

平成 29 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】融合物質によるエネルギー・物質変換系の構築

【整理番号】TK17-062

【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 Tel: 029-853-4323 e-Mail: kojima@chem.tsukuba.ac.jp

【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 30 年 3 月 30 日(金)

【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)】

研究代表者が主催者として、研究題目に関連する 2 つの国際シンポジウムを開催した。まず、本かけはしプロジェクトの一環として、平成 29 年 9 月 25 日に、TGSW 2017 の中で” Science of Multicomponent Materials toward Artificial Photosynthesis ” (4-4) と題する国際シンポジウムを開催した。その中で、メンバーからは、小島及び大塩(筑波大)、今(産総研)、足立(KEK) が講演を行った。さらに、続く平成 29 年 9 月 26 日には、筑波大学において、フランスのグルノーブルアルプス大学と筑波大学化学系(理学と工学を含む)とのジョイントシンポジウムを行い、その中で、本プロジェクトメンバーから、中島(産総研)、竹内(NIMS)が講演を行った。

【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)】

(小島隆彦：筑波大)

1. S_2N_2 型 4 座配位子を有するニッケル錯体を触媒として用いて、水-ジメチルアセトアミド混合溶媒中で、二酸化炭素(CO_2)の高効率・高選択的な光触媒的還元反応系の構築に成功した。本系では、 CO_2 の CO への還元が水素発生に対して 99%以上の選択性で進行し、その量子収率は 1, 42%であった(*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6538; 筑波大学プレスリリース、2017.5.19)。この成果は、本プロジェクトのメンバーである産総研の洪達超研究員との共同研究で得られたものである。
2. 酸化触媒となり得る、大環状テトラアミド 4 座配位子を有する中間スピン状態にある鉄(III)錯体を合成し、その酸化還元過程の解明、及びその 1 電子及び 2 電子酸化体の単離とそれらの電子構造の解明を行った。その結果、2 段階の可逆な酸化過程は、鉄中心ではなく大環状配位子に含まれる 2 つのフェニレンジアミド部位で進行し、鉄中心は中間スピン状態の鉄(III)状態を保つことが明らかになった(*Inorg. Chem.* 2018, in press; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00037)。なお、この研究成果は、メンバー内での共同研究(大塩(筑波大)、野澤(KEK))によるものである。
3. 新規な水溶性サドル型ポルフィリンジプロトン化体(H_4Por^{6+})を合成し、そのプロトン共役電子移動に関する知見を得た。またその H_4Por^{6+} は、様々なヘテロポリ酸と 1:2 の超分子を形成し、

その超分子内で、 H_4Por^{6+} を電子受容体とする光誘起電子移動が振興することを明らかにした。さらに、 H_4Por^{6+} を光増感剤、 $Na_2S_2O_8$ を酸化剤、ルテニウム置換ケギン型ヘテロポリ酸を酸化触媒として、水溶液中での有機化合物を基質とする高効率な光触媒的酸化反応系を開発した (*Green Chem.* 2018, in press; DOI: 10.1039/C8GC00295A)。

(大塩寛紀：筑波大)

長寿命電荷分離状態をもつ金属錯体光触媒合成を目的とし、光増感部位にルテニウム錯体、触媒部位にポリ酸からなる融合金属錯体を合成した。この錯体の光励起状態を詳細に検討した結果、電荷分離状態の更なる長寿命化を目指し、電子供与体・光増感部位・電子受容体からなる三元系融合金属錯体を設計し、その合成に着手した。

(産総研)

1. (田村正則、田中真司) 銅イオンを触媒とする酸素酸化による、ピコリン類からホルミルピリジンの直接的合成法において、最適な銅塩と添加剤を組み合わせることで、反応速度を5倍以上に向上させることに成功した。
2. (中島裕美子、島田茂) 当チームが開発した二酸化炭素還元鉄触媒の反応機構解明に理論計算を用いて取り組み、高い効率を示す鉄触媒設計の指針を得た。
3. (松崎弘幸) フェムト秒過渡吸収分光装置と新たな顕微鏡システムを組み合わせ、光励起状態の拡散・伝播等の時空間ダイナミクスが計測可能な過渡吸収イメージング装置の開発に成功した。
(*Can. J. Chem.* 95, 432 (2017); *Sci. Adv.* 3, e1603282 (2017); *Solar Energy Materials & Solar Cells* 166, 132 (2017); *J. Phys. Chem. C* 121, 16266 (2017); *J. Phys. Chem. C* 121, 19044 (2017); *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 03EJ06 (2018); *J. Photon. Energy* 8, 032102 (2018).)

(竹内、高井：NIMS)

可視領域に吸収を示す動的分子の合成とその熱的な動的特性—電子相関を明らかとした。特にその二重結合に歪みをもたせた新規分子群、電子不足分子への新たなクリック反応、その集積挙動が明らかとされた分子集合体構築等の成果は、光機能性反応場の導入へ繋がる研究であることが改めて示唆された。

1. J. Xu, A. Takai,* A. Bannaron, T. Nakagawa, Y. Matsuo, M. Sugimoto, Y. Matsushita, M. Takeuchi,* *Mater. Chem. Front*, 2018, 2, 780.
2. A. Takai* and M. Takeuchi,* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2018, 91, 44.
3. T. Fukui, M. Takeuchi,* K. Sugiyasu,* *Sci. Rep.*, 2017, 7, 2425.

(足立、野澤：KEK)

筑波大・小島研で合成された多段階の可逆な酸化還元過程を示すノンイノセント/レドックス活性鉄錯体について、放射光(フォトン・ファクトリー, BL9A)を用いた XAFS 測定を行い、各酸化状態における化学状態分析を実施した。実験では粉末、および溶液試料について、鉄 K 吸収端 XAFS スペクトルを測定することで鉄の電子状態を選択的に観測し、各試料形状・各酸化状態における鉄の酸化状態を決定することに成功した。

【今後の活動予定】

今後も、現在のかげはし研究のチームにおいて、研究グループ間における共同研究を進展させ、さらに高効率な光を駆動力とする酸化及び還元触媒系の構築を目指すとともに、その駆動原理の解明を行っていきたい。これまでのかけはし研究の成果を基に、機能性融合物質とそれらの酸化・還元触媒反応の開発、及びその分子科学に基づく学理を確立するために、現在のかげはし研究のチームを中心とする新学術領域研究の提案を目指したいと考えている。

以上