

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

大学院学生研究

2022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 (2023年3月現在 のものを記入)	在籍課程・学年		氏名	
	<input checked="" type="checkbox"/> 博士前期課程 2年 <input type="checkbox"/> 博士後期課程 年		菅原 大地	
指導教員	所属部局・職名		氏名	
	理学部・教授		和田 亨	
自然・人文 ・社会の別	自然		個人・共同の別	個人
研究課題	大環状配位子により支持された二核金属錯体が触媒する酸素発生反応の機構解明			
研究組織 (研究代表者 ・共同研究者) ※2023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 博士前期課程 2年		菅原大地	
研究期間	2022 年度			
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 398,762円 / (採択金額) 400,000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。)

化石資源の枯渇を背景に、次世代エネルギーである水素をクリーンに得る手法として可視光を駆動力とした水の完全分解反応に期待が寄せられている。この反応は光増感剤を介し、水素発生反応(プロトン還元反応)と酸素発生反応(水の酸化反応)が同時に進行する。したがって、水素発生触媒の開発同様、水の酸化触媒の開発も非常に重要である。しかし、従来の水の酸化を触媒する錯体はルテニウムやイリジウム、といった高価で希少な金属を用いた触媒が中心であり、鉄のような安価で豊富に存在する金属を用いた触媒の開発が重要である。そこで本研究では高活性な鉄錯体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。)

[人工光合成] [水の酸化触媒] [鉄錯体触媒]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)**二核鉄錯体、及び鉄亜鉛錯体の光化学的な水の酸化反応**

触媒として $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ 、光増感剤として $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジン)、犠牲酸化剤として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を含む溶液に可視光を照射したところ、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ は触媒回転頻度 (TOF) = 8.7 s^{-1} 、触媒回転数 TON = 2730 で酸素を発生した。この値は鉄錯体の中では最も高い値であり、特に TON は既報の錯体触媒の中で最も高い値を示した。また、犠牲酸化剤が酸素へ変換された割合を示す $\text{O}_{2\text{yield}}$ は 95% だった。このことから、ほぼ全ての犠牲酸化剤を消費したために反応が停止したと考えられる。反応後の溶液を分液し、抽出した有機層をメタノールで希釈し ESI-MS を測定した。反応前の ESI-MS には、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ から二つの Cl^- が解離し、測定溶媒である MeOH からプロトンが解離した MeO^- が 2 つ付加した $m/z = 1663.3$ と、 MeO^- が 1 つ付加した $m/z = 1630.9$ 、および何も付加していない 1599.6 が観測された。反応後の ESI-MS にも同じ MS シグナルと、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ から二つの Cl^- が解離し H_2O が付加した $m/z = 1618.3$ が観測され、解離した DNCH や分解物と考えられるイオン種は検出されなかった。光反応前に $m/z = 1599.6$ に観測された MS シグナルは、 $m/z = 1600.9$ にシフトし、同位体パターンも異なっている。光反応前の MS スペクトルで観測された $m/z = 1599.6$ は、ESI-MS 測定条件下で、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ から二つの Cl^- が解離し、一電子酸化された化学種に一致する。一方、 $m/z = 1600.9$ は、同じく $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ から二つの Cl^- が解離し、 H^+ が付加したものと帰属している。光反応後には、ほとんどの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ は消費され、溶液は酸性化しているため、このような違いが現れ、光反応後の ESI-MS では、 $m/z = 1599.6$ のイオン種と $m/z = 1600.9$ のイオン種が混在したために、同位体パターンが異なって見えたものと考えている。以上の結果から、触媒反応後にも $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ は分解していないことが明らかとなった。分子性の鉄錯体を触媒とした光化学的な水の酸化反応では、反応中に生成した鉄酸化物の微粒子が、触媒として機能することが知られている¹。 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ が分子触媒として機能していることを確認するために、光反応中の溶液の動的散乱 (DLS) 測定を行った。反応開始後 20 分間に、反応溶液の散乱強度や自己相関関数に変化が見られなかった。この結果は、光反応中に金属酸化物微粒子が形成していないことを示しており、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ が均一系分子触媒として機能していることが明らかとなった。続いてこの錯体における二核鉄構造の優位点について考察する目的で、二核鉄錯体の片側を酸化還元不活性な亜鉛で置換した鉄亜鉛錯体 ($[(\text{FeCl})\text{Zn}(\text{DNCH})]$) を合成し、同様の反応を行った。結果、鉄亜鉛錯体の TOF は 1.4 s^{-1} 、TON = 180 であった。また、片側にコバルトを導入した $[(\text{FeCl})\text{Co}(\text{DNCH})]$ の酸素発生能は $[(\text{FeCl})\text{Zn}(\text{DNCH})]$ より高かった。したがって、酸化還元活性な金属の二核構造が酸素発生反応に対して優位に働いていることが示された。

反応機構に関する考察

一般的に、水の酸化反応の律速段階は高原子価金属オキシ種からなる酸素-酸素結合形成過程だと考えられている。そこで、律速段階に関する知見を得る目的で、光化学的な水の酸化反応について速度論的な解析を行った。結果、酸素発生初速度と触媒濃度の間に一次の相関が得られ、律速段階に触媒一分子が関与していることが分かった。高原子価金属オキシ種への水の求核攻撃機構 (WNA 機構) では、反応速度は触媒濃度に対して一次の比例関係になる。また、分子内に二つの高原子価オキシラジカル種が生成する場合、これらが分子内でラジカルカップリングすることで酸素-酸素結合が形成する ($i\text{-I}_2\text{M}$ 機構) の場合にも、反応速度は触媒濃度に対して一次に比例する²。しかし、これまでに既報である DNCH 錯体の距離が約 4.8 \AA であるため、DNCH 平面に対して同じ側に $\text{Fe}=\text{O}$ 種が生成したとしても、分子内で酸素-酸素結合を形成するには二つの金属が離れすぎている。そのため、本錯体は WNA 機構で水の酸化を触媒していると考えている。

研究成果の概要 (つづき)

WNA 機構では、高原子価金属オキソ種へ水が求核攻撃する際に、塩基による水分子のプロトン解離と求核攻撃が共役して進行する水素原子移動過程と協奏的に進行する。Meyer らは、 $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (Mebimpy = 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine) が電気化学的な水の酸化反応を WNA 機構で触媒することを報告している³。この場合、緩衝液濃度が大きいほど、水の求核攻撃に伴う水分子のプロトン解離過程が促進されるため、触媒電流値が大きくなる。

KNO_3 でイオン強度を一定にした水溶液中で $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ と $[(\text{FeCl})\text{Zn}(\text{DNCH})]$ の LSV を測定した。結果、両者の LSV では、ホウ酸の濃度が増加するにしたがって、水の酸化に由来する触媒電流値が増加した。これは、ホウ酸分子が水分子のプロトン解離を促進し、律速段階である水の求核攻撃機構の速度を増加させているためだと考えられる。続いてホウ酸緩衝液に加え、リン酸緩衝液、酢酸緩衝液を用いて LSV を測定したところ、触媒電流値はホウ酸 > リン酸 > 酢酸緩衝液の順で大きくなった。ホウ酸、リン酸、酢酸の $\text{p}K_a$ は、それぞれ 9.24 (H_4BO_4^-)、7.20 (HPO_4^{2-})、4.75 (CH_3CO_2^-) である。 $\text{p}K_a$ の増加と共に反応速度が増加している。より $\text{p}K_a$ が大きな酸の共役塩基ほど塩基性が強いので、この結果から律速段階に緩衝液の共役塩基が関与していると言える。

ここまでの検討から、高原子価オキソ種への水分子の求核攻撃に水素原子移動過程が関与していることが明らかとなった。そこで、水の酸化反応における速度論的同位体効果 (KIE) を測定した。 H_2O と D_2O のホウ酸緩衝液を用いて、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ と $[(\text{FeCl})\text{Zn}(\text{DNCH})]$ の LSV を測定したところ、いずれも H_2O 溶液のほうが、より大きな電流値を示した。KIE を求めると、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ では 2.0、 $[(\text{FeCl})\text{Zn}(\text{DNCH})]$ では 1.7 となった。水中のプロトン移動度は非常に大きいため、単純なプロトン解離 (例えば $\text{Fe}-\text{OH}_2$ プロトン解離による $\text{Fe}-\text{OH}$ の生成) では、KIE はほぼ 1.0 になる。従って、今回求められた KIE は十分に大きな値であり、以上の結果から、 $[(\text{FeCl})_2(\text{DNCH})]$ と $[(\text{FeCl})\text{Zn}(\text{DNCH})]$ が触媒する水の酸化機構では、水分子のプロトン解離過程が律速段階に含まれる、WNA 機構で反応が進行することが明らかとなった。

参考文献

1. G. Chen, L. Chen, S.-M. Ng, W.-L. Man and T.-C. Lau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 1789-1791.
2. A. R. Parent, T. Nakazono, Y. Tsubonouchi, N. Taira and K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.*, **2019**, 74, 197-240.
3. Z. Chen, J. J. Concepcion, X. Hu, W. Yang, P. G. Hoertz and T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2010**, 107, 7225-7229.

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研究成果報告書提出フォームより提出してください (紙媒体等、研究成果報告書提出フォームから提出できない場合は、別途リサーチ・イニシアティブセンターへ提出してください)。

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)

※修士論文・博士論文は含みません。

④ 5 件.

[1] ○Daichi Sugawara, Takashi Nakazono, Tohru Wada, "Effects of central metals on photochemical water oxidation activities of doubly N-confused hexaphyrin complexes", 12th International Conference on Environmental Catalysis (Osaka, Hybrid), (July 30-August 2, 2022) **Poster prize.**

[2] ○菅原大地、中菌孝志、和田亨、"ヘキサフィリン二核鉄錯体触媒の酸素発生反応機構解析"、錯体化学若手の会 夏の学校 2022、2022 年 8 月 2 日~4 日 (東京) **優秀ポスター賞及び Chemistry Letters Young Researcher Award** を同時受賞

[3] ○菅原大地、中菌孝志、和田亨、"二重 N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体による酸素発生反応とその反応機構"、錯体化学会第 72 回討論会、2022 年 9 月 26 日~28 日 (福岡)

[4] ○菅原大地、中菌孝志、和田亨、"二重 N-混乱ヘキサフィリン混合金属錯体触媒による光化学的酸素発生反応"、第 55 回酸化反応討論会、2022 年 11 月 5 日~6 日 (北海道)

[5] ○菅原大地、伊藤喬、中菌孝志、和田亨、"二重 N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体触媒による二酸化炭素還元反応"、日本化学会 第 103 春季年会、2023 年 3 月 22 日 (東京)