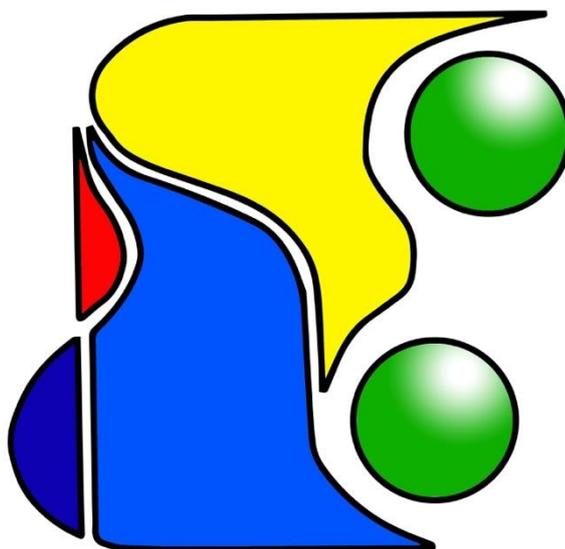


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter (June, 2023)



SPACC ニュースレター
(2023 年6月号)

目次

1. 研究紹介

「水からの酸素発生反応および水素発生反応に
高い触媒活性を示す二核コバルト錯体」

大阪公立大学 人工光合成研究センター 中菌 孝志

2. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

3. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

水からの酸素発生反応および水素発生反応に

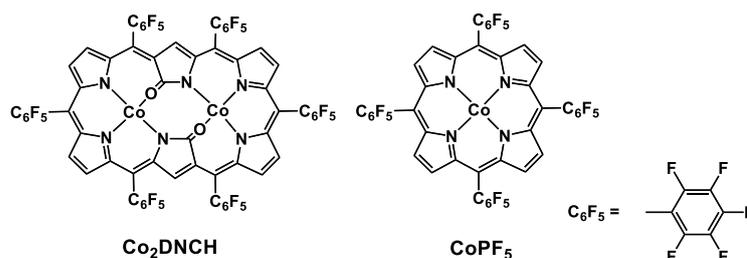
高い触媒活性を示す二核コバルト錯体

大阪公立大学 人工光合成研究センター

中菌 孝志

e-mail: nakazono@omu.ac.jp

再生可能エネルギーに対する社会的な関心が高まる中、水の可視光分解反応は水素ガスを得る革新的技術として大きな注目と期待が寄せられている。その達成には、半反応である

図 1. Co₂DNCH と CoPF₅ の構造

酸素発生反応と水素発生反応の効率化が必要不可欠である。過去にそのための様々な分子性触媒が研究されてきた。^{1),2)} 最近筆者らは、二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする二核コバルト錯体 (Co₂DNCH) が酸素発生反応と水素発生反応のどちらにも高い触媒活性を示すことを明らかにした^{3),4)}。二重 N-混乱ヘキサフィリンは、古田先生、大須賀先生らによって合成された環拡張ポルフィリンの一種であり⁵⁾、広いπ電子系 (26π) を有しているため、多電子の授受を低い電位で安定的に行うことが可能である⁶⁾。筆者らはその二核コバルト錯体 Co₂DNCH の優れた酸化還元特性が触媒反応に応用できると期待した。本稿ではその触媒機能を、同じ置換基を有するコバルトポルフィリン CoPF₅ と比較しながら紹介する。

[Co₂DNCH を触媒とする水からの光酸素発生反応]³⁾

分子触媒を用いた水の可視光分解反応では[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺を用いて検討されることが多い。しかしながら、[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺の Ru^{II/III} の酸化還元電位は 1.26 V vs. NHE であるのに対し、酸素発生反応の平衡電極電位は 1.23 - 0.059 × pH (V vs. NHE) である。よっ

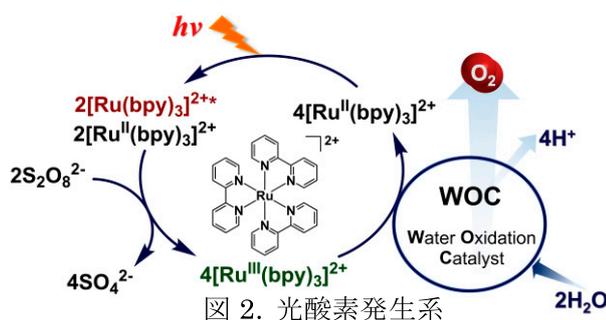


図 2. 光酸素発生系

て、光酸素発生反応では、[Ru^{III}(bpy)₃]³⁺の酸化力が酸素発生を行うには比較的低い点に注意しなければならない⁷⁾。従って、酸素発生触媒には低い酸化力で反応活性種 (金属オキソ種や金属オキシラジカル種) を生じさせる必要がある。Co₂DNCH (図 1)

は、低い電位で多電子の酸化還元を受けるため、反応活性種を比較的低いポテンシャルで生成することが可能である。Co₂DNCH の酸素発生触媒能を、光増感剤[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺及び犠牲酸化試薬である過硫酸イオン (S₂O₈²⁻) を含む、pH9 の水溶液と重アセトンの混合溶液中で評価した。すると、CoPF₅ を上回る、極めて高い触媒活性を示した。Co₂DNCH の触媒回転数 (TON) は 1200 に達し、触媒回転頻度 (TOF) は 3.9 s⁻¹ であった (図 3)。これらの値は既報のコバルト錯体触媒と比較して最大の値である。また、光反応量子収率も 0.3 (1 光子で 2 電子が移動する反応系であるため最大値は 0.5) と、極めて高い値を達成した。この様に Co₂DNCH の高い酸素発生触媒能を明らかにすることに成功した。

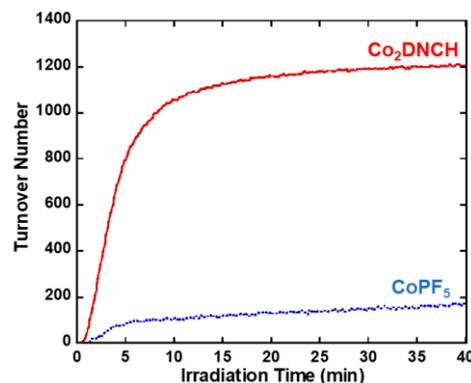


図 3. Co₂DNCH または CoPF₅ を触媒とする光酸素発生反応の結果

[Co₂DNCH を触媒とする電気化学的水素発生について]⁴⁾

Co₂DNCH は水素発生に関しても高い触媒活性を示した。まず、水中における Co₂DNCH、CoPF₅ の水素発生反応に対する触媒活性について示す。キャスト法でそれぞれの触媒を修飾した電極を用いて、pH 7.0 のリン酸緩衝液中でリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った (図 4)。その結果、水素発生に対する触媒電流の立ち上がり電位 (E_{onset} vs. SCE) は、Co₂DNCH では -1.1 V であり、CoPF₅ に比べて 0.34 V 低い

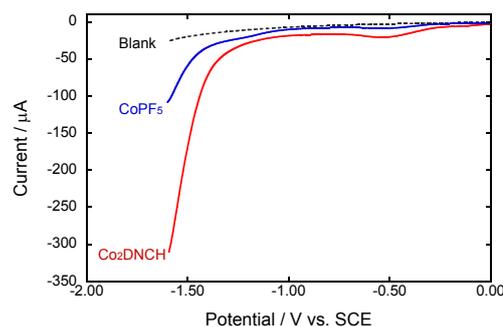


図 4. Co₂DNCH または CoPF₅ を修飾した電極の LSV の結果

反応過電圧で水素を生成することが分かった。水中の LSV では、触媒電流以外の酸化還元波が不明瞭であったため、DMF を溶媒とした均一溶液のサイクリックボルタンメトリー (CV) によって、各触媒の酸化還元挙動について検討した。その結果、Co₂DNCH は 4 つの酸化還元波を示した。一方、CoPF₅ は、2 つの酸化還元波を示した。これらの結果から、18 π 共役系を有する CoPF₅ に比べて、より大きな 26 π 共役系を有する DNCH 錯体は、より正側の電位で多電子の還元が可能であることが明らかとなった。続

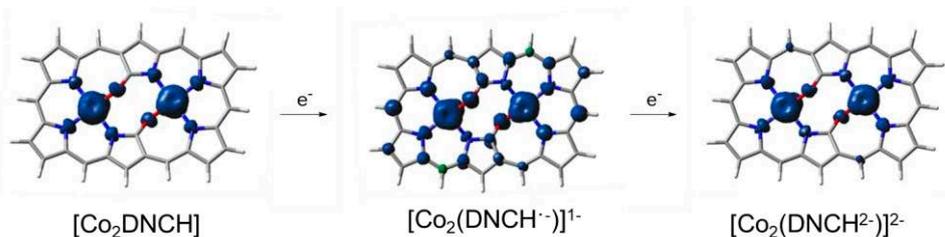


図 5. DFT 計算によって求められた Co₂DNCH のスピン密度分布

いて、これらの Co₂DNCH を含む DMF 溶液にプロトン源として Et₃NHCl ($pK_a^{\text{DMF}} = 9.2$) を加えて CV を行った。大過剰の Et₃NHCl 存在下で、Co₂DNCH は高い水素発生触媒能を示し、その触媒回転頻度 (TOF) は 22700 s⁻¹ と求められた。また、DFT 計算により錯体の 1 電子還元体、2 電子還元体のスピン密度分布 (図 5) を求めた。すると、配位子上のスピン密度のみが変化していたことから、最初の 2 電子の還元は配位子上で進行することが分かった。この結果と、その他の電気化学測定の結果から、二重 N-混乱ヘキサフィリンを中心とした段階的な 2 電子還元が Co₂DNCH の金属中心のプロトン化を促進し、比較的正側の電位での水素発生を可能にすることが明らかになった。

以上、筆者らは Co₂DNCH の高い酸素発生触媒能及び、水素発生触媒能を明らかにすることに成功した。この他にも二核鉄錯体 Fe₂DNCH が高い二酸化炭素還元触媒能を示すことを報告している⁸⁾。この様に二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする二核金属錯体は多種多様な触媒反応に応用可能である。筆者は現在、これらの金属錯体の優れた酸化還元特性を活かした触媒反応系の構築を目指し、研究に取り組んでいる。

- 1) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11863-12001.
- 2) X. Zou, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 5148-5180.
- 3) T. Nakazono and T. Wada, *Inorg. Chem.*, **2020**, *60*, 1284-1288.
- 4) R. Takada, T. Nakazono, T. Nishimura, T. Shiga, M. Nihei, Y. Yamada, T. Wada, *Sustainable Energy Fuels*, **2023** (<https://doi.org/10.1039/D3SE00403A>).
- 5) M. Suzuki, M. C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1754-1759.
- 6) I. Mayer, K. Nakamura, A. Srinivasan, H. Furuta, H. E. Toma, K. Araki, *J. Porphyr. Phthalocyanines.*, **2005**, *9*, 813-820.
- 7) A. R. Parent, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2247-2252
- 8) T. Nakazono, D. Sugawara, T. Ito, Y. Yamada, T. Wada, *Chem. Lett.*, **2023** (<https://doi.org/10.1246/cl.230141>).

[謝辞]

本研究は和田 亨 教授 (立教大学理学部化学科)、山田裕介 教授 (大阪公立大学工学部) と共に遂行されました。この場を借りまして厚く御礼申し上げます。また、本研究実施に多大なご協力を頂きました菅原大地氏 (立教大学理学部化学科)、高田理咲氏 (立教大学理学部化学科)、伊藤 喬氏 (立教大学理学部化学科) に深く感謝申し上げます。

2. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会をお待ちしております。ご希望の場合、1研究室あたり年会費 1,000 円で、20 名様まで入会・登録していただけます。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員：50,000 円，正会員：3,000 円

・学生会員（1口）1,000 円

（1研究室で1口につき20名まで）

・法人会員（1口）

維持会員：10万円

一般会員：2万円

振込先：先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込

00130-7-773549

・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

（金融機関コード：9900）

〇一九店（店番：019）

当座 0773549

*学生会員の場合：

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。

[入会手続]

・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用：<http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員：<http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用：<http://spacc.gr.jp/page2g.html>

・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用：<http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員：<http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用：<http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究科

松村 有里子

3. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 28th International SPACC Symposium (SPACC28)

場所: 台湾(オンライン)

会期: 2023 年(時期未定)

担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)

Kevin C.-W. Wu

(National Taiwan University)

詳細は, 追ってご連絡致します

主催

2023 年度 SPACC 年会

場所: 岡山理科大学

会期: 2023 年(時期未定)

担当: 赤司治夫 (岡山理科大学)

詳細は, 追ってご連絡致します

主催

The 29th International SPACC Symposium (SPACC29)

場所: 北海道大学

会期: 2024 年(時期未定)

担当: 佐藤敏文 (北海道大学)

詳細は, 追ってご連絡致します

編集後記

今回は大阪公立大学の中菌先生に研究紹介をご寄稿いただきました。いつもハキハキしてお仕事も早く、共同研究でもいつもお世話になっております。正確で新しい触媒データをいつも学会で発表されており、今回もその一端を紹介していただきました。ありがとうございました。SPACC ではイベントたくさん準備中です。どうぞ期待を。

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等, SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や, 本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は, 事務局までお気軽にお知らせください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子

信頼・実績 No.1 !

超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled

分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



 竹田理化工業株式会社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511
 東京支店 TEL.03(5489)8521
 西東京支店 TEL.042(589)1192
 千葉支店 TEL.043(441)4881
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041
 湘南支店 TEL.0463(25)6891
 横浜支店 TEL.045(642)4341
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937
 高崎支店 TEL.027(310)8860
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602