

| | | | |
|------|------------|-------|-------|
| 整理番号 | 2023-J-086 | 報告者氏名 | 岩井 智弘 |
|------|------------|-------|-------|

研究課題名

有機無機ハイブリッド型金属錯体による光-化学エネルギー変換

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：講師 氏名：岩井智弘

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

有機無機ハイブリッド材料は、有機分子のデザイン性を活かして無機材料の特性を分子レベルで制御できるため、太陽電池や発光デバイス、電極触媒などに代表されるエネルギー材料分野への利用が期待されている。これら材料特性は、有機分子と無機材料との界面状態に大きく影響を受けることから、有機分子の配向・配列の制御は重要である。しかし、優れた電子移動能をもつ π 共役分子を用いた整列界面の創出は、その強い π - π 相互作用による分子凝集のために容易ではない。分子配向が乱れた界面では、近接分子間で無秩序な電子・エネルギー移動が起こるため、光学特性や電気特性の低下が懸念される。本研究では、金属酸化物半導体表面への独立した π 共役分子の導入を可能にする足場分子を設計・合成し、これを用いた有機無機ハイブリッド型金属錯体による光-化学エネルギー変換反応の開発を目的とする。光誘起電子移動を鍵とする光触媒的水素発生反応をターゲットとし、金属錯体-固体材料間の円滑な電子移動に基づく反応の高効率化を目指した。

界面での分子凝集の問題を解決するためには、絶縁性環状ホスト分子による π 共役ゲスト分子の被覆が有望である。そこで、所属研究グループで開発されたメチル化 α シクロデキストリン内部をジフェニルアセチレン骨格が貫通した連結型ロタキサン構造に着想を得て、ホスホン酸アンカーを有する被覆共役アジド足場を新たに設計・合成した。この足場分子の酸化亜鉛ナノワイヤ表面への固定化は、赤外分光法およびX線光電子分光法により確認した。被覆構造が形成する独立した反応空間は、末端アルキンとの銅触媒ヒュスゲン環化付加反応における表面アジド基の転換率を最大化した。さらに、透明性と導電性に優れた酸化インジウムスズ基板を修飾した有機無機ハイブリッド材料のサイクリックボルタンメトリー測定は、被覆構造が近接分子同士の相互作用を抑制し、円滑な電子移動に有効なことが示された。不均一系触媒における被覆共役アジド足場の性能は、白金担持酸化チタンナノ粒子を用いる光触媒的水素発生反応にて評価した。光増感剤として強い可視光吸収能を有するクマリン含有ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を被覆共役アジド足場を介して白金担持酸化チタンナノ粒子上に固定化した光触媒は、対応する非被覆型光触媒よりも優れた性能を示すことを見出した。本成果は、光励起電子移動プロセスを含む触媒反応の新たな設計指針となるものであり、光を利用した化学変換・エネルギー材料分野の発展に貢献するものである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

1. **第2回武蔵野大学薬学部化学系学術講演会**, 2024年2月9日, 武蔵野大学, 分子を超えた配位子設計と触媒機能の創出; 岩井智弘 (招待講演)
2. **日本化学会 第104 春季年会 (2024)**, 2024年3月18-21日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 金属酸化物表面修飾と水素発生光触媒における共役アンカー分子側鎖の効果, ○徐 盛浩・Qichun JIANG・小林 厚志・正井 宏・滝沢 進也・岩井 智弘・寺尾 潤 (F1232-3am-08)
3. **第21回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム**, 2024年6月1-2日, 京都大学 吉田キャンパス, 連結型ロタキサン構造を基盤とする被覆共役金属錯体触媒の設計, ○岩井 智弘・Qichun Jiang・徐 盛浩・安部 慎祐・寺尾 潤 (2A08)
4. **第70回有機金属化学討論会**, 2024年9月9-11日, 大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス, Linked Rotaxane Transition-Metal Complexes for Homogeneous and Heterogeneous Catalysis; ○岩井 智弘・姜 琦春・徐 盛浩・安部 慎祐・寺尾 潤 (O3-13)

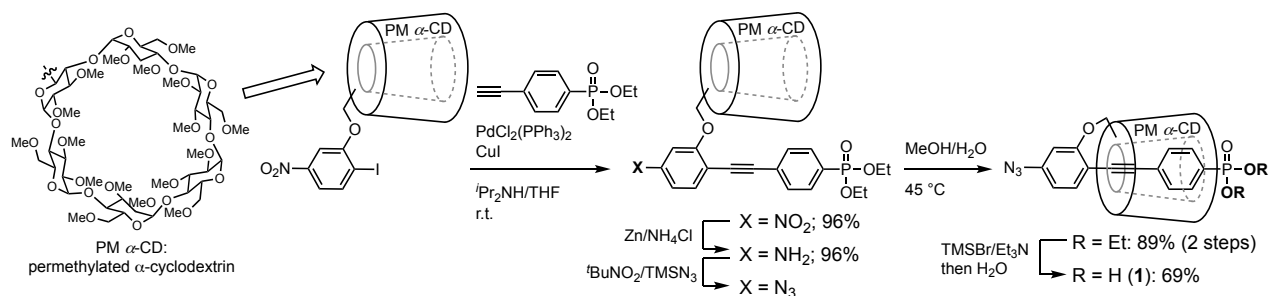
【原著論文】

5. **Small**, 2403717 (2024). Insulated π -Conjugated Azido Scaffolds for Stepwise Functionalization via Huisgen Cycloaddition on Metal Oxide Surfaces. Qi-chun Jiang, Tomohiro Iwai,* Morihito Jo, Takuro Hosomi, Takeshi Yanagida, Ken Uchida, Kazuki Hashimoto, Takashi Nakazono, Yusuke Yamada, Atsushi Kobayashi, Shin-ya Takizawa, Hiroshi Masai, and Jun Terao* (DOI: 10.1002/sml.202403717)

【研究目的】 有機無機ハイブリッド材料は、有機分子のデザイン性を活かして無機材料の特性を分子レベルで制御できるため、太陽電池や発光デバイス、電極触媒などに代表されるエネルギー材料分野への利用が期待されている。これら特性は、有機分子と無機材料の界面状態に大きく影響を受けることから、有機分子の配向・配列の制御は重要である。しかし、優れた電子移動能をもつ π 共役分子を用いた整列界面の創出は、その強い π - π 相互作用による分子凝集のために容易ではない。分子配向が乱れた界面では、近接分子間での無秩序な電子・エネルギー移動が起こるため、光学特性や電気特性の低下が懸念される。本研究では、金属酸化物表面への独立した π 共役分子の導入を可能にする足場分子を設計・合成し、これを用いた有機無機ハイブリッド型金属錯体による光-化学エネルギー変換反応の開発を目的とする。光誘起電子移動を鍵とする光触媒的水素発生反応をターゲットとし、金属錯体-固体材料間の円滑な電子移動に基づく反応の高効率化を目指した。

【研究結果】 界面での分子凝集の問題を解決するためには、絶縁性環状ホスト分子による π 共役ゲスト分子の被覆が有望である。そこで所属研究グループで開発された環状ホスト分子であるメチル化 α シクロデキストリン (PM α -CD) 内部をジフェニルアセチレン骨格が貫通した連結型ロタキサン構造からなる被覆共役分子に着目した。アンカー部位にホスホン酸を有する被覆共役分子を金属酸化物表面に導入することで、分子凝集のない整列界面の創出に成功している (J. Tarao *et al.*, *Appl. Chem. B*, Vol. 327, No. 15, 122373 (2023).)。こうした背景のもと、実施者は、金属酸化物界面に導入した被覆共役分子上での化学反応を利用するボトムアップ法により、光-化学エネルギー変換反応に有効な有機無機ハイブリッド型金属錯体の創成が可能になると考えた。そこで、界面修飾反応の中でも信頼性の高い銅触媒アジド-アルキン環化付加反応 (ヒュスゲン環化付加反応) を利用する。本反応で形成される1,2,3-トリアゾール環を介した分子接合では、共有結合に基づく高い化学的安定性と π 拡張によるユニークな光学・電気特性の発現が期待される。

実際に、ホスホン酸アンカーをもつ被覆共役アジド足場 **1** を設計し、その合成経路をスキーム 1 に示す。PM α -CD ユニットを持つ4-ヨードニトロベンゼン誘導体とジエチル(4-エチニルフェニル)ホスホネートとの菌頭カップリングにより、ジフェニルアセチレン誘導体を得た。末端ニトロ基をアミノ基に還元し、続いてアジド基へと変換した。MeOH/H₂O 混合溶媒中で加熱攪拌することで、PM α -CD 部位とジフェニルアセチレン部位との間の親水-疎水相互作用を駆動力とする自己包接反応により連結型ロタキサン構造を形成した。この反応の進行は、¹H NMR スペクトルによって確認され、ジフェニルアセチレン部位の芳香族プロトンの低磁場シフトが観測された。また、ROESY NMR スペクトルにおける PM α -CD 内部プロトンによる核オーバーハウザー効果が観測されたことも、連結型ロタキサン構造の形成を支持している。最後に、リン酸エステルの脱保護により被覆共役アジド足場 **1** を合成した。**1** の被覆構造は、対応する非被覆構造が熱力学的に安定であるにも関わらず、D₂O や DMSO-*d*₆/D₂O (1:1) などの水系溶媒だけでなく、低極性溶媒である CDCl₃ 中でも室温下で保持された。しかし、MeOH-*d*₆ 中では **1** の緩やかな脱包接化が観測された。適切な溶媒を選択することで、連結型ロタキサン構造を損なうことなく、**1** を表面修飾反応に利用可能なことが期待できる。



界面での被覆共役アジド足場 **1** の特性を分光分析により評価するために、表面積の大きな酸化亜鉛ナノワイヤアレイ (ZnO-NW) を担体に用いて表面修飾した。具体的には、シリコン基板上に成長させた ZnO-NW を **1** のクロホルム溶液に室温で浸漬して修飾基板 **1/ZnO-NW** を得た (図 1a)。**1/ZnO-NW** のフーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) では 2116 cm^{-1} 付近にアジド基に特徴的なピークが観測された (図 1b)。X 線光電子分光測定 (XPS) では、**1** に由来する窒素、酸素、リン原子の存在が示された (図 1c-e)。リン原子 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に帰属される 133.3 eV と 134.1 eV のシグナルは、金属酸化物表面へのホスホン酸の固定化に特徴的なものである。以上のことから、**1** の ZnO-NW への固定化に成功したことが示された。このことは、ZnO-NW に代わり、ZnO ナノ粒子を担体に用いた固体 ^{31}P CP-MAS NMR 測定の結果からも支持される。

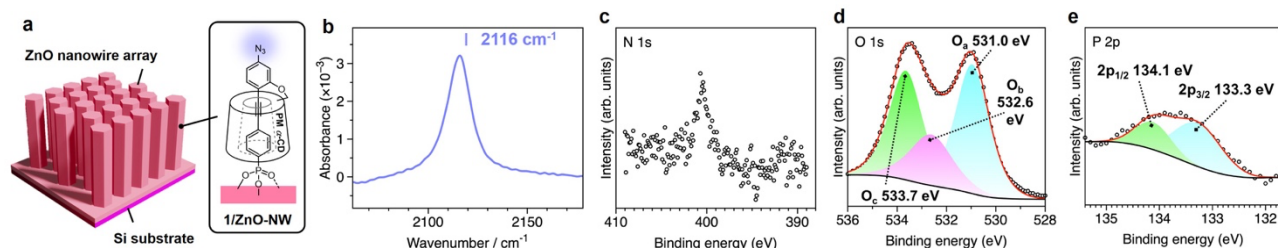


図 1. **1/ZnO-NW** の特性評価 (a) ZnO ナノワイヤ上に固定された被覆共役アジド足場 **1** の概要図 (b) アジド領域での FT-IR スペクトル (c) N 1s, (d) O 1s, (e) P 2p の XPS スペクトル

表面ヒュスゲン環化付加反応に対する被覆構造の効果を検証するため、FT-IR 測定を用いて表面アジド基の変換効率を追跡した。**1/ZnO-NW** と *N*-(2-プロピニル)フタルイミドとの反応は、 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ 、トリス[(1-ベンジル-1*H*-1,2,3-トリアゾール-4-イル)メチル]アミンおよびアスコルビン酸ナトリウム存在下、DMSO/H₂O (1:1) 混合溶媒中、室温で実施した (図 2a)。反応開始 3 分以内に表面アジド基の 95%以上が消費され (図 2b)、新たにイミド基に対応するピークが 1735 cm^{-1} 付近に観測された。一方、ジフェニルアセチレン側鎖にメチル化シクロデキストリンに代わり、エチレングリコール基からなる非被覆共役アジド足場 **2** から調製した修飾基板 **2/ZnO-NW** では、表面ヒュスゲン環化付加反応が遅く、反応開始 40 分後でも約 40%のアジド基が残存した (図 2c,d)。これは、表面アジド基同士が近接しているために立体障害に起因して反応が完結しないと考えられる。実際に、**1/ZnO-NW** の場合とは異なり、**2/ZnO-NW** では反応が進行するにつれてアジド基のピークが 2121 cm^{-1} から 2116 cm^{-1} にシフトしており、反応の進行に伴ってアジド基周りの環境が変化していることが示唆される。以上のことから、被覆構造による独立した分子固定化が、表面アジド基の孤立化に有効であり、ヒュスゲン環化付加反応におけるアジド転換率を向上させることを明らかにした。

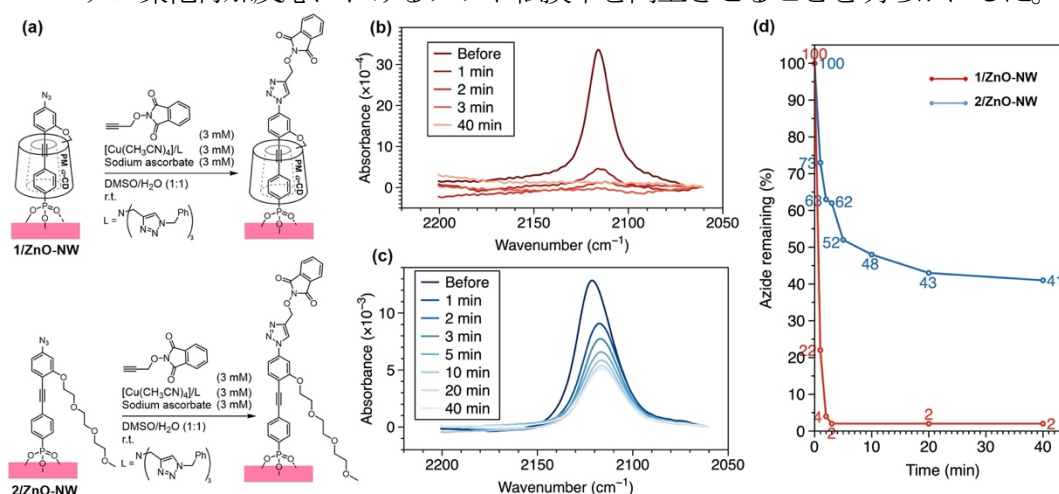


図 2. **1/ZnO-NW** または **2/ZnO-NW** 上でのヒュスゲン環化付加反応の FT-IR 測定による追跡 (a) 反応式 (b) **1/ZnO-NW**, (c) **2/ZnO-NW** を用いた際のアジド領域での FT-IR スペクトル変化 (d) **1/ZnO-NW** と **2/ZnO-NW** の初期アジド量に規格化したアジド転換率

次に表面形状と電子的特性における被覆効果を検証するために、酸化インジウムスズ (ITO) ガラス基板に対してアジド足場 **1** および **2** を用いて表面修飾を行った。環状被覆側鎖をもつ **1** に比べて、鎖状側鎖をもつ **2** から調製した修飾 ITO 基板では、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察で顕著な構造体の形成が確認され、 π - π 相互作用による強い分子凝集が示唆された (図 3a)。また、続く銅触媒ヒュスゲン環化付加反応によってフェロセン部位を導入し、得られた修飾 ITO 基板のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。フェロセンに帰属される可逆な酸化還元波を観測し、その酸化波の半値全幅は、**1** から調製した基板の方が、フェロセンが基板上で完全に独立したと仮定した時の理論値 (90.6 mV) に近い値を示した (図 3b)。この結果は、被覆共役構造の導入によってフェロセン間の静電的相互作用が抑制されたことを示している。このことは、Fc-**1**/ITO のピーク電位差がより小さく、フェロセン部位と ITO 基板との電子移動が速いことから支持される。

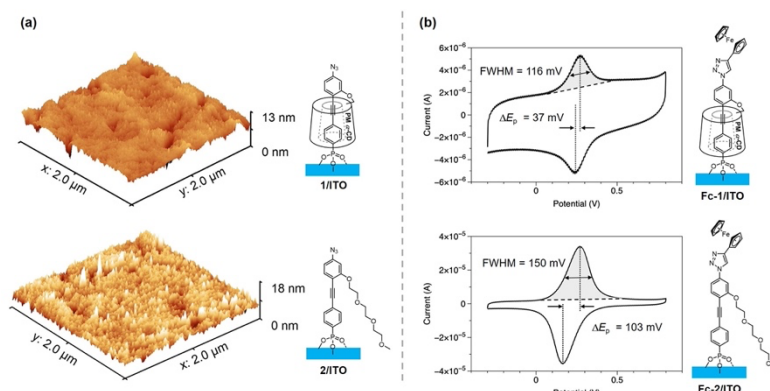


図 3. (a) **1**/ITO (上) と **2**/ITO (下) の AFM 画像 (b) Fc-**1**/ITO (上) と Fc-**2**/ITO (下) のサイクリックボルタグラム (掃引速度 500 mVs^{-1} , 100 mM $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in CH_2Cl_2)

不均一系触媒における被覆共役アジド足場の性能は、白金担持酸化チタンナノ粒子 (Pt-TiO_2) を用いる光触媒的水素発生反応で評価した。本系では、光増感剤から酸化チタン半導体への電子注入が重要であり、光増感剤として強い可視光吸収能を有するクマリン含有ビスシクロメタル化イリジウム (III) 錯体を採用した。実際に、アジド足場 **1** または **2** で Pt-TiO_2 を修飾した材料に対するアルキン含有クマリン-イリジウム(III)錯体とのヒュスゲン環化付加反応により、 Ir-1/Pt-TiO_2 または Ir-2/Pt-TiO_2 をそれぞれ調製した (図 4)。 Pt-TiO_2 への Ir 錯体の導入量は、固定化前後の上澄み液の紫外可視吸収スペクトルの減衰から推定した。水素発生実験は、酢酸緩衝液 (pH 4.6) 中、0.1 M アスコルビン酸ナトリウム存在下、波長 420 nm 以下の光を遮断したキセノンランプ照射下で実施した。反応 1 時間後のイリジウム原子当たりの電子注入に対する触媒回転数は、 Ir-1/Pt-TiO_2 では 1300 となり、非被覆型触媒 Ir-2/Pt-TiO_2 (触媒回転数 720) よりも高かった。被覆共役アジド足場によって、光増感剤の凝集による光励起種の消光抑制や酸化チタンへの電子注入が促進されたためと考えられる。

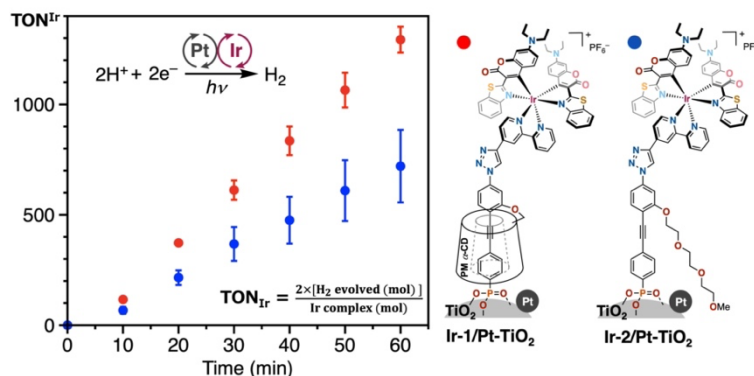


図 4. (a) Ir-1/Pt-TiO_2 および Ir-2/Pt-TiO_2 による光触媒的水素発生反応 Ir 錯体 $4\mu\text{M}$ 、0.1 M アスコルビン酸ナトリウム、酢酸緩衝液 (pH 4.6)、キセノンランプ ($\lambda > 420\text{ nm}$)

【結論】 ホスホン酸アンカーをもつ被覆共役アジド足場を用いることで、金属酸化物半導体表面に独立した分子の固定化に成功した。高度な三次元被覆構造が形成する独立した反応空間は、末端アルキンとの銅触媒ヒュスゲン環化付加反応における表面アジド基の転換率を最大化し、かつ近接分子同士の相互作用を抑制することで分子-固体材料間の円滑な電子移動を可能にする。不均一系触媒における被覆共役アジド足場の有効性は、白金担持酸化チタンナノ粒子を用いる光触媒的水素発生反応にて示された。本成果は、光励起電子移動プロセスを含む触媒反応の新たな設計指針となるものであり、光を利用した化学変換・エネルギー材料分野の発展に貢献するものである。