

# 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

Construction of Fused Materials and Functional Development: Creation of Photocatalytic Oxidation and Reduction Systems toward Artificial Photosynthesis

## 概要

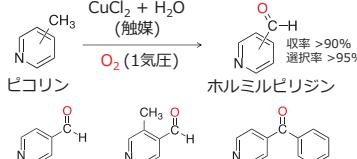
酸化及び還元触媒となる金属錯体及び光機能性超分子系の開発を通じて、人工光合成を可能とする光機能性融合物質を構築し、環境・エネルギー問題の解決への端緒を得る。また、それらの現象を観測し、理解するための測定手法の開発を行う。本研究の主な成果を紹介する。

Toward the construction of photofunctional “fused materials” for artificial photosynthesis, we have developed metal catalysts, supramolecules, analytical methods.

## 高効率酸化還元触媒およびナノ秒過渡吸収分光装置の開発

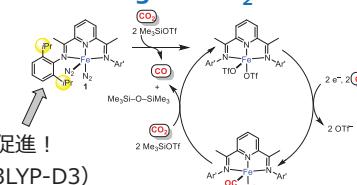
### Copper-Catalyzed Oxidation of Picolines with O<sub>2</sub>

医農薬品中間体として有用なホルミルピリジン類を、入手しやすいピコリン類の酸素酸化により合成する銅触媒を開発した。本触媒では、少量の水がピコリンの活性化に重要な役割を果たす。



### Iron-Catalyzed C-O Reductive Cleavage of CO<sub>2</sub>

ビスイミノピリジン配位子を有する鉄錯体を用いて、CO<sub>2</sub>の効率的な触媒的還元サイクルを構築した。



かさ高い iPr 基が反応を促進！

(supported by DFT method : B3LYP-D3)

### Development of mid-IR transient absorption spectrometer

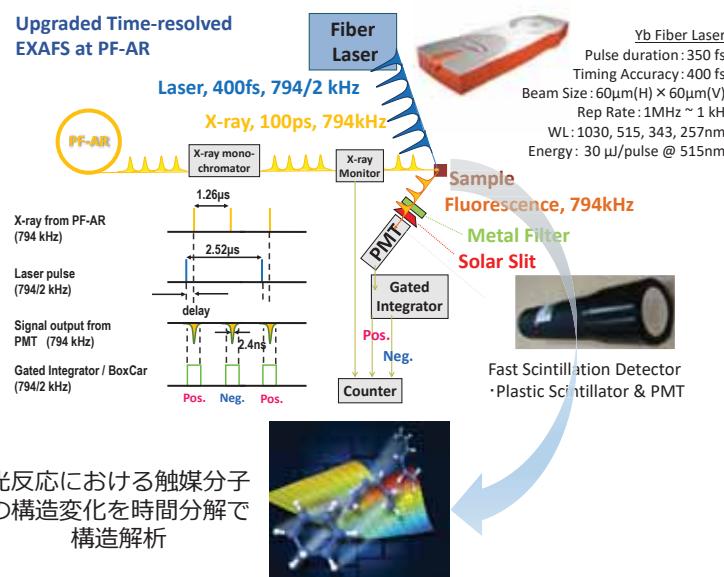
中赤外光をプローブ光とするナノ～ミリ秒過渡吸収分光装置を開発し、これを用いて、各種光機能性材料における伝導光キャリアのダイナミクスを評価した。



## 時間分解EXAFS法により光触媒の励起状態構造をピコ秒～ナノ秒オーダーで構造解析

KEKの放射光リング(PF-AR)を活用したピコ秒時間分解EXAFS測定システム

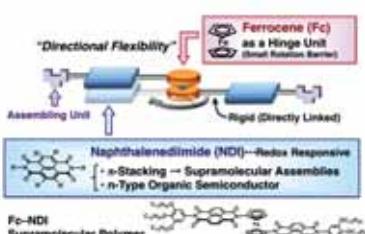
### Upgraded Time-resolved EXAFS at PF-AR



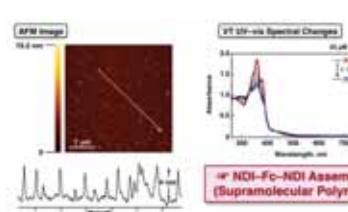
光反応における触媒分子の構造変化を時間分解で構造解析

## 光捕集能、光導電性、光酸化還元特性を有する超分子及び高分子化合物の設計と合成、機能評価

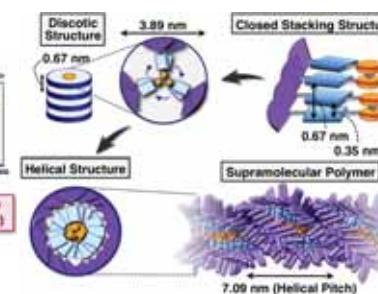
### 分子デザインコンセプト



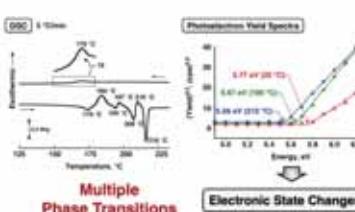
### 超分子ポリマー (一次元ファイバー) 形成挙動



### 超分子ポリマー構造解析



### 超分子ポリマーの 多段階相転移と光電子物性変化



Takai, A.\*; Takeuchi, M.\* et al.  
*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 11245–11253.

## 新規Ni錯体触媒による高選択的CO<sub>2</sub>光触媒還元反応系の開発

### Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by a Ni(II) Complex for Selective CO Production

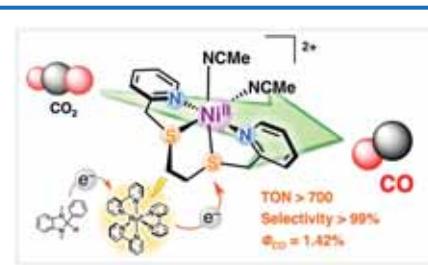
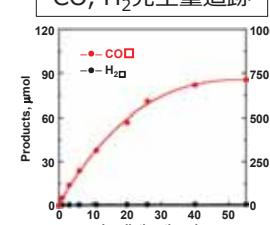
#### 自然界におけるCO<sub>2</sub>固定反応

天然の微生物中にはCO<sub>2</sub>還元を行う酵素が存在することが知られており、その活性中心には、ニッケル (Ni) や鉄 (Fe) などの金属イオン及び有機配位子からなる金属錯体が存在し、還元反応において重要な役割を担っている。

#### 本研究の目的・結果

酵素活性中心を規範としてニッケル錯体を用いた高効率なCO<sub>2</sub>光触媒還元系の構築を目的とした。硫黄原子を有するNi錯体を触媒として用いると、光還元生成物としてCOが高選択的に得られた(右図)。本研究では、Ni錯体を用いたCO<sub>2</sub>光触媒還元系の開発に成功した。

### 光触媒反応による CO, H<sub>2</sub>O発生量追跡



*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6538–6541.  
筑波大学プレスリリース(2017年5月19日)