

氏名	小島 隆彦
所属機関	国立大学法人 筑波大学・数理物質系・化学域
研究題目	光エネルギーを利用した高効率物質変換系の構築

1. 研究の目的

天然の光合成では、酸化触媒系と還元触媒系がそれぞれ光励起を受け、「Z-スキーム」と呼ばれる一連の光誘起電子移動反応を進行させ、電子伝達を司る超分子系を介して、酸化反応と還元反応を隔離された別々の反応サイトで行っている。

本研究では、錯体化学、超分子化学、光化学を基盤として「人工光合成」に挑む。本研究で考える「人工光合成」では、①光エネルギーによって基質酸化反応を進行させ、基質から電子をくみ出すと共に有用な酸化生成物を得る、②光エネルギーにより駆動する還元触媒により、水素を製造する、③酸化触媒系と還元触媒系を十分な距離を隔てて連結し、酸化触媒系から還元触媒系へ電子を伝達するための光機能性超分子系を構築する。すなわち、「人工 Z-スキーム」を構築し、光エネルギーを利用して各ユニットの機能を発揮させ、付加価値の高い酸化生成物と、エネルギー源及び還元剤として有用な水素、及びその水素を利用した還元生成物を産出することを目的とする。本研究の成果は、今後の光触媒反応の新しい潮流を生み出す上で、極めて画期的な指針となる。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

① 酸化触媒となるルテニウム錯体とジプロトン化ポルフィリン (H_4Por^{2+})からなる複合超分子の合成とキャラクタリゼーション

酸化触媒前駆体となる、tris(2-pyridylmethyl)amine (TPA)を有するルテニウム錯体に、4-ピリジンカルボン酸(4-pyCOOH)をピリジン窒素で結合させた錯体、 $[RuCl(TPA)(4-pyCOOH)](ClO_4)$ を合成した。その錯体とサドル型ドデカフェニルポルフィリン(H_2DPP)をアセトナーメタノール(3%)混合溶媒中で混合し、そのプロトン移動を伴う水素結合型超分子形成過程を吸収スペクトル測定によって解析した。その結果、プロトン化ポルフィリンとルテニウム錯体の間で、1:1 及び 1:2 水素結合超分子の形成が逐次的に起こることがわかった。また、1:1 水素結合型超分子の結晶構造を決定した (Fig.1)。次に、1:2 水素結合型超分子である $(H_4DPP)\{[RuCl(4-pyCOO^-)]_2\}(ClO_4)_2$ (1)について、アセトナーメタノール(3%)混合溶媒中で、500 nm の励起光を用いたフェムト秒過渡吸収スペクトルを測定し、その光誘起電子移動ダイナミクスを明らかにした。その結果、ルテニウム錯体から励起一重項状態にある H_4DPP^{2+} への速い電子移動が進行し、170 ps の寿命を示す電子移動状態、 $Ru^{III}-H_4DPP^{+}-Ru^{II}$ が生成することが明らかとなった (投稿準備中)。

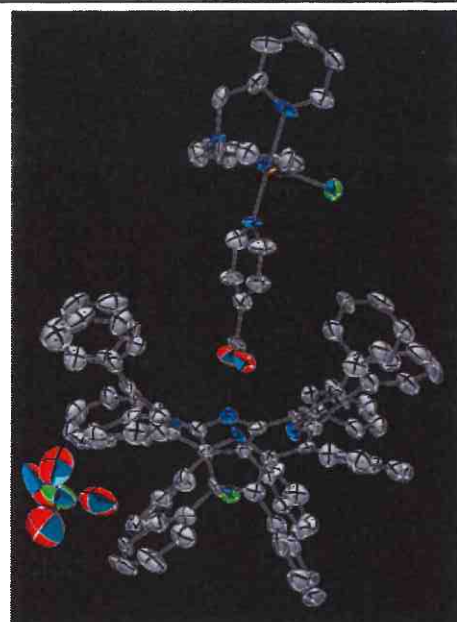


Fig.1 Crystal structure of a 1:1 assembly.

これらの結果は、ポルフィリンを電子受容体とする水素結合型超分子酸化触媒の形成が可能であることを示しており、今後の光酸化触媒系構築に向けた新しいコンセプトを提供する成果である。

②ルテニウム錯体—ジプロトン化ポルフィリン超分子触媒の創成と光触媒的酸化反応の開発

新規なサドル型水溶性 H_2DPP 誘導体 (H_2I^{4+}) を合成し、そのキャラクタリゼーションを行った。その水溶性

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

H₂DPP 誘導体のジプロトン化体(H₄1⁶⁺)を光増感剤、1つのルテニウムイオンを導入したKeggin型ヘテロポリ酸(RuPOM)を酸化触媒、Na₂S₂O₈を酸化剤とする、水溶液中での有機化合物の光触媒的酸化反応系を開発した。なお、この反応系は、ポルフィリンを光増感剤とする有機化合物の光酸化触媒反応の最初の例である。その中で、H₄1⁶⁺は強い静電的相互作用によってRuPOMと2:1の超分子触媒(Fig. 2)を形成すること、さらにその超分子触媒において、酸化剤であるS₂O₈²⁻がH₄1⁶⁺部位と水溶液中で相互作用することを明らかにした。この酸化剤との相互作用は、RuPOMからH₄1⁶⁺への光誘起電子移動が進行した後、その逆電子移動を抑制して触媒的酸化反応を促進するために重要である(*Green Chem.* 2018, 20, 1975)。

これまで、[Ru(bpy)₃]²⁺を光増感剤とする光触媒的酸化反応が数多く報告されているが、[Ru(bpy)₃]²⁺の照射下での脆弱性が常に問題となっていた。本研究では、可視光照射下で

[Ru(bpy)₃]²⁺よりも約3倍寿命が長いポルフィリンを光増感剤として用いて、画期的な光酸化触媒系の構築に成功した。この成果は、今後の光酸化触媒系構築に向けた研究に大きなインパクトを与えると考えている。

③ 水素発生触媒の開発とその反応機構の解明

本研究では、光触媒的CO₂還元反応において高選択的CO生成を可能としたN₂S₂型4座配位子を有するNi(II)錯体(Ni^{II}-bpet (Fig. 3); *JACS* 2017, 139, 6538)を用いて、還元剤となるアスコルビン酸の緩衝液(pH 4)中での光触媒的水素発生反応を開発した。アセトニトリル中酢酸存在下での電気化学測定により、Ni(II)錯体は、可逆な1電子還元過程の後、1電子/1プロトンが関与するプロトン共役電子移動(PCET)によってNi(II)-ヒドリド錯体が生成することを明らかにした。速度論的解析を基に、そのNi(II)-ヒドリド錯体がプロトンと反応して水素を発生させることを見いだした。さらに、N₂S₂型4座配位子の構造を変化させ(Ni^{II}-bppt (Fig. 3))、配位子の柔軟性が触媒の反応性に及ぼす影響を明らかにした(*Inorg. Chem.* 2018, 57, 7180)。

この成果は、Ni(II)錯体を用いた水素発生反応の反応機構に関する重要な知見を提供するものである。

④ ジプロトン化ポルフィリンの2電子還元によるイソフロリン及びその2電子還元体の合成

本研究では、ポルフィリンの2電子還元反応により生成するイソフロリンとその2電子還元体である新規なポルフィリノイドを合成し、それらの構造と電子構造、及び反応性を検討した。前例のない4電子還元体の構造は極めて特異な構造であり、半分はイソフロリン、半分はポルフォジメ

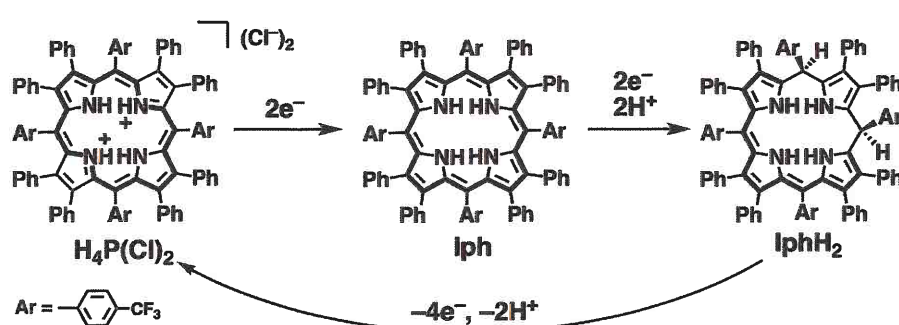


Fig. 4 Schematic description of 2e- and 4e-reduction of a diprotonated porphyrin. また、この4電子還元体は、ジクロロジシアノベンソキノン(DDQ)によって4電子酸化され、もとのポルフィリンに戻り、4電子貯蔵が可能であることが示された。この結果は、ポルフィリンを電子受容体とする酸化反応が進行するとともに、ポルフィリン還元体が電子プールとなって還元反応を可能とする触媒系構築の電子媒体となりうることを示す成果である(*ACIE* 2018, 57, 1973)。

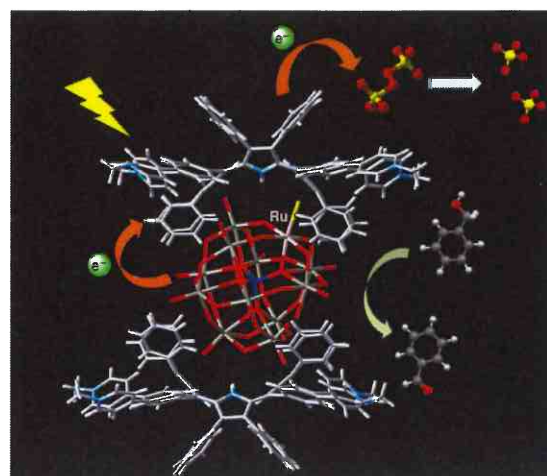


Fig. 2 A schematic description of catalytic oxidation of benzylalcohol by the 2:1 assembly of H₄1⁶⁺ and RuPOM with S₂O₈²⁻.

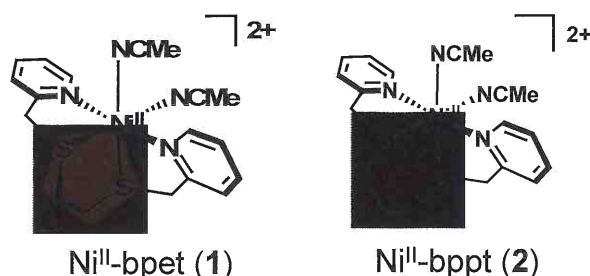


Fig. 3 Schematic description of the Ni(II) complexes used as catalysts in this study.

3. 研究の結論、今後の課題

【研究の結論】

本研究助成のもと、光エネルギーを化学エネルギーに変換するための様々な反応系の構築を行い、多くの成果を得ることができたと考えている。申請時に掲げた実施計画の内、未発表のデータも含めて、6割はクリアされた。

その中で、新規水溶性サドル型ポルフィリンの合成と、結晶構造解析、プロトン共役電子移動を考察する上で不可欠な Pourbaix ダイアグラムの作成を含むキャラクタリゼーションを行ったこと、水溶液中で各種ポリオキシメタレートと静電的な超分子形成を起こすことを明らかにしたこと、その超分子内での光誘起電子移動ダイナミクスを過渡吸収スペクトル測定、及びマーカス理論に基づく速度論解析によって明らかにしたこと、さらには、その超分子触媒が水溶液中で酸化剤である $S_2O_8^{2-}$ と相互作用し、基質の光触媒的酸化反応を進行させることを明らかにしたことは、特筆に値する。この内容は、王立化学協会発行の Green Chemistry に速報として掲載されている。

また、ニッケル錯体を用いた光触媒的還元反応では、顕著な成果を挙げることができた。申請書に記載した光触媒的水素発生系の開発について、上記 Fig. 3 に示した Ni(II)錯体を合成し、高い反応効率の達成よりも反応機構に関する理解を深めることを重視して研究を行った。この研究のハイライトは、電気化学的に、Ni(II)錯体から可逆的に Ni(I)錯体が生成し、その後1電子1プロトンのプロトン共役電子移動によって、水素発生反応の活性種となる Ni(II)-ヒドリド錯体が生成することを明らかにしたことである。さらに、Ni 中心における酸化還元過程に伴う錯体構造の変化に配位子の柔軟性が影響を及ぼすと考え、4座配位子に含まれる2つの硫黄原子をつなぐメチレン鎖の数でそのコンフォメーションの柔軟性を変化させて反応性を比較検証した。その結果、配位子の柔軟性が低い方がポテンシャル的に高い状態にあるため、水素発生反応における Ni(II)-ヒドリド錯体とプロトンとの反応の活性化障壁が低く、反応速度が速くなっていることを速度論的考察と DFT 計算により明らかにした。この成果は、米国化学会の Inorganic Chemistry に掲載され、その論文が2018年7月の“one of top-ten most-downloaded articles” となったことを Editor (Prof. Bill Tolman) から知らされたことから、極めて高く評価されていると思われる。本研究と関連した成果として、Fig. 3 に示した Ni(II)-bpet 錯体を触媒とする、CO₂ の高効率・高選択的な光触媒的還元反応を開発した。その反応では、ジメチルアセトアミド-水(9:1 v/v)混合溶媒中で、水をプロトン源とする CO 生成が進行し、水素発生に対する選択性は 99.2% に達した。この成果も極めて高い評価を受けている。

なお、本研究の成果も含めた金属錯体におけるプロトン共役電子移動に関する研究成果が評価され、平成 30 年度錯体化学会学術賞を受賞した。

【今後の課題】

これまでに得られた成果を踏まえて、研究計画のまだ出来ていない部分について今後研究を進めて行く予定である。特に、ポルフィリンを光増感部位とする還元触媒系の開発に向けて、サドル型 DPP 誘導体を有するスズ(IV)錯体を合成し、その軸位にカルボキシル基を介して還元触媒となる金属錯体を導入することを検討している。このとき、配位子の電子移動に都合が良い箇所にカルボキシル基を導入して、ポルフィリンから錯体触媒への電子移動を円滑に進行させる。このときの問題は、いかに逆電子移動を抑制するか、という点である。そのため、還元触媒を結合させたスズ(IV)ポルフィリンに別の電子ドナーを結合させ、ポルフィリン環に生じるホールを消去すると共に、外部電子源から電子を受け入れるような分子を設計・合成する必要がある。すなわち、“Acceptor-(Sn^{IV}Por)-Donor” (Por = porphyrin) という三元錯体を構築する必要がある。このとき、目的とする反応(CO₂還元、水素発生、酸素還元など)の選択、各部位の酸化還元電位のアクセシビリティと目的とする反応への有効性、電子移動の再配列エネルギーへの金属錯体の影響、電子移動のドライビングフォースなどを勘案して、分子設計-合成-電子移動ダイナミクスの検証-光触媒反応の実施と結果の検証、というサイクルを繰り返し、優れた性能を示す触媒系の構築を目指す。この過程で得られた電子移動ダイナミクスに関する知見をもとに、酸化触媒となる金属錯体(主にルテニウム錯体を用いる予定)の設計指針(酸化還元電位など)を得て、光エネルギーを用いた、犠牲試薬を必要としない、酸化還元触媒系の構築に繋げていきたい。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

光エネルギーを化学エネルギー変換する触媒系の構築を行い、いくつかの顕著な成果を得た。これらの成果は、人工光合成を含めた光触媒的酸化及び還元反応の開発に向けて、極めて有益な指針を与えるものと考えている。水溶液中での光触媒的水素発生反応の開発とその反応機構の解明を通じて、今後の水素エネルギー製造に向けた重要な基礎的知見を提供した。また、水溶液中での非平面性ポルフィリンジプロトン化体を耐久性の高い光増感剤とする、有機化合物の光触媒的酸化反応を開発し、環境に優しい水を溶媒とする触媒系開発に大いに貢献している。ポルフィリンの電子貯蔵能の開拓、さらには、温室効果ガスである二酸化炭素から合成化学的に極めて有用なCOへの高効率・高選択的光還元反応系を開発し、人工光合成に向けた人類の努力の一端を担う研究成果を得ることが出来たと自負している。

4. 2. 学術的価値

本研究の成果として、光合成で行われているクロロフィルを光増感剤とする水の酸化反応を規範として、クロロフィルと似た構造を有するポルフィリンを光増感剤とする水溶液中での効率的かつ選択的な有機化合物の触媒的酸化反応を開発したことが挙げられる。これは、従来光増感剤として利用されてきたルテニウム(II)-ポリピリジル錯体よりも耐久性に優れた新しい光増感剤の開発へとつながり、今後の光触媒的酸化反応の開発において先進的かつ重要な成果である。また、水溶液中でのニッケル錯体を用いた光水素発生反応において、活性種となるニッケル(II)-ヒドリド錯体がプロトン共役電子移動を経由して生成することを明らかにしたことは、今後のエネルギー源としての水素を発生させる方法の開発に重要な知見を提供するものである。その他の成果も、前例のない化合物の合成を可能とした点については、高く評価される。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. "Characteristics and Reactivity of Ruthenium-Oxo Complexes" T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, *Dalton Transactions*, 2016, 45, 16727-16750. (Perspective)
2. "Mechanistic Insights into C-H Oxidations by Ruthenium(III)-Pterin Complexes: Impact of Basicity of the Pterin Ligand and Electron Acceptability of the Metal Center on the Transition States", H. Mitome, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, *Journal of American Chemical Society* 2016, 138, 9508-9520.
3. "A Ruthenium(III)-Oxyl Complex Bearing Strong Radical Character", Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, T. Okajima, S. Nozawa, T. Kojima, *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55, 14041-14045.
4. "Thermodynamics and Photodynamics of a Monoprotonated Porphyrin Directly Stabilized by Hydrogen Bonding with Polar Protic Solvents", W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, T. Kojima, *Chemistry A European Journal* 2017, 23, 4669-4679.
5. "Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction by a Ni(II) Complex Bearing a Bioinspired Tetradentate Ligand for Selective CO Production" D. Hong, Y. Tsukakoshi, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Kojima, *Journal of American Chemical Society* 2017, 139, 6538-6541.
6. "Formation of Supramolecular Hetero-Triads by Controlling Hydrogen Bonding of Conjugate Bases with a Diprotonated Porphyrin Based on Electrostatic Interaction", W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, *Chemical Communications* 2017, 53, 6359-6362.
7. "Formation and Isolation of a Four-Electron Reduced Porphyrin Derivative via Further Reduction of a Stable 20π Isophlorin", W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57(7), 1973-1977.
8. "A Supramolecular Photocatalyst Composed of a Polyoxometalate and a Photosensitizing Water-Soluble Porphyrin Diacid for Oxidation of Organic Substrates in Water", T. Ishizuka, S. Ohkawa, H. Ochiai, M. Hashimoto, K. Ohkubo, H. Kotani, M. Sadakane, S. Fukuzumi, T. Kojima, *Green Chemistry* 2018, 20, 1975-1980.