

補助事業番号 2022M-243

補助事業名 2022年度 外部刺激に応答するスマート分子触媒の開発に関する補助事業

補助事業者名 大阪工業大学・准教授 平原将也

1 研究の概要

光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成の実現において、機能ユニットの融合と、複数の物質変反応の駆動は解決すべき課題である。本研究では、外部刺激に応答する単一の分子触媒を用いて、複数のエネルギー変換反応を駆動する「一石二鳥型」のスマート分子触媒の開発を目指した。

2 研究の目的と背景

光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成の具現化は、現代における喫緊の課題である。近年我々は、光と熱に刺激に応答する金属錯体を研究する中で、図2のように光刺激および熱刺激に応答して、化学的な水の酸化反応($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)の触媒活性が数倍変化する反応系を見出した。

本補助事業では、異なる反応の触媒活性を同時制御する、スマート分子触媒の創出を目指した。具体的には、錯体の分子内水素結合を鍵として、外部刺激による錯体分子触媒の応答性を精密に制御する。さらに、外部刺激によって反応点近傍のプロトンリレー構造が変化する触媒を用いて、種々の反応における触媒活性および選択性を制御する、「ON-ON'」型の触媒を創製することを当初の目的とした。

3 研究内容

https://9ecb1742-3d10-4f01-ad18-ecb9604b1e29.filesusr.com/ugd/0686df_ac15e9b2e001456997f8caa0049145a9.pdf

(1) 刺激応答型触媒の合成

水の酸化、アンモニア酸化、オレフィンの酸化など、様々な反応をターゲットとした刺激応答型触媒の合成を行った。

(2) 刺激応答型触媒の活性評価

<オレフィン酸化> 刺激応答性の金属錯体触媒を用いたオレフィンの酸化反応を試みた。1 mol%の金属錯体触媒、酸化剤としてヨードベンゼンジアセテート、基質としてスチレンを用いたところ、オレフィンの酸化反応が進行することが確認された。対照実験より、触媒、酸化剤双方が存在しないと反応が進行しないことが確認された。今後は光異性化による異性体を用いてオレフィンの酸化反応を試行する予定である。

<アンモニア酸化> アンミン配位子を持つ分子触媒を用いてアンモニア酸化反応を試みた。この結果、錯体のみでは可逆な酸化還元波が観測された。一方、溶液に塩基(コリジン)を添加すると

酸化波は非可逆となるとともに大きな電流値が観測された。この酸化波はアンモニアの酸化に由来するものと考えられる。

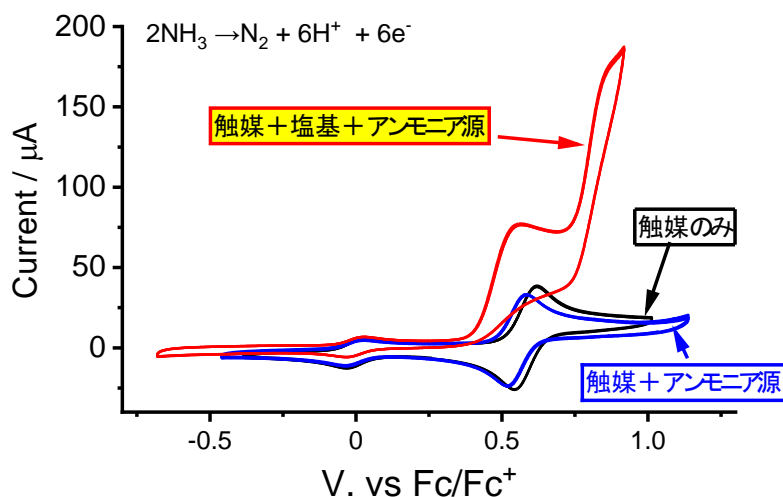


図1. 錯体3による電気化学的アンモニア酸化 黒線: 錯体3のみ、青線: 錯体触媒+アンモニア源 (NH₄OTf)、赤線: 錯体触媒+アンモニア源+塩基(コリジン)。溶媒: CH₃CN、電解質: NBu₄PF₆、掃引速度: 100 mV/s

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本補助事業では、外部刺激に応答する分子触媒の合成及び評価を行った。2022年度は研究室立ち上げの二年目にあたり、補助事業によって研究環境の構築および研究テーマの推進が大いに加速した。非対称な二座配位子を持つ分子触媒の合成においては、研究実施した3つのテーマ中2つについて分子触媒を純度よく合成した。触媒活性の評価については、研究結果全体を俯瞰できるような結果はまだ得られてはいないが、刺激応答性の触媒としての予備データはそろいつつある。将来的に、最終目的である真のスマート分子触媒の開発に向けて引き続き研究を推進する。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究は申請者がこれまでに行ってきた人工合成研究において、単なる触媒開発から、新たなステージに進展する重要な研究の転換点であった。1年間の助成期間ではあったが、研究が発展する礎となる「芽生え」期のデータが複数得られ、今後の研究系の展開が強く期待できる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

“Binding of Multi-Stimuli-Responsive Ruthenium Aqua Complex with the DNA Model Base”

M, Hirahara et al., submitted.

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

<https://masanarihirahara.wixsite.com/website>

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 大阪工業大学（オオサカコウギョウダイガク）

住 所： 〒535-8585

大阪市旭区大宮5-16-1

担 当 者： 准教授 平原 将也(ヒラハラ マサナリ)

担 当 部 署： 工学部応用化学科(コウガクブオウヨウカガクカ)

E - m a i l: masanari.hirahara@oit.ac.jp

U R L: <https://masanarihirahara.wixsite.com/website>