

平成 30 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】環境・エネルギー問題の解決を志向した融合物質科学の創成

【整理番号】TK18-030

【代表機関】筑波大学

【調査研究代表者(氏名)】小島隆彦

【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:竹内正之

高エネルギー加速器研究機構: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】2019年3月27日

【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)】

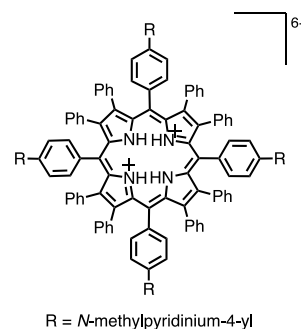
8月に仙台で開催された43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 43)のポストシンポジウムを兼ねて、筑波大学で International Symposium on Recent Advances in Bioinspired Molecular Catalysis と題したシンポジウムを開催し、人工光合成を志向した錯体触媒開発研究の最前線に関する知見を得た。

また TIA 内の小島(筑波大)、中島(産総研)、洪(産総研)は、ほぼ毎週土曜日、筑波大学内で研究発表会を行い、より強固な連携研究を進められるように意見交換を行った。小島(筑波大)、竹内(物質・材料研究機構)は、触媒部位を担持するための超分子集合体構築とその集合体上での反応機構に関して、月に一度密に意見交換を行った。

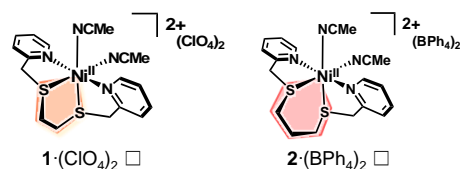
さらに TIA 内の小島(筑波大)と洪(産総研)は、Ni(II)錯体を用いた光触媒的水素発生反応に関する共同研究を行い、成果を *Inorg. Chem.* に論文として発表した。

【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)】

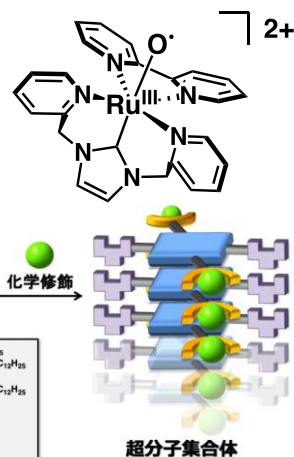
外周部に12個のフェニル基を有するドデカフェニルポルフィリン(DPP)のメソ位フェニル基のパラ位に、*N*-メチル-ピリジニウム基を導入することで、水溶性を獲得した DPP 誘導体(右図)を合成した。この DPP 誘導体のジプロトン化体は、水中でも高い還元電位を示すことを電気化学測定により明らかにした。さらに水溶性 DPP 誘導体は、多価のアニオンであるポリオキソメタレート(POM)と、静電的相互作用により会合体を形成することを明らかにした。また、酸化触媒である Ru が置換した POM と、水溶性 DPP 誘導体のジプロトン化体との会合体を用いて、水溶性 DPP 誘導体を光増感剤とする、ベンジルアルコールなどの有機基質の光触媒的酸化反応を行い、酸化生成物としてベンズアルデヒドを得た(*Green Chem.* **2018**, *20*, 1975)。



補助配位子の異なる二種類の Ni^{II} 錯体、**1**·(ClO₄)₂ および **2**·(BPh₄)₂ (右図) を触媒に用いて、アルゴン雰囲気下、DMA/アスコルビン酸緩衝液 (pH 4.0) (1 : 1 v/v) 混合溶媒中、[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2, 2'-bipyridine) を光増感剤、アスコルビン酸ナトリウムを犠牲還元剤に用い、450 nm の光を照射して、光触媒的水素発生反応を行った。その結果、プロトンの還元由来する水素が生成していることが観測された。反応後 4 時間の時点における水素の生成量を比較すると、**1**·(ClO₄)₂ を触媒として用いた場合の方が、**2**·(BPh₄)₂ を触媒として用いた場合より、約 10 倍多くなる結果となり、**1**·(ClO₄)₂ を触媒に用いた反応系の方が高い活性を示した (*Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7180)。

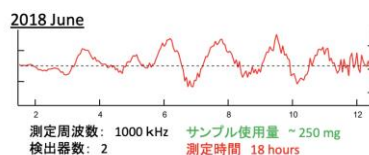


以前に我々は、*N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)を配位子に有する Ru(II)-アクア錯体を触媒、Ce(IV)錯体を犠牲酸化剤に用いた、酸性水中における基質の酸化反応において、ラジカル性の強い酸化活性種、Ru^{III}-O[•]錯体 (右図) による C-H 引き抜き反応を報告した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14041)。さらに Ru^{III}-O[•]錯体を活性種に用いて、283 K におけるベンゼンの酸化反応を検討した。その結果、液相中に生成物としてギ酸が観測され、TON は 50 を上回った。基質として、同位体ラベルされたベンゼン-d₆ を用いた際には、²H NMR スペクトル測定において、ホルミル基が D ラベルされたギ酸-d₁ に由来する NMR シグナルが観測されたことから、得られたギ酸がベンゼン由来であることが明らかになった。興味深いことに、エチルベンゼンを基質に用いた際には、ベンジル位の C-H 酸化よりも、芳香環部位の酸化的分解が優先的に進行し、生成物としてギ酸の他にプロピオン酸が得られた (*ACS Catal.* **2019**, *9*, 671)。



また、将来的に触媒部位を担持可能な足場材料として、様々なアミンと無触媒クリック反応が進行する新奇 π 共役系分子とその超分子集合体を設計・合成した。温度可変 UV-vis-NIR 分光測定および AFM の結果から、メチルシクロヘキサンなどの非極性溶液中において、この π 共役系分子は一分子幅の繊維状分子集合体を構築することがわかった。さらに、超分子集合体にアミンを添加すると、集合体を形成したまま無触媒クリック反応が進行し、様々な置換基を導入可能であることを確認した。

本連携で合成された新規光機能性錯体の光励起状態について、過渡的な電子状態・構造を直接観測するため、高エネルギー加速器研究機構内の放射光ビームラインにおいて、時間分解 XAFS システムの高度化を行った。検出器の他素子化によって、測定効率を引き上げる本高度化により、微量なサンプルにおいても詳細な励起状態構造を可視化することが可能となった。



【今後の活動予定】

今年度の TIA による活動で、当初目標とした(1)遷移金属錯体の合成と酸化還元反応に関する研究、(2)反応場としての光機能性超分子及び高分子の合成と機能、(3) 光機能性反応場における金属錯体の光誘起電子移動反応のダイナミクス、の各課題に対して、予想以上の進展が見られた。また連携活動、共同研究は、いくつかの論文・特許として結実している。来年度は、今年度の成果を、より一層、発展させ、実用的なレベルの人工光合成系を達成する。特に当初課題としていた(4)融合物質による人工光合成系の構築を具体的に進める。また、単に触媒効率の向上に取り組むだけでなく、その学理究明にも引き続き取り組みたい。

以上