3$  基(3)、電子求引性の Br 基(4)および  $CF_3$  基(5)、プロトン供与性の OH 基(6)を導入した錯体を合成した。各錯体は、キサントゲン架橋配位子に対して、コバルト塩および各置換基を有する類縁体を反応させることで合成した。同定は、 $^1H$  NMR と質量分析から行った。また、ラマン分光測定により錯体 1-5 は、コバルト間が酸素で架橋された構造であることを確認した。

## 研究成果の概要 (つづき)

## ・酸素還元反応に対する各錯体の置換基効果の検討

各錯体の電気化学的な酸素還元反応に対する触媒活性を検討した。各錯体を塗布した電極を用いて、酸素飽和緩衝液中で電気化学的測定を行った。いずれの場合も、酸素還元由来する触媒電流が観測された。強い電子供与性の  $t\text{Bu}$  基および電子求引性の  $\text{CF}_3$  基を有する錯体 **2**, **5** は、無置換の錯体 **1** より触媒反応に大きな過電圧が必要であった。これまでの研究から、酸性条件における錯体 **1** の触媒反応の初期過程は  $\text{Co(III)}_2$  ハイドロペルオキシ錯体へのプロトン付加と還元が協奏的に進行する PCET 反応であることが分かっている。錯体 **2** の場合は、 $t\text{Bu}$  基によってコバルト中心の電子密度が大きく上昇したことで、反応初期過程の還元が進行しにくくなり、無置換の錯体より大きな過電圧が必要となったことが予想される。一方で **5** の場合は、 $\text{CF}_3$  基によってペルオキシ配位子上の電子密度が低下したことでプロトン付加が起きづらくなり、PCET 過程が進行しにくくなったと考えた。一方で、 $\text{CH}_3$  基および  $\text{Br}$  基を有する錯体 **3**, **4** は、**1** と触媒開始電位に大きな違いはなかったが、触媒電流は **3** が最も大きくなった。想定される反応機構において、錯体が還元された後に生成する  $\text{Co(II)}_2$  錯体は酸素と反応し、 $\text{Co(III)}_2$  ペルオキシ錯体を生成する。このとき、酸素は  $\text{Co(II)}_2$  錯体から電子を受け取り還元されることから、 $\text{Co(II)}_2$  錯体の反応性が反応速度に影響する。従って、 $\text{CH}_3$  基の電子供与性が中間体の反応性を向上させたことで、錯体 **3** の触媒電流が最も大きくなったと考えた。以上の結果から、**1-5** の中では **3** が酸素還元反応に対して高い活性を示したと推察した。しかしながら、置換基の電子的効果により触媒反応の過電圧を低下させることは困難であり、過電圧を低下させるためには、触媒反応中の PCET 過程の効率化が必要であることが明らかとなった。

一方で錯体 **6** は、他の錯体より小さい過電圧で酸素還元を触媒した。これは反応点となる  $\text{Co}$  中心の近傍に  $\text{OH}$  部位を有することで PCET 過程が効率的に進行し、過電圧が低下したと考えた。ただし、電気化学的な測定のみでは  $\text{OH}$  基が触媒反応に与える影響を詳細に検討することができない。そのため、還元剤とプロトン源を含む空気飽和有機溶媒中で錯体 **1**, **6** を触媒とした化学的な酸素還元反応を行った。この実験では、反応中に消費される還元剤の濃度の時間変化から、反応選択性および反応速度を求めることができる。高酸濃度条件では、どちらの錯体も酸素に対して 4 倍の還元剤が消費したため、高選択的に酸素の四電子還元を触媒することが分かった。また、反応の初速度は **6** より **1** の方が 10 倍程度高い値を示した。一方で、低酸濃度条件では、**1** より **6** の方が 60 倍ほど高い反応速度を示した。このことから、**6** は低酸濃度条件でプロトンリレー部位が効果的に働き、無置換の **1** より効率的に酸素還元を進行させることが明らかとなった。現在は、電気化学および分光化学的測定から反応中間体を推定し、反応機構の詳細を検討している。

## ・電気化学的水素発生および二酸化炭素反応に対する触媒活性の評価

錯体 **6** のプロトン供与性置換基は、酸素還元反応の効率化に影響することが分かったため、その他の小分子変換反応に対する触媒活性も検討した。電気化学的測定により、酸性有機溶媒中における錯体 **1** と **6** を触媒とした場合の、水素発生および二酸化炭素還元反応に対する触媒活性を比較した。その結果、いずれの錯体も 4 電子還元されると同時に触媒電流が観測されたが、触媒開始電位に大きな違いは見られなかった。**6** のプロトン供与基の効果は、酸濃度や溶媒によって反応に対する影響の大きさが変わるため、今後は更なる反応条件の検討を行っていく。また、光増感剤を用いた光化学的な水素発生および二酸化炭素還元反応を行い、反応速度や選択性に対する配位子の影響や、反応機構の詳細を検討していく予定である。

## 参考文献

- 1) M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594.
- 2) M. L. Pegis, C. F. Wise, D. J. Martin, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2340.
- 3) W. Zhang, W. Lai, R. Cao, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3717.
- 4) Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2015**, *25*, 106.
- 5) N. Levy, A. Mahammed, M. Kosa, D. T. Major, Z. Gross, L. Elbaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14080.

※この(様式2)に記入の成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差控え期間等を記入した調書(A4縦型横書き1枚・自由様式)を添付すること。

**研究発表** (研究によって得られた研究成果を発表した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。なお、成果発表を確認できる資料を合わせて提出してください。)

- 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)

④ その他 (学会発表)

国内学会・シンポジウム等における発表 [口頭 3 件]

(口頭発表) [3 件]

④-1. ○**Hiroaki Arima**, Takashi Nakazono, Tohru Wada, “Substituent Effects on Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes Having Substituted 2,2'-Bipyridines”, 錯体化学会 第 70 回討論会、2020 年 9 月(オンライン開催).

④-2. ○**有馬弘晃**、中菌孝志、和田 亨、“二核コバルトポリピリジル錯体による酸素の四電子還元と光化学的酸素脱離反応”、新学術領域第一回若手交流オンラインセミナー、2020 年 12 月(オンライン開催).

④-3. ○**有馬弘晃**、中菌孝志、和田 亨、“二核コバルト錯体触媒による酸素還元反応に対するピピリジン配位子上の置換基効果”、日本化学会 第 101 春季年会(2021)、2021 年 3 月(オンライン開催).