

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

2019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 (2020年3月現在 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 <input checked="" type="checkbox"/> 博士後期課程 1年 (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・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	四重架橋二核錯体を用いた高活性な小分子還元触媒系の構築				
研究組織 (研究代表者 ・共同研究者) ※2020年3月現在 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・博士課程後期課程1年			有馬 弘晃	
研究期間	2019年度				
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 499,928円 / (採択金額) 500,000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。)

小分子(酸素、二酸化炭素、窒素など)の変換は、エネルギー変換反応と密接な関わりがあり、古くから研究が行われている。特に環境負荷の小さいエネルギー変換システムとして知られる燃料電池では、水素の酸化と酸素の還元の一つの小分子変換反応を用いて発電しており、化石燃料を用いた従来のエネルギー変換に代わる新たなシステムとして注目されている。このシステムを運用する上で、高い起電力を得るためには、各反応を効率的に進行させる触媒が必要不可欠である。以上より、本研究では小分子を効率的に変換する反応系の構築を目指し、金属錯体を基盤とした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。)

{ 金属錯体 } { 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。)

近年、化石燃料の大量消費による二酸化炭素の放出が原因となり、地球温暖化やエネルギー問題が深刻化している。そのため、化石燃料を用いない環境負荷の小さいエネルギー変換システムの開発が求められている。その中で、燃料電池は水素を燃料とし水のみを排出することから非常にクリーンなシステムとして注目されている。燃料電池の原理は、アノードで水素の酸化、カソードで酸素の四電子還元を行い、それぞれの反応の電位差を用いて発電する。現在、このシステムの課題としてカソードの酸素還元反応を効率的に触媒する物質の開発と燃料となる水素の生産が挙げられる。前者については、現在白金が酸素還元触媒として高い活性を示すことが報告されている。しかし、白金は、希少かつ高価な金属であるため、触媒として用いるには高いコストがかかること課題となっている。そのため、白金に代わる効率的な酸素還元触媒の開発が求められている。一方、自然界では、好気性生物の呼吸において酵素シトクロム *c* オキシダーゼ (CcO) が効率的に酸素を還元している。 CcO による酸素還元の活性点は鉄ポルフィリン及び銅イミダゾール部位で構成された二核錯体であるため、これを参考にすることで人工系においても安価な金属を用いた錯体が高活性な酸素の四電子還元触媒となることが期待できる。後者の水素の生産は、可視光を用いた水の完全分解やメタノールまたはアンモニア等の分解による水素生成が研究されている。特にメタノールおよびアンモニアは気体である水素と比べて運搬が容易であり、また二酸化炭素や窒素の還元生成物であることから、二酸化炭素または窒素還元触媒についても広く研究が行われている。しかし十分な活性を有する触媒の報告例はまだない。このような背景から、本研究では酸素などの小分子を効率的に変換する反応系の構築を目指し、新規錯体触媒の開発を行った。触媒としてメソ位の置換基を変更したポルフィリンまたはポリピリジル化合物(ターピリジンおよびビピリジン類縁体)を配位子とした二核コバルト錯体の合成と触媒活性の検討を行った。ポルフィリンは、大環状効果による錯体からの金属の脱離の抑制と容易にメソ位の置換基を変えることができるという特徴がある。また、ポリピリジル配位子を有する単核コバルト錯体は酸素を容易に捕捉するが酸素還元を触媒しないことが知られている。このような特徴が反応に対してどのような影響を与えるか検討した。

・アントラセンで架橋したポルフィリンの合成

二核錯体を形成可能なポルフィリン配位子の合成を目指し、5, 10, 15, 20- テトラキス(4-ブromoフェニル)ポルフィリンおよびアントラセン-1,8-ジボロン酸を原料とし、ポルフィリンに対しアントラセンジボロン酸の等量を 2 倍にして鈴木宮浦カップリング反応を用いて多重アントラセン架橋ポルフィリンの合成を試みた。その結果、様々な溶媒に対し難溶性な生成物が得られた。これはポルフィリン上に四つの反応部位があることから、三つ以上のポルフィリンがアントラセンで架橋された配位高分子が生成したと推測した。そこで次にポルフィリンに対してアントラセンジボロン酸を 0.5 等量加えて、一か所のみ架橋したポルフィリンの合成を試みた。しかし、多数の副生成物が確認されたことと生成物の溶解性が低いことから合成検討が困難であった。そこで架橋構造をビニレン基に変更したポルフィリンの合成を検討した。

・ビニレン基で架橋した多核ポルフィリン錯体の合成

ビニレン架橋ポルフィリンの合成は、亜鉛を導入したテトラビニルフェニルポルフィリンを原料とし、グラブス触媒を用いて行った。はじめに 5, 10, 15, 20- テトラキス(3-ビニルフェニル)ポルフィリンと酢酸亜鉛を DMF 中で還流し、テトラビニルフェニルポルフィリン亜鉛錯体を合成した。次にテトラビニルフェニルポルフィリン亜鉛錯体に対して 0.5 等量のピラジンを加えて二量化した後、グラブス触媒を用いてメタセシス反応を行った。その結果、ビニレン基で架橋された二核ポルフィリン亜鉛錯体が確認されたが、副生成物として三つのポルフィリンがビニレン基で架橋されたポルフィリン三量体が同時に生成していた。これについては、ピラジンによる二量化が不十分だったことが原因として考えられる。今後、選択的に二核錯体を合成可能な反応条件を検討する予定である。

研究成果の概要 つづき

・フェニル基及びナフチル基を導入したコバルトポルフィリン錯体の合成と触媒活性の検討

化学結合により対面に二核化した錯体は、金属間で基質を捕捉することにより安定な反応中間体を形成することが知られている。中間体の安定化は多電子還元反応を進行させる上で適切な構造であるが、反応速度を上げるためには各中間体に合わせて金属間距離を変化できる柔軟性が求められる。この点において剛直な構造で架橋した二核構造は不利であるといえる。そこで直接結合させるのではなく、弱い相互作用によって二量化することで柔軟に金属間距離を変更させる触媒の開発を目指した。触媒としてポルフィリンのメソ位にフェニル基およびナフチル基を導入したコバルト錯体を合成した。フェニル基およびナフチル基によって共役系が拡張することで錯体同士の二量化が促進されると考えた。フェニル基を導入した錯体はビフェニル-4-カルボキシアルデヒドとピロールの反応によりポルフィリンを合成した後、酢酸コバルトと反応させることで合成した。ナフチル基を導入した錯体は、5, 10, 15, 20- テトラキス(4-ブロモフェニル)ポルフィリンおよびナフタレン-1-ボロン酸を原料とし、ポルフィリンに対しナフタレンボロン酸を4等量加え鈴木宮浦カップリング反応を用いてポルフィリンにナフチル基を導入した後、酢酸コバルトと反応させることで合成した。各錯体について、ベンゾニトリル中でサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、コバルトおよびポルフィリンに由来する酸化還元波が観測された。プロトン源として過塩素酸を加え酸素下で測定したところ、コバルトが三価から二価に還元された後、酸素還元由来する触媒電流が観測された。次にグラッシーカーボン(GC)電極上に錯体を塗布し不均一触媒とした上で、酸素飽和 1M 硫酸中で測定したところ、水中においても同様に酸素還元を触媒することが分かった。また、同様に錯体を修飾した回転リングディスク電極を用いて測定したところ、酸素の二電子還元生成物である過酸化水素の生成を確認した。酸素還元反応中で中間体が安定化された場合、四電子還元生成物である水が生成することから、不均一系においては、これらの錯体は中間体を安定化せず酸素の二電子還元を触媒することが分かった。今後、錯体を溶媒に溶解させた均一系条件における反応選択性について検討する予定である。

・様々な二座配位子を導入した二核コバルトポリピリジル錯体の合成と触媒活性の評価

これまでに我々は様々な構造で架橋した二核ターピリジンビピリジンコバルト錯体が酸素還元を触媒することを報告した。中でもキサントゲンで架橋した二核錯体は高い反応速度で触媒することが分かっている。しかし、電気化学的な酸素還元においては過電圧が高いことが課題となっていた。そこで二座配位子であるビピリジン上の置換基を変更し、触媒活性を検討した。置換基としてメチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基を用いたところ、有機溶媒中ではトリフルオロメチル基を有する錯体の触媒活性が低く、他の錯体はビピリジン錯体とほぼ同等の活性であった。一方で錯体をアセトン/水混合溶媒に溶解させ測定した場合はヒドロキシ基を有する錯体のみがビピリジン錯体より小さい過電圧で触媒した。これは、ヒドロキシ基が反応中間体へ効率的にプロトンを供給しているためと考えている。今後、詳細な反応機構について検討していく予定である。

本研究では、新規ポルフィリンおよびポリピリジル錯体の合成を行い、酸素還元反応に対する触媒活性を検討した。アントラセンで架橋したポルフィリンの合成は多数の副生成物が生じることから合成が困難であったが、架橋部位および触媒を変更することで合成が可能となったため、今後配位子の合成条件および二核錯体の合成と触媒活性を検討する予定である。また、フェニル基およびナフチル基を導入したポルフィリン錯体は、均一系における反応性を今後も検討していくとともに、修飾電極として用いたときの結果から安定な電極触媒となることも期待される。二核コバルトポリピリジル錯体は二座配位子を変更することで反応性が大きく変化した。特にヒドロキシ基を導入した場合に過電圧が低下したことから、プロトン伝達が触媒活性の向上に大きく影響することが示唆された。

※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、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A 4 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)

④-1. 国際学会・シンポジウム等における発表[ポスター1件]

(ポスター発表)[1件]

④-1-1. ○**Hiroaki Arima**, Takashi Nakazono, Tohru Wada, "Effect of Bridging Ligands on Four-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes", International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019), Hiroshima, Japan, November, 2019.

④-2. 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]

④-2-1. ○**Hiroaki Arima**, Takashi Nakazono, Tohru Wada, "Four-Electron Reduction of Dioxygen Catalyzed by μ -Peroxido Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes", 錯体化学会 第69回討論会、2019年9月(愛知).

④-2-2. ○**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触媒による酸素の四電子還元とその反応機構の解明"、日本化学会 第9回CSJ化学フェスタ2019、2019年10月(東京).

④-2-3. ○**Hiroaki Arima**, Takashi Nakazono, Tohru Wada, "Substituent Effects on Four-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes", 第100回日本化学会年会、2020年3月(千葉).