

整理番号	H28-J-018	報告者氏名	栗村 直人
------	-----------	-------	-------

研究課題名

集積化により発現するアミノ酸金属分子の水還元機能の開発

<代表研究者> 機関名： 大阪大学大学院 職名： 助教 氏名： 栗村 直人

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、化石燃料システムに代わる新エネルギーシステムとして、水素ガスを生成する触媒システムの構築を目指して、アミノ酸金属錯体の触媒能を調査した。特に、複数の異種金属イオンが集積した効果の調査に注力し、(1) コバルト(III)イオンをもつシステイン錯体が水素発生触媒機能を有し、金(I)イオン共存下において触媒能の向上を示した、(2) 平面型金属イオン (ニッケル(II)やパラジウム(II)) をもつペニシラミン錯体が水素発生触媒機能を示した、(3) ペニシラミンをもつ金属錯体ポリマーが、3種の金属イオンの共同効果によって不均一での水素発生触媒機能を向上した、などいくつかの重要な知見を得ることができた。

まず、システインをもつ金属錯体の研究では、コバルト錯体が水素発生触媒機能を示すことがわかった。さらにその単核コバルト錯体を金(I)イオンで連結したコバルト(III)金(I)5核錯体では、過電圧を400 mV軽減することが明らかになり、アミノ酸のみを配位子とする単純な金属錯体でも、異種金属イオンの共同効果によって水素発生触媒能を示しうることを明らかにした。

次に、ペニシラミンをもつ金属錯体の研究では、コバルト錯体だけでなく、ニッケル(II)あるいはパラジウム(II)錯体が水素発生触媒機能を示すことを明らかにした。ペニシラミン錯体とシステイン錯体を比較すると、ペニシラミンではシステインよりも過電圧の軽減が見られ、ペニシラミンのほうが電子を金属イオンに供与する能力が高く、触媒を優位に進めることが明らかになった。

そこで最後に、ペニシラミンをもつパラジウム(II)錯体を用いて異種金属イオンの共同効果を検討した。白金(II)、パラジウム(II)、ニッケル(II)の10族金属イオンをすべて分子中に組み込んだ配位ポリマーの合成に成功し、その不均一系水還元触媒能が、異種金属イオンの数に応じて向上することが明らかになり、3種の金属イオンによるイオン共同効果を世界で初めて発見した。

現在、以上の結果を国際誌に投稿すべくまとめているところであるが、内容の一部を国際学会でのポスター発表1件と国内学会での口頭発表1件およびポスター発表1件にて発表した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<口頭発表>

(1) “Stepwise Construction of a Pt^{II}Pd^{II}₂Ni^{II} Heterotrimetallic Coordination Polymer Showing a Cooperative Effect on Catalytic Hydrogen Evolution”, Naoto Kuwamura, Yoshinari Kurioka, Takumi Konno, 日本化学会第97 春季年会、2017 年3 月17 日、2G3-33

<ポスター>

(1) “Synthesis and Electrochemistry of a Pt^{II}Pd^{II}₂Ni^{II} Heterotrimetallic Coordination Polymer”, Naoto Kuwamura, Yoshinari Kurioka, Takumi Konno, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry、2017 年7 月25 日、329

(2) “D-ペニシラミン由来シッフ塩基配位子をもつ環状 Mn^{III}Mn^{II}錯体の構築”、栗村直人、今野巧、錯体化学会 第67 回討論会、2017 年9 月18 日、3PA-008

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

化石エネルギー資源、希有金属資源・資材の枯渇は持続的な未来にとって自明の脅威である。我々は、その解決を豊富な天然資源とその有用な利用方法に見出さなければならない。特に、人工光合成とそのアウトプットである「触媒的酸化還元プロセス」は、多くの研究者の求めるところである。化学者の不断の努力により、過去に隆盛を極めたルテニウムなどの第二および第三遷移金属錯体触媒は、現在、第一遷移金属錯体へシフトし、金属側の問題は解決しつつある。しかしながら、第一遷移金属シフトは、その代償として有機配位子の複雑化と合成の多段階化を生み出しており、「豊富な天然資源を利用する」という大原則はおざなりになっていると言わざるを得ない。そこで、市販のシンプルな有機配位子と非レア金属からなる触媒錯体を開発する基礎研究こそが、遠回りに見えて最善の道であると考えられる。

最近、Xuらは、単純な分子骨格をもつアミノエタンチオール (Haet) のニッケル錯体 (Fig. 1) が、光励起電子を受け取って水素発生することを報告した。その際、比較的弱い窒素ドナーは金属イオンとの配位結合を切って、プロトンを運ぶサイトとして機能するメカニズムが提案されているが、これには金属-硫黄間の配位結合を切らないことが前提となっている。しかしその安定については不明である。

我々は、これまで Haet と類似の分子骨格をもち、天然アミノ酸の一種であるシステイン (cys) やペニシラミン (pen) を配位子として、様々な金属錯体 (Fig. 2) の合成に成功している。その中で最近、システインコバルト(III)錯体が、前述の aet ニッケル錯体と同程度の $-1.0 \sim -1.5$ V オンセット電位で、水素を発生することを明らかにした [5]。システインは Haet の3位にカルボキシ基を修飾した構造と同構造である。カルボキシ基はレイス塩基として働くことができるため、これを修飾した錯体はより高速にプロトン還元をすることが知られている。しかしながらシステイン多核金属錯体の

電気化学挙動についてはほとんど調査されておらず、酸化還元触媒能は完全に未知である。アミノ酸配位硫黄架橋多核錯体の酸化還元触媒としての利点は以下が考えられる：(1) カルボキシ基による、プロトン輸送障壁の軽減、(2) NSキレート配位による、酸化還元耐性の向上、(3) 硫黄架橋による、硫黄-金属間結合の安定化、(4) 多核化による、電子構造柔軟性の向上 (多電子移動)、(5) 簡便な合成手法。

そこで本研究では、卑近な金属イオンと安価な有機物からなる高効率な水還元触媒分子の開発を目的として、アミノ酸が金属イオンと結合したアミノ酸錯体分子を対象に、その合成と電気化学特性の調査を行った。

研究の経過

システインおよびペニシラミン単核錯体および配位ポリマーの電気化学調査によって、アミノ酸および非貴金属イオンであっても、水分子を活性化できることを発見した。また、不均一触媒系の調査では、異なる金属イオンを複数組み込むことによる触媒活性の向上を見出した。

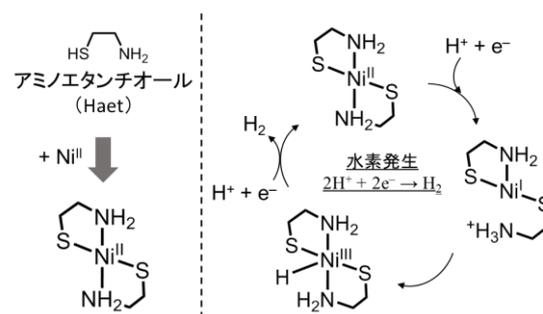


Fig. 1. aet錯体の水素発生触媒 (RSC Advances 2012, 2, 8293.)

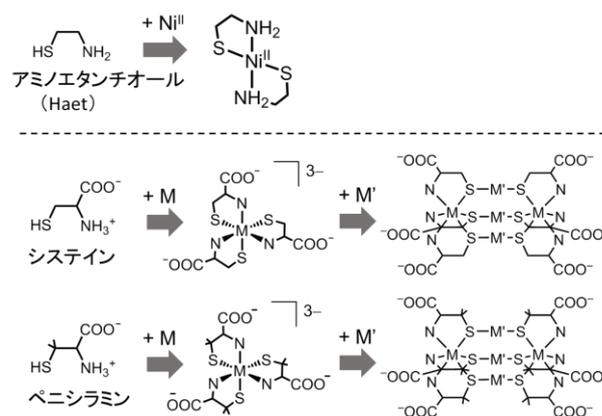


Fig. 2. aet錯体とシステインおよびペニシラミン錯体の構造と合成

結果および考察

(1) システイン錯体の合成・構造・電気化学

システインを含む金属錯体分子を既存の方法に従って合成した (Fig. 3)。得られたコバルト単核錯体 $\Delta\text{-K}_3[\text{Co}(\text{L-cys})_3]$ の水溶液のサイクリックボルタメトリー (CV) では、オンセット電位 -1.37 V (vs NHE) において触媒電流が観測され、同時に電極近傍より気泡が見られた。同様の条件において支持電解質溶液のみでは、電流値の増大および気泡の発生が認められないことから、この錯体は水を還元して水素を生成する触媒として機能することが示唆された。

次に、多核金属化による触媒効率の向上を狙って、コバルト単核錯体 $\Delta\text{-K}_3[\text{Co}(\text{L-cys})_3]$ をコバルト(III)によって連結した、コバルト三核錯体 $\Delta\text{-K}_3[\text{Co}_3(\text{L-cys})_6]$ (Fig. 3) を合成し、その電気化学挙動を CV 測定により調査した。すると、連結したコバルト(III)の還元反応由来の還元波が見られ、また定電位電解ではその還元生成物が不安定なため速やかに溶液中で単核錯体へと分解していることが示された。

そこでより還元反応に強い連結金属イオンを様々調査したところ、3つの金(I)イオンで連結した、コバルト(III)金(I)5核錯体が非常に優秀な触媒挙動を示した (Fig. 4)。CV では、オンセット電位 -0.97 V (vs NHE) において触媒電流が観測され、同時に電極の近傍から多量の気泡を観測した。 -1.5 V の電圧を印加してクーロメトリーを行ったところ、直線的な電荷量 vs 時間グラフが得られ、錯体が1.5時間にわたり重大な分解をせず、水素発生触媒反応を進めることが示された。

これらは、電気化学的水素発生触媒能を示すアミノ酸コバルト錯体の最初の例である。現在、反応の詳細なメカニズムおよび、ファラデー効率と TON, TOF の定量を行っているところである。

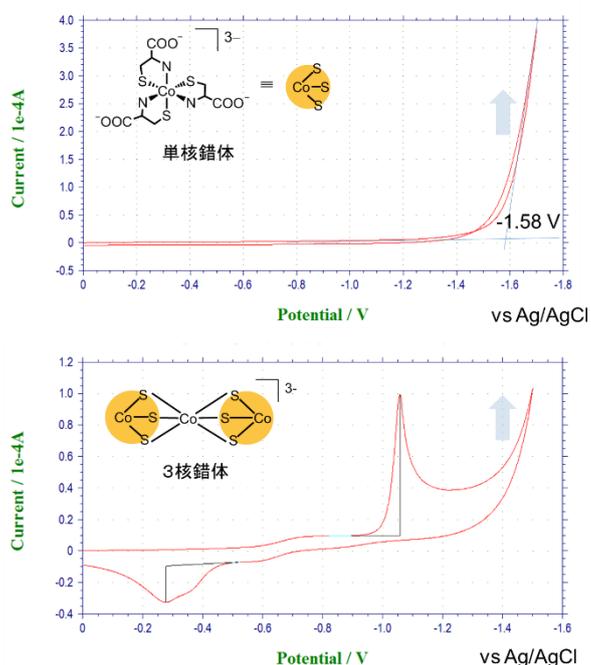


Fig. 3. コバルト(III)システイン錯体のCV挙動

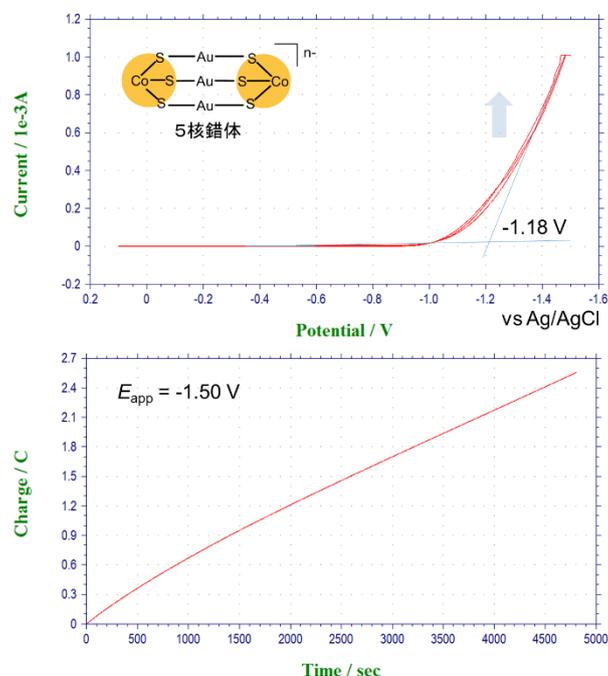


Fig. 4. コバルト(III)金(I)システイン錯体のCV挙動

(2) ペニシラミン錯体の合成・構造・電気化学

ペニシラミンを含む金属錯体分子についても既存の方法に従って合成した。六配位八面体型コバルト単核錯体 $K[Co(D-pen)]_2$ の水溶液の CV では、システム錯体よりも 0.13 V 正に触媒電流がシフトしており、過電圧の軽減が見られた。これはシステムよりもペニシラミンのほうがより強い電子ドナーとして機能することを意味する。反応機構は未解明であるが、この錯体が触媒するためにはカルボキシ基の離脱によって触媒を循環すると予想されるため耐性に不安が残る。そこで、水分子がアクセス可能な平面四配位構造を有するニッケル単核錯体 $K_2[Ni(D-pen)]_2$ (Fig. 5) についても触媒能の調査を進めた。すると同様の酸化還元電位において触媒電流を観測することができた。また、より安定なパラジウム(II)錯体についても調査した結果、より正電位 ($E_{onset} = -0.97$ V vs NHE) の触媒電流を示した (Fig. 5)。パラジウム(II)錯体による触媒の水素発生挙動は珍しい。現在、これらの触媒耐性および触媒効率について、定量評価を進めているところである。

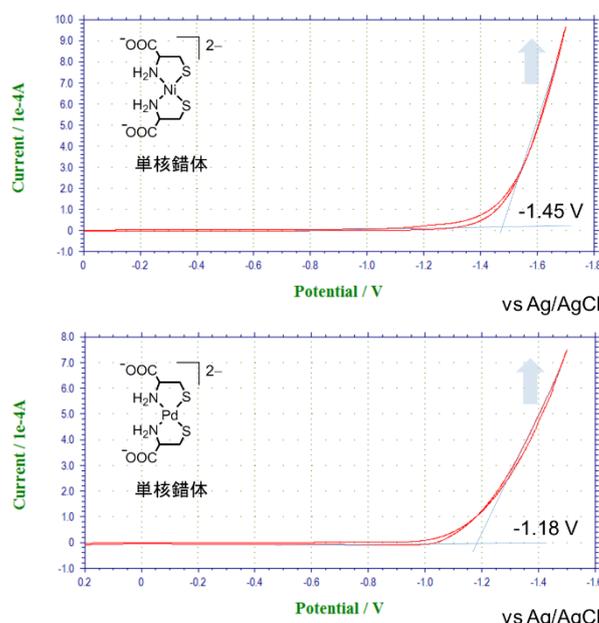


Fig. 5. ニッケル(II)およびパラジウム(II)ペニシラミン錯体のCV挙動

(3) ペニシラミン錯体の電極触媒としての調査

次に不均一系触媒の調査をおこなった。その第一条件として触媒は不溶性でないといけない。そこで、 Pt^{II} および Pd^{II} を含む金属錯体を Ni^{II} イオンによって連結した、不溶性の三種金属配位ポリマーについて合成を行いその電気化学特性を調べた (Fig. 6)。この錯体は針状の結晶として得ることができ、単結晶 X 線構造解析の結果、ペニシラミンのカルボキシ基によって架橋連結した一次元配位ポリマー構造を有することが分かった。これは世界で最初の 10 族金属イオンをすべて含む錯体である。ナフィオン溶液に分散させたこの結晶をドロップキャスト法によって電極の表面に塗布し、三電極法によって水の還元触媒特性を評価した。CVでは、オンセット電位 -0.98 V (vs NHE) において触媒電流を観測した (Fig. 7)。定電位電解によってその安定度を調査すると、少なくとも数時間は安定に触媒として機能することが分かった。さらに、定電位電解によって生じた気体をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、100%のファラデー効率で水素ガスを生じることがわかった。なお、 $PtPdNi$ 錯体配位ポリマー合成の途中生成物である、 $PtPd$ 錯体および Pt 錯体の触媒能について、同条件で調査を行うと、 $Pt < PtPd < PtPdNi$ の順に、オンセット電位、TON、ファラデー効率が良いことが分かり、3種の金属イオンによるイオン共同効果を世界で初めて発見した。

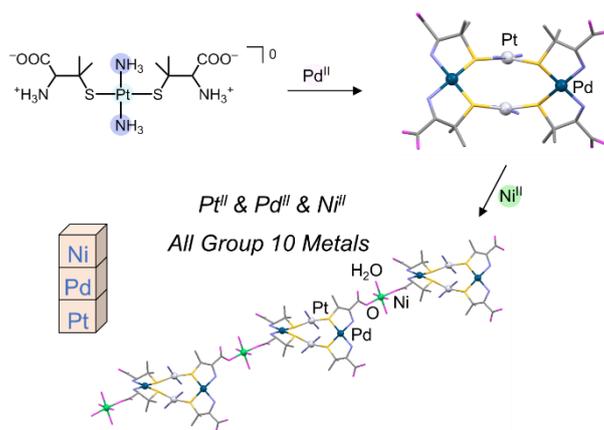


Fig. 6. ニッケル(II)パラジウム(II)白金(II)ペニシラミン錯体の合成

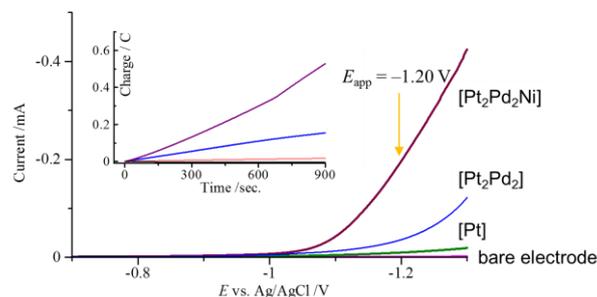


Fig. 7. ニッケル(II)パラジウム(II)白金(II)ペニシラミン錯体のCV挙動

なお、 $PtPdNi$ 錯体配位ポリマー合成の途中生成物である、 $PtPd$ 錯体および Pt 錯体の触媒能について、同条件で調査を行うと、 $Pt < PtPd < PtPdNi$ の順に、オンセット電位、TON、ファラデー効率が良いことが分かり、3種の金属イオンによるイオン共同効果を世界で初めて発見した。