九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Synthesis and Characterization of Novel Mixed-valence Triruthenium Water Oxidation Catalysts

坪ノ内, 優太

https://hdl.handle.net/2324/1931703

出版情報：九州大学, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

KYUSHU UNIVERSITY

氏　　名　：坪ノ内　優太

論 文 名　：　Synthesis and Characterization of Novel Mixed-valence Triruthenium Water Oxidation Catalysts
(新規混合原子価ルテニウム三核錯体の合成及び酸素発生触媒機能)

論　文　内　容　の　要　約

地球規模のエネルギー・環境問題を背景に、人工光合成に基づく光エネルギーの物質変換が注目を集めている。人工光合成において、水素やメタノール等の有用な還元生成物を生産するため必要となる電子は水からの酸素発生反応から供給することが理想とされ、この反応を効率的に促進することが人工光合成を実現する上で極めて重要である。天然の光合成では、太陽光エネルギーを駆動力として酸素発生複合体（OEC）が酸素発生反応を促進している。その触媒活性中心にはオキソ架橋の Mn 多核錯体が存在し（図 1）、その架橋構造により Mn^{IV} や Mn^{V} の高原子価状態が安定化され、4 個の Mn イオンにより多電子移動反応が促進されている。古くから、OEC の構造や触媒機能を模倣したオキソ架橋多核錯体の研究が行われてきたが、合成が簡便で且つ高収率で得られ、光反応系で高い触媒活性を示す例は極めて少ない。そこで本研究では、オキソ架橋多核錯体の選択的合成法を確立すると同時に、得られた錯体の光反応系における酸素発生触媒活性の評価、並びに種々の電気化学測定による反応機構の解明に取り組んだ。

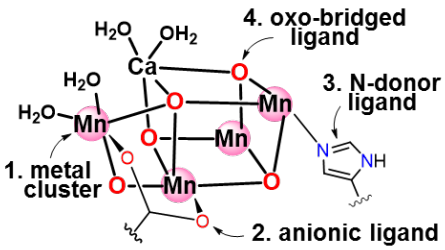

図 1. OEC の触媒中心の部分構造

本研究は、分子性酸素発生触媒として報告例が多いルテニウム錯体に着目し、そのオキソ架橋多核錯体の新規合成手法の開発に取り組んだ。既報のオキソ架橋 Ru 錯体の多くは、安定な Ru^{II} 単核錯体を酸化剤で処理し、反応性の高い高原子価 Ru オキソ種（Ru^{n+}=O）の生成を経由して合成されてきた。この合成法には、酸化剤を必要とするため反応の制御が難しく、合成収率が低いという欠点があった。そこで、本研究では溶液中で空気酸化を受けて Ru^{n+}=O 種を生成可能な Ru^{II} 単核錯体を用いることにより、自己集合的なオキソ架橋多核錯体の合成法を確立することに成功した。

種々の Ru^{II} 単核錯体についてその酸化挙動を検討した結果、アニオン性配位子 bda^{2-}（H_2bda = 2,2’-bipyridine-6,6’-dicarboxylic acid）を有する酸素発生錯体触媒 $Ru^{II}(bda)(pic)_2$（**RuM**, pic = 4-picoline）が水溶液中、空気酸化を受け定量的にオキソ架橋混合原子価 Ru 三核錯体 $\{[Ru^{III}(bda)(pic)_2(\mu\text{-}O)]_2Ru^{IV}(pic)_2(H_2O)_2\}^{2+}$（**RuT**）へ変換されることを見出した（図 2）。**RuT** の構造と酸化状態は単結晶 X 線構造解析

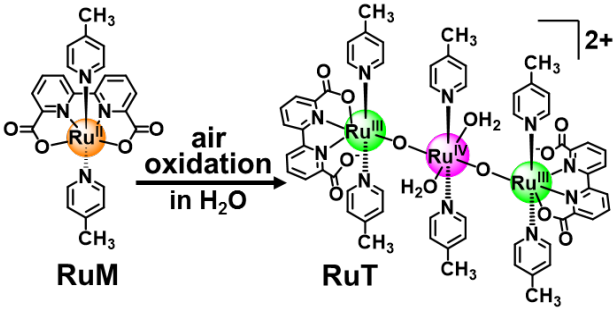

図 2. **RuM** の **RuT** への定量的変換反応

と ^{1}H NMR により決定した。また、**RuT** の形成経路では、**RuM** が空気酸化によって Ru^{III} 種を与え、その後の不均化反応により Ru^{IV}=O 種が生成することを ^{1}H NMR と UV-Vis による反応追跡から明らかにした。本研究は空気酸化を用いて定量的にオキソ架橋 Ru 多核錯体を合成した初の報告例であることから、新規合成法の有用性が示された。

RuT のホウ酸緩衝液中でのサイクリックボルタンメトリー（CV）測定では、酸素発生に起因する触媒電流が観測された。また、繰り返し掃引においても、CV の形状に変化が確認されなかったことから、**RuT** は分解することなく、三核構造を保持したまま触媒として作用することが明らかとなった。次に、光酸素発生系（図 3(a)）において **RuT** の触媒活性を検討した。**RuT** を、0.4 mM $[Ru^{II}(bpy)_3](NO_3)_2$（光増感剤）と 6 mM $Na_2S_2O_8$（犠牲酸化試薬）を含むホウ酸緩衝液（pH = 8）に溶解させ、可視光線を照射した際に発生した O_2 を定量した。その結果、触媒濃度が 1.5 μM の際、触媒回転数（TON = 610）と触媒回転頻度（TOF = 0.90 s^{-1}）がそれぞれ最大値を与えた（図 3(b)）。これにより、既報の錯体触媒のなかで **RuT** が最も活性が高いものとして分類されることが示された。酸素発生の初速度は **RuT** 濃度に対し一次の相関を示した（図 3(b)）。酸素発生反応の律速段階が O－O 結合形成過程であると推定されることから、**RuT** は単分子過程で酸素を生成することが判明した。

一方、より詳細な **RuT** の触媒反応機構の解明を目的として、各種電気化学測定を行った。**RuT** の矩形波ボルタンメトリー（SWV）では、触媒電流に先立って二つの酸化波が観測され、それぞれの酸化過程は Ru(IV,IV,IV / III,IV,III)、Ru(IV,V,IV / IV,IV,IV)であると帰属した（図 4(a)）。電位-pH 図と分光学的 pH 滴定の結果から、pH ＝7.5 の水溶液中、Ru(III,IV,III)種は中央の Ru に配位している二つの水分子からそれぞれ H^+ が脱離したジヒドロキソ種として存在し、これが段階的に酸化を受けてオキソ/ヒドロキソ Ru(IV,V,IV)種が生成することが明らかとなった。さらに、酸素発生のトリガーとなる中間体を決定するために、**RuT** 溶液を定電位電解した際に発生する酸素を定量した（図 4(b)）。Ru(IV,V,IV)種が生成する 1.09 V（vs. NHE）での定電位電解では、酸素発生は認められないのに対し、1.34 V では、触媒的な酸素発生が進行した。従って、Ru(IV,V,IV)種がさらに一電子酸化を受けた Ru(V,V,IV)種が生成し、それがトリガーとなって酸素発生が進行することが示された。電解 200 分間のファラデー効率（FE）は 97 %であり、**RuT** が優れた耐久性を有することを明らかにした。また、電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用い、**RuT** が酸化ルテニウム等の不均一系触媒へと分解することなく、分子性触媒として作用することを示した。以上の結果、並びに速度論的同位体効果などに関する実験を行い、分子性酸素発生触媒 **RuT** の反応機構の解明に成功した。

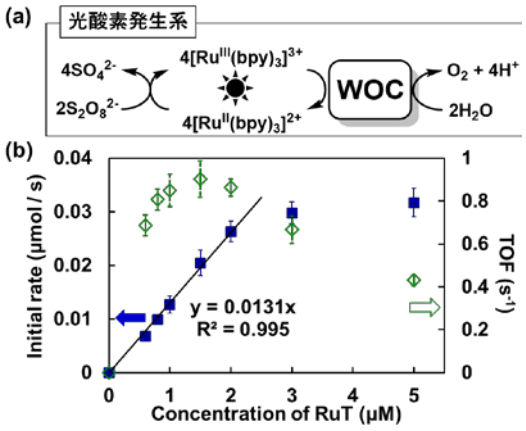

図 3. (a)光酸素生成系の模式図、(b)酸素発生の初速度と TOF の **RuT** 濃度依存性

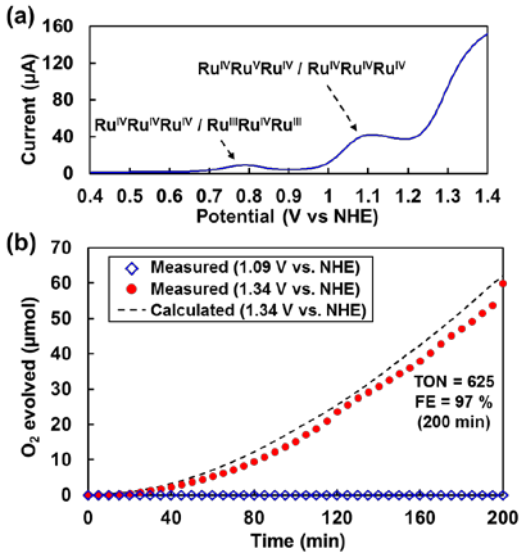

図 4 (a)リン酸緩衝溶液中での **RuT** の SWV、(b) pH = 7.5 リン酸緩衝溶液中での **RuT** (8μM)の定電位電解酸素定量