

整理番号	H26-J-172	報告者氏名	松本 剛
------	-----------	-------	------

研究課題名: 完全貴金属フリー常温常圧動作型水素吸蔵材料(非貴金属・典型元素複合型ハイドライド)の創出

<代表研究者> 機関名: 中央大学理工学部応用化学科 職名: 助教 氏名: 松本 剛

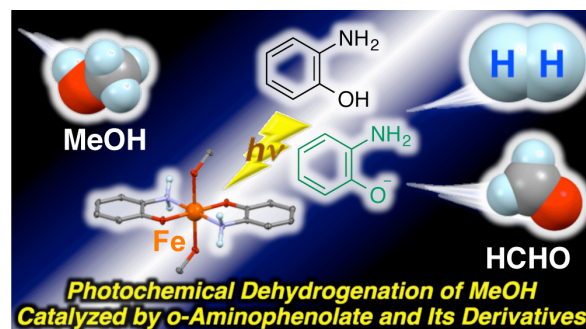
<共同研究者> なし

<研究内容・成果等の要約>

近年、より温和な条件下で水素を放出/吸蔵し得る材料が注目されている。特に有機化合物を吸蔵媒体として活用した系は、その高い水素貯蔵率が利点だが、水素放出反応における高い反応温度が課題である。さらに従来の系は、Pt や Ir 等の貴金属触媒が不可欠であり、より安価な金属を活用したシステム構築が望まれる。

一方、MeOH は室温で液体であるため取扱が容易であり、比較的高い水素貯蔵率 (12.6 wt%H₂) を有する材料である。しかし、安価な 3d 金属錯体を触媒に用いた MeOH からの脱水素反応に関しては数例報告されているのみであり、さらに均一系触媒を用いた室温での脱水素反応に関しては未だ達成されていない。水素社会実現のためには、他電子他プロトン移動能を有する機能性有機骨格、またはそれら有機骨格を配位子として有し、安価な 3d 金属から構成される金属錯体からなる触媒設計と、より温和な温度条件での MeOH 脱水素反応の設計が重要であると考えられる。本研究にて我々は、電子/プロトン移動能を有する 2-Aminophenol(apH₂), モノアニオン性の 2-Aminophenolate(apH⁻), および apH⁻ を配位子として有するビス-*o*-アミノフェノラト鉄(II)錯体(*trans*-[Fe^{II}(apH⁻)₂(MeOH)₂] (1))が、室温下における MeOH 中での光反応により、触媒的水素発生反応を示すことを明らかにした。apH⁻ を配位子に有する鉄錯体に関しては、生体系における 3-ヒドロキシアントラニル酸-3,4-ジオキシゲナーゼの酵素活性モデルとして、モノ-2-アミノフェノラト鉄(II)錯体の暗条件下における酸化反応に関して報告されている。しかし、本系はその光化学反応性を見出した初の例である。本研究では、貴金属に依存しない新しい分子性触媒設計により、次世代型水素吸蔵材料として有望視されている MeOH からの常温常圧下における光脱水素化反応を実現した初の例であり、環境調和型水素社会の実現する上での根幹技術となる「非貴金属・典型元素複合型ハイドライド」の創出に向けた重要な知見を与えるものである。

典型元素を含有する機能性有機骨格を活用した有機触媒、およびそれらを配位子として有する非貴金属錯体を用いた触媒創成に関する研究は幾つか報告例があるものの、それらを用いて MeOH からの水素発生反応の様な吸熱反応を駆動する光触媒開発に関する研究例は今まで報告例はない。本反応では、芳香族アミンおよびアルコール類が示すππ*励起状態を起点とする” Excited State Hydrogen Detachment” を介した水素ラジカル発生反応を鍵反応とし、溶媒である MeOH からの室温下での光触媒的水素発生反応を見出した。本成果は、本研究課題にて提案する「完全貴金属フリー常温常圧動作型水素吸蔵材料(非貴金属・典型元素複合型ハイドライド)の創出」の基幹反応であり、本研究提案を展開していく上での基盤技術を見出すことに成功したと言える。



I. 口頭発表

1. Nonprecious-metal-assisted Photochemical Hydrogen Evolution from ortho-Phenylenediamine

Takeshi Matsumoto, Junki Ishii, Masanori Wakizaka, and Ho-Chol Chang

5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5), OL2, Hong Kong, 2015, 7, 12-16.

2. ビス-*o*-アミノフェノラト鉄(II)錯体が示すMeOH中における光化学反応

松本 剛, 田中 亮太, 脇坂 聖憲, 張 浩徹

第 27 回配位化合物の光化学討論会, O-22A, 佐渡, 2015, 8, 7-9.

II. ポスター発表

1. Photochemical Hydrogen Evolution Mediated by Iron(II) Complex with ortho-Phenylenediamine

Takeshi Matsumoto and Ho-Chol Chang

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), ENRG 706, Honolulu, Hawaii, 2015, 12, 15-20.

2. Synthesis and Photochemical Properties of New 2-aminophenolato Complexes

Ryota Tanaka, Masanori Wakizaka, **Takeshi Matsumoto**, and Ho-Chol Chang

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), INOR 1080, Honolulu, Hawaii, 2015, 12, 15-20.

3. Physicochemical Properties of the Oxidized forms of Pt(II)-diimine Complexes with Catecholato and Benzenedithiolato

Shota Yamada, Masanori Wakizaka, **Takeshi Matsumoto**, and Ho-Chol Chang

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), INOR 1904, Honolulu, Hawaii, 2015, 12, 15-20.

III. 論文発表

1. Exploring the Inherent Photocatalytic Activity of *o*-Aminophenol, *o*-Aminophenolate, and an Its Fe(II) Complex for the Dehydrogenation of MeOH at Room Temperature

Masanori Wakizaka, Ryota Tanaka, **Takeshi Matsumoto**, Akane Usui, Atsushi Kobayashi, Masako Kato, Ho-Chol Chang

Submitted.

2. Highly Polar Solvent-induced Disproportionation of Cationic Pt(II)-diimine Complex with *o*-Semiquinonato

Shota Yamada, **Takeshi Matsumoto**, Masanori Wakizaka, Ho-Chol Chang

to be submitted.

【序論と目的】

水素は、次世代のエネルギーキャリアとして有望視される材料である。しかし、その貯蔵および運搬が容易ではないために、水素貯蔵材料の開発が近年重要視されている。水素貯蔵材料としてこれまで数多くの候補が挙げられているが、その中でも MeOH は比較的高い水素吸蔵効率(12.6 at% H_2)を有するため、最も有望視される材料の一つであり、Olah 等により提唱されるメタノール社会(Methanol Economy)の中心的役割を担う化学種である(*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881-12898.)。通常、MeOH からの水素発生反応は吸熱反応であるが故に、高い反応温度(200-300 °C)が必要であり、反応温度の低減を目的に数多くの不均一および均一系触媒開発が行われている。特に均一系触媒の報告例としては、Beller や Grützmacher 等により報告された Ru 触媒が従来の触媒群の中では比較的低温(約 90 °C)での MeOH からの脱水素化反応を実現した例であると言える(Beller, M. et. al., *Nature* **2013**, *495*, 85-89. Grützmacher, H. et. al., *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347. Figure 1)。しかし、今後更なる水素発生反応温度低減と、貴金属を用いない触媒設計が強く求められている。MeOH の脱水素化による水素発生反応の反応温度低減に関して、数多くの可能性が挙げられる中で、我々が着目したのは光化学反応の活用である。

2013 年に我々は、多電子多プロトン移動活性を有する *o*-Phenylenediamine(opda)を配位子に有する鉄錯体($[Fe^{II}(opda)_3]^{2+}$)が、その光化学反応により対応する酸化型錯体($[Fe^{II}(opda)(s-bqdi)_m(bqdi)_n]^{2+}$ ($l + m + n = 3$, $s-bqdi = semi\text{-benzoquinodiimine}$, $bqdi = o\text{-benzoquinodiimine}$)を形成しながら水素を与えることを見出した(*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8646-8654. Scheme 1)。本反応においては、opda 上の $1\pi\pi^*$ 励起状態を経由し、円錐交差(Conical Intersection)を経て形成

した $1\pi\sigma^*$ 励起状態からの opda 部位での N-H 結合の光化学的活性化反応を経由し、水素発生が進行しているものと考えられる。一方、2014 年に Pino 等は、2-Aminophenol(apH₂)の光化学反応により、その O-H 結合が光化学的に活性化され、水素ラジカルを発生することを報告した(*J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2056-2062.)。この報告では、水素発生に関しては一切言及されていないものの、前述の申請者らの先行研究結果をも考慮すると、これらの結果は完全貴金属フリーな新しい水素吸蔵材料の創出を期待させるものである。

本研究では、apH₂、apH₂の脱プロトン化体である 2-Aminophenolate(apH⁻)、および apH⁻を配位子として有する Fe(II)錯体($[Fe^{II}(apH)_2(MeOH)_2]$)(1)が、それらの光化学反応により MeOH からの触媒的脱水素反応を室温下において駆動することを見出したので報告する。これは均一系触媒として初の室温下光駆動型の MeOH からの触媒的水素発生反応である。

【結果と考察】

錯体 1 の合成は、二当量の apH₂ と tetrabutylammonium hydroxide(TBAOH) に対して $Fe^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ を作用させることにより、無色結晶性物質として合成単離した(Scheme 2)。Figure 2 には、合成した錯体 1(赤線)、apH₂(黒線)、および apH⁻(緑線)の MeOH 中における紫外可視吸収スペクトルを示す。apH₂ および apH⁻はいずれも 230 nm と約 285 nm に吸収帯を示し、いずれも二つの $\pi\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯であると帰属された。一方、錯体 1 は、230, 285, 335, および 460 nm に吸収帯を示し、前者 2 つの吸収帯に関しては apH₂ および apH⁻ 同様に $\pi\pi^*$ 遷移由来であると帰属され、後者 2 つの吸収帯は CT 遷移に由来する吸収帯であると帰属された。錯体 1 に関しては、KBr disk を用いた固体の吸収スペクトルを共に青線で示すが、MeOH 溶液中での

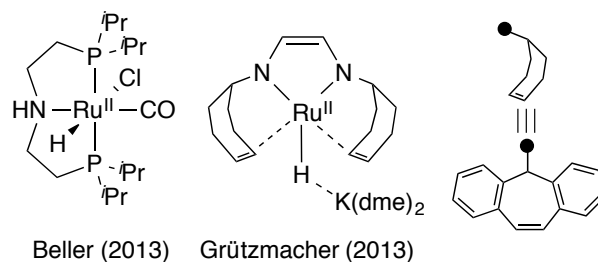
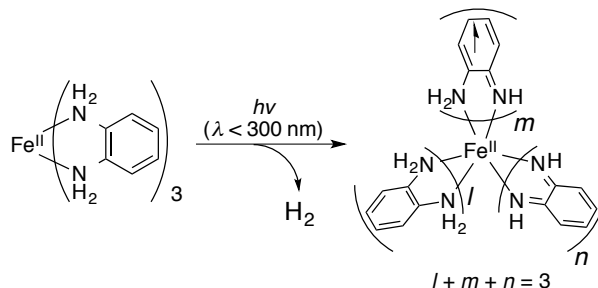
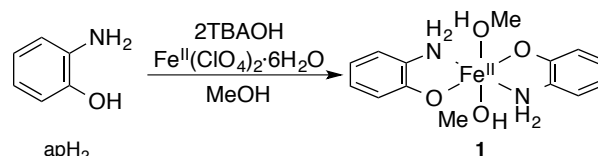


Figure 1. 既報の均一系 MeOH 脱水素化触媒

Scheme 1. $[Fe^{II}(opda)_3]^{2+}$ 錯体が示す光水素発生反応

Scheme 2. 錯体 1 の合成

吸収スペクトルと吸収極大波長がほぼ一致したことから、錯体 **1** の結晶中での構造は、MeOH 溶液中でも保持されていることが確認された。

続いて、apH₂ の MeOH 溶液に、200 W Hg-Xe 光源を用いて 289 ± 10 nm の光照射を行ったところ、ガスの発生が確認され、ガスクロマトグラフ(GC)分析の結果、発生したガスが水素であることが確認された。水素発生量は、光照射 5 時間後には apH₂ に対して 4.1 eq.、24 時間後には 6.5 eq. に到達し、本反応が量論反応ではなく触媒反応であることが示唆された(Figure 3, 黒点)。同様に、apH や錯体 **1** を用いた場合にも、光照射に伴う水素発生が確認され(Figure 3, 緑および赤点)、これらの化学種の MeOH 溶液中における触媒的光水素発生反応活性が確認された(Table 1)。本反応は、Fe^{II}(ClO₄)₂·6H₂O の MeOH 溶液や MeOH 溶媒のみに同様の光照射を行っても水素発生は確認されないことから(Figure 3, 青および灰点)、apH 骨格の存在が重要であることが確認された。これらの光化学的水素発生反応は、先の紫外可視吸収スペクトルの結果を考慮すると、apH₂、apH、および錯体 **1** におけるππ*励起状態を経由した光化学的水素発生反応であると考えられる。また、これらの反応後の溶液中からは、MeOH の酸化生成物である HCHO や HCO₂H の存在が確認された(Table 1)。これらのことから本反応は、apH₂、apH、および錯体 **1** が触媒する、室温下における MeOH からの光触媒的水素発生反応であることが明らかとなった。興味深いことに、錯体 **1** においては、350 ± 10 nm の光照射においても水素発生が確認された。これらのことから、aoH と Fe(II)との作形成により、apH には見られない新しい光化学的反応機構が創出された。

前述の apH₂、apH、および錯体 **1** による MeOH の光触媒的脱水素化の反応機構に関して、より詳しい知見を得る目的で、MeOH-d₃(CD₃OH) 中での apH₂、apH、および錯体 **1** の光反応を検討した。この時の GC を Figure 4 に示す。まず、それぞれの標準ガスの分析から、それぞれの保持時間を 5.0 (*p*-H₂), 6.3 (*o*-H₂), 7.8 (*p*-D₂), 8.4 (*o*-D₂), および 6.4 min (HD)を確認した(Figure 4a-4c)。続いて、apH₂、apH、および錯体 **1** を MeOH-d₃ に溶解させた溶液に対して 289 ± 10 nm の光照射を 24 h 行った後の発生ガスを GC からは、いずれも保持時間約 6.4 min に単一ピークの出現を確認した(Figure 4d-4f)。これらの結果は、これら 3 つの化学種が MeOH-d₃

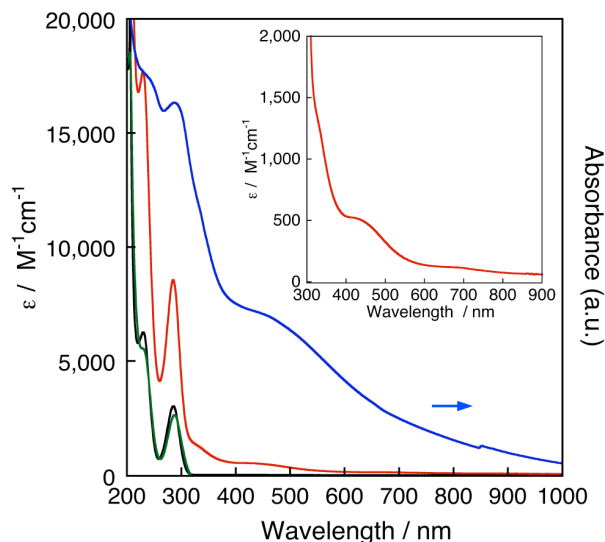


Figure 2. apH₂ (2 mM, 黒線), apH (2 mM, 緑線), 錯体 **1** (1.35 mM, 赤線) の MeOH 中、および錯体 **1** の固体状態での UV-vis-NIR スペクトル(KBr disk, 青線)。

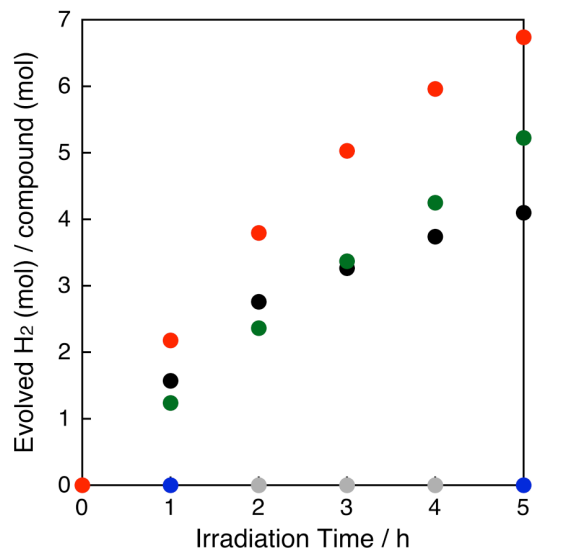


Figure 3 apH₂ (黒点), apH (緑点), 錯体 **1** (赤点), Fe^{II}(ClO₄)₂·6H₂O (青点) の MeOH 溶液、および MeOH 溶媒のみ(灰点)への光照射時の水素発生量の時間推移。

Table 1. apH₂, apH, および **1** の MeOH 溶液中での光反応生成物量。

触媒	λ_{ex} (nm)	t_{ir} (h)	(eq. per compound)		
			H ₂	HCHO	HCO ₂ H
apH ₂	289 ± 10	5	4.1	3.3	N.D.
apH	289 ± 10	5	5.2	4.1	N.D.
1	289 ± 10	5	6.7	6.8	N.D.
apH ₂	289 ± 10	24	6.5	4.9	0.7
apH	289 ± 10	24	14.1	14.5	0.7
1	289 ± 10	24	14.9	10.2	0.96
apH ₂	350 ± 10	24	N.D.	N.D.	N.D.
apH	350 ± 10	24	N.D.	N.D.	N.D.
1	350 ± 10	24	0.48	0.99	N.D.

中における光反応において、HD を選択的に発生させたことを示唆する結果である。これらの結果を考慮すると、本反応において、溶媒である MeOH の水酸基プロトンおよび水酸基が置換している炭素上の α 水素が、発生水素の H 源であることを示唆する結果である。これは、先の MeOH 中での光反応において、光触媒的水素発生に伴い MeOH の酸化生成物である HCHO および HCO₂H は検出された事実と矛盾しない結果である。また、興味深いことに、錯体 **1** に対する 350 ± 10 nm の光照射を 24 h 行った後の発生ガスを GC から、同様に HD に由来する単一ピークのみが確認された(Figure 4g)。したがって、励起光波長に関わらず、本反応においてはいずれも水素発生を伴う MeOH の光脱水素化反応が進行していることが確認された。

Scheme 3 には、以上の実験結果を考慮した、本光反応の推定反応機構を示す。これらの反応では、光化学的な O-H(apH₂)、または N-H(apH および錯体 **1**) 結合活性化により発生した水素ラジカルが、MeOH の α 水素を引き抜くことにより水素を発生すると考えられる。続いて、発生した \cdot CH₂OH ラジカル種は、強い還元剤(H-ラジカル供与剤)であることが知られており(*J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 686-691.)、反応中間体であるアミノセミキノナートまたはイミノセミキノナートの還元により、各触媒の初期状態が還元するものと考えられる。

これらの反応は、従来注目されてこなかった**典型元素含有有機骨格の新機能性に注目した例であり、貴金属材料を用いた触媒設計をもってしても達成することが困難であるとされてきた室温下における MeOH からの水素取り出しを、完全貴金属フリーな材料で達成した初の例**である。また、非貴金属である Fe(II)を用いた錯体 **1** の光反応においては、apH₂ や apH よりも低エネルギー光を反応に活用することに成功している。今後は、完全貴金属フリーの触媒の基本設計に基づき、触媒活性の向上とより低エネルギー光にて駆動し得る新しい光触媒反応の創出に向けて検討を進める予定である。

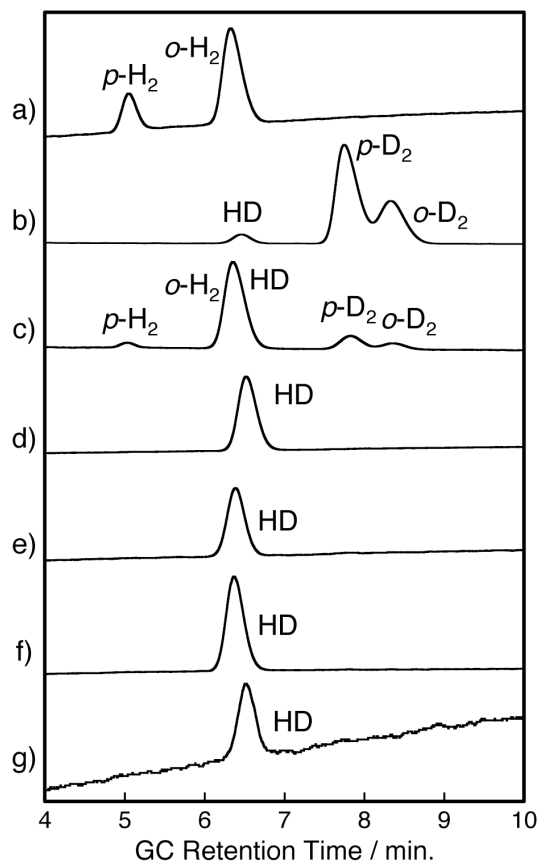
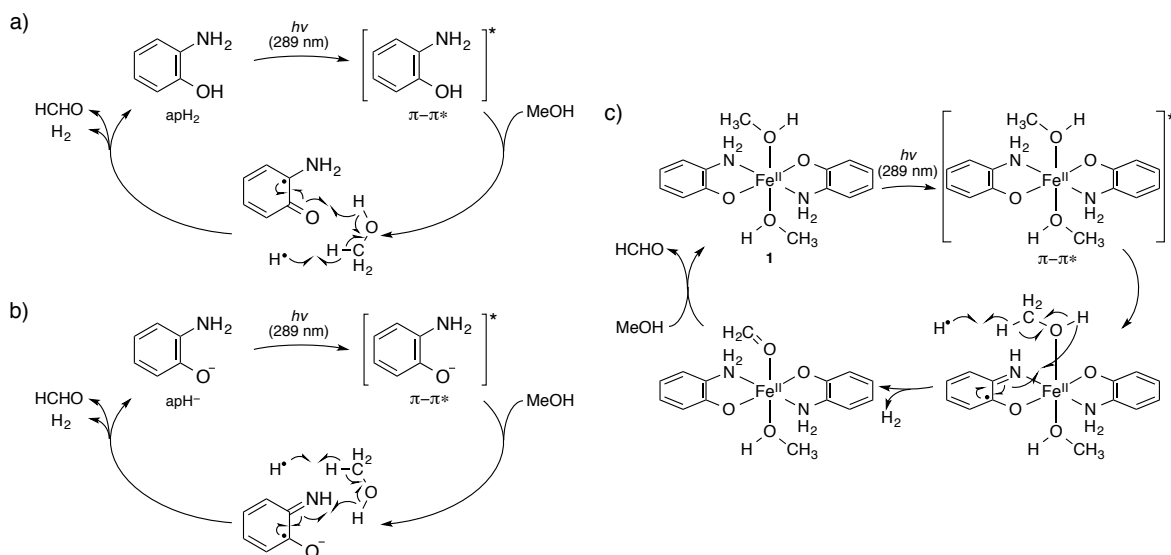


Figure 4. 標準ガスおよび光水素発生反応の GC: (a) H₂ 標準ガス, (b) HD および D₂ 標準ガス, (c) H₂, HD, および D₂ 標準ガス, MeOH-d₃ 中での (d) apH₂, (e) apH, および錯体 **1** へ光照射($\lambda = 289 \pm 10$ nm (200 W, $t = 24$ h))を行った際の発生ガス, (f) 錯体 **1** へ光照射($\lambda = 350 \pm 10$ nm (200 W, $t = 24$ h))を行った際の発生ガス。



Scheme 3. (a) apH₂, (b) apH, および (c) 錯体 **1** の光触媒的 MeOH 脱水素化反応の推定反応機構。