



平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】融合物質の構築と機能創出:人工光合成を指向した光酸化・還元触媒系の開発

【整理番号】

TK16-56

【代表機関】

筑波大学

【調査研究代表者(氏名、連絡先 TEL & Mail)】

小島隆彦 連絡先: 029-853-4323 (Tel); kojima@chem.tsukuba.ac.jp (e-mail)

【TIA 内連携機関: 連携機関代表者】

産業技術総合研究所 中島裕美子

物質・材料研究機構(NIMS) 竹内正之

高エネルギー加速器研究機構(KEK) 足立伸一

【TIA 外連携機関】

なし

【報告書作成者】

小島隆彦

【報告書作成年月日】

平成 29 年 4 月 5 日(火)

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

本研究について、各研究者の研究背景を理解し、相互の共同研究を促進するため、ワークショップを開催した。

開催日時: 平成 28 年 9 月 26 日(月) 10:00 ~ 17:00

開催場所: 筑波大学 総合研究棟 B 棟 0110 講義室

参加人数: 50 名程度

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

各自の主な研究成果について、以下に列挙する

1. 小島隆彦(筑波大学): 前例のないルテニウム(III)-オキシル錯体の生成とキャラクタリゼーションに成功し、及びその強いラジカル性が反映された反応性を明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14041; 特願 2017-033224)。また、モノプロトン化ポルフィリンの電子受容体としての光誘起電子移動特性を初めて明らかにした(*Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4669-4679)。
2. 大塩寛紀(筑波大学): 可視光駆動光触媒開発を目的としてポリ酸と有機物からなる複合体を合成した。この複合体において、これまで触媒駆動波長領域(400nm以下)を可視領域420nmまでの光で駆動する光酸化触媒機能を達成した。本研究成果の一部は、"Orbital Engineering: Photoactivation of an Organofunctionalized Polyoxotungstate" *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 47-50 (Back cover picture) として発表した。
3. 田村正則、田中真司(産総研): 我々は医農薬品の中間体として有用なホルミルピリジン類、ピコリン類の酸素酸化により合成するための触媒開発に取り組んだ。触媒として単純な銅塩を最適な条件で作用させることにより、高収率かつ高選択的にホルミルピリジンを得ることに成功した。(論文発表 Abe, T.; Tanaka, S.; Ogawa, A.; Tamura, M.; Sato, K.; Itoh, S. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 348-350.)
4. 中島裕美子、島田茂(産総研): 二酸化炭素還元は、光合成反応を構成する重要な反応である。我々は、これまでに、二酸化炭素還元を達成する鉄触媒の開発に成功している。さらに機構解析を行うことにより、本反応において、生成する一酸化炭素が鉄から脱離する過程におい

て、触媒配位子の立体的かさ高さが、反応促進に大きく寄与することを明らかにした。今後、鉄触媒の反応効率改善へとつながることが期待される。

5. 松崎弘幸(産総研)：融合物質の光誘起電子移動の機構を総合的に理解するためには、幅広い波長領域(紫外～中赤外域)かつ時間領域(サブピコ～ミリ秒)で時間分解分光測定が可能であることが求められる。今年度は、未整備であった、中赤外域におけるナノ～ミリ秒領域の過渡吸収分光装置を完成させた。これらの装置群を活用し、各種機能材料の励起状態ダイナミクスに関する詳細な知見を得ることができた。(*J. Phys. Chem. C* **120**, 28398 (2016); *Chem. Phys.* **476**, 9 (2016); *Phys. Rev. B* **94**, 041113 (2016); *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 16677 (2016); *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 315-379 (2017); *Appl. Phys. Express.* **10**, 022401 (2017); *Solar Energy Materials & Solar Cells* **166**, 132 (2017).)
6. 竹内正之(NIMS)：可視領域に吸収を示す超分子集合体の精密合成とその生成機構の解明を行い、動的特性－電子機能相関を明らかとした。自己貫通型の被覆共役系高分子あるいは超分子集合体は、その構造特異性から周期的に光機能性反応場を導入できるプラットフォームになりうるということが想起された。(*Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 1216-1218; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11245-11253; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11347-11353; *Nature Chem.*, **2017**, in press.)
7. 熊井玲児(KEK)：放射光を用い、有機反強誘電体の構造解析を行い、電場下により分極を整列させた状態で明確な構造相転移があることを明らかにした(投稿準備中)。また、薄膜・表面回折計の整備を進めるとともに、この回折計を用いてブレードコート法による良質な有機半導体薄膜の構造評価を行い、半導体2分子層の積層状態に関する知見を得た(論文投稿中)。
8. 野澤俊介、足立伸也(KEK)：Ru(IV)-オキソ錯体と電子的に等価である、新規 Ru(III)-オキシル錯体の電子構造を明らかにするため、小島らと共同研究を行った。その結果、Ru K 端の XANES 及び EXAFS 測定を行った。その結果、Ru(III)-オキシル錯体のルテニウム中心の酸化状態はほぼ+3 価であり、Ru-O の結合距離が 1.77(1) Å であることがわかった。(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14041)

【今後の予定】

平成 29 年度も引き続き、昨年度の成果を踏まえて、環境・エネルギー問題の解決に向けて、機能性融合物質の開発を行う。その中で、高効率な光エネルギー変換を指向した触媒分子及び触媒的酸化・還元反応の開発、及び光機能性集積体の構築を行っていく予定である。今年度、TIA かけはし連携事業に継続課題として応募するとともに、日本学術振興会の研究拠点形成事業(平成 30～34 年度)に応募する予定である。

以上。