

## 様式 F-19

### 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23750149  
 研究課題名（和文） プログラムされた電子伝達系を活用する光物質変換  
 研究課題名（英文） Photocatalytic conversion based on a programmed electron transporting  
 研究代表者  
 今岡 享稔 (IMAOKA Takane)  
 東京工業大学・資源化学研究所・助教  
 研究者番号：80398635

#### 研究成果の概要（和文）：

Ru ポルフィリンをコアとするフェニルアゾメチン dendrimer は、ゲスト分子をその形状で認識することが可能である。この配位空間を利用し、触媒の形状に対する活性の依存性を調査した。一例としてオレフィンのエポキシ化反応を採り上げ、その基質の形状を変えたバリエーションに対して活性値を反応速度(TOF)として調べた。第四世代の dendrimer (RuP-G4) を触媒とし、スチレンの *o*, *m*, *p*- のそれぞれの位置にメトキシ基が導入された *o*-メトキシスチレン(*o*-MS)、*m*-メトキシスチレン(*m*-MS)、*p*-メトキシスチレン(*p*-MS) を基質とし、その反応速度 *V* を測定し比較した。また、G4 dendrimer の分子形状認識性を確認するため、比較として第一世代の RuP-G1 を触媒に用いて同条件で実験を行った。結果、RuP-G4 を触媒とした場合を見ると、全体的に RuP-G1 を触媒としたときと比べて反応速度が1桁ほど小さくなっている。これは、嵩高い G4 dendrimer によって活性中心となる Ru ポルフィリンが覆われており、基質との接触確率が減少するためだと考えられる。しかし基質ごとの反応速度の傾向は、RuP-G1 を触媒としたときと似てはいるものの、RuP-G4 と RuP-G1 の反応速度比(VG4/VG1)では *m*-MS が認識されており、反応速度が速いことが分かった。同様にフェニルスチレンを基質とした場合でも同じような傾向が見られた。分子モデリングで予想された分子の形状認識の予想と一致する結果となった。Dendrimer のシェルを隔てた光誘起電子移動と組み合わせ、光を駆動力とした選択的な精密触媒反応が可能になると期待される。

#### 研究成果の概要（英文）：

Phenylazomethine dendrimers with a ruthenium porphyrin core can discriminate the shape of various guest molecules. Shape dependent catalytic conversion was studied by using this dendrimer-based nanospace. For example, the catalytic activities as TOF value for epoxidation reactions of various olefins were determined. Herein, we employed 3 different structural isomers of methoxystyrene derivatives (*o*-, *m*- or *p*-) for the comparison. As the result, the meta-substituted substrates are relatively selected by the dendrimer catalyst, affording the corresponding *m*-substituted epoxide as the product. Similarly, phenylstyrene derivatives were also confirmed to exhibit similar selectivity. It is noteworthy that the experimental results are in good agreement with the expectation based on a molecular structural simulation.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計

交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000
-------	-----------	-----------	-----------

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：機能触媒

### 1. 研究開始当初の背景

効率良く電子移動を分子変換系につなげていくためにはまずより長い電荷分離寿命が必要である。これを、より低い反応駆動力( $-\Delta G^0$ )で実現する分子構造の探索・創出は道理にかなっている。電子伝達は、太陽電池で試みられていることと同様に、ポテンシャル勾配をもったレドックスシステムを構築すれば制御できるはずである。

ただし、従来から試みられてきた直線型の伝達系では物質輸送がコントロールできない。電子伝達系を介さず、ダイレクトに電子受容体へ励起中心から電子が移動してしまわないように、活性中心を孤立・分離することが併せて必要となる。

研究代表者らはナノ空間でのポテンシャル場を精密・自在にプログラムできる dendrimer 型配位子を用いて、金属塩や有機金属錯体の精密集積(*JACS* 2005, 2010)を初めて確認した。また、精密集積した反応場にて二酸化炭素還元(*JACS* 2003)やフェノールの酸化重合(*JACS* 2007, *Chem. Eur. J.* 2010)など、多電子移動を伴った小分子の活性化に成功している。さらに、微小クラスターを dendrimer 内で精密合成することで、酸素 4 電子還元反応(*Nature Chem.* 2009)やオレフィンやアミンの水素化反応(*Chem. Commun.* 2008)に対しての触媒能を飛躍的に高められることも初めて実証した。

これらのポテンシャル勾配を活用したシステム構築により、従来とは異なるアプローチで人工光合成を行うことを着想した。

### 2. 研究の目的

実践的人工光合成には多くの機能を一つの分子システムに集約させることが不可欠であるが、これらを協同的に機能するシステムの構築は困難を極めている。可能な限りシンプルに単一分子によるプラットフォームの構築が望まれており、申請者らの dendrimer を基盤とした系はそれを実現できる最も有力な候補の一つである。

ルテニウムポルフィリンは光励起にともなって触媒活性を示す。励起-電子移動によって生じたカチオンラジカルが水を酸素源としてオレフィンのエポキシ化を進行させるといった報告がある。ただ、これは限られた電子受容

力の極めて高いアクセプターを必要とする。電子伝達系や環境を最適化することで、実用的な光合成にすることができると期待される。これを利用して光を駆動力とした高効率の物質変換をおこなうことを目的とした。

### 3. 研究の方法

これまでに、亜鉛ポルフィリンをコアとしたフェニルアゾメチン dendrimer (図 4)において、光誘起電子移動が電子勾配に沿って制御でき、電荷分離反応を促進できることを示してきた。ルテニウムポルフィリンをコアとするフェニルアゾメチン dendrimer を新規に合成し、これらの知見を実際に人工光合成に活用出来る系の創製を目指す。基礎物性の詳細な検討、光励起に伴う物性の変化(過渡吸収)、励起寿命を中心に研究を行う。光励起、および電子移動過程は過渡吸収スペクトルの測定、解析によって明らかにする。

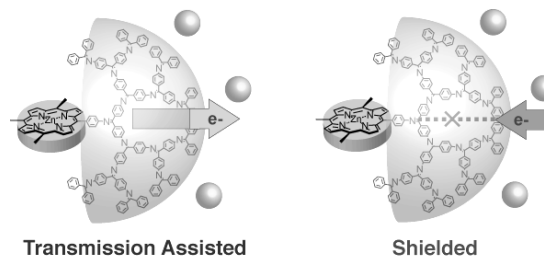


図 1 dendrimer カプセルによってコントロールされる電子移動反応

それと合わせて、非光化学反応として、ルテニウムポルフィリンコア dendrimer の分子形状認識能を検討し、亜鉛ポルフィリンコア dendrimer との比較を行う。触媒活性については Ru ポルフィリンではオレフィン、アレンなど様々な基質の酸化が報告されており、これについて dendrimer 効果を検討する。Zn ポルフィリンの系における結果では芳香族ゲスト化合物の形(図 6, 7)が極めて鋭敏に認識され、会合体の安定性に反映されていることを既に突き止めている。すなわちステン程度の大さの基質であればキャビティへの出入りが十分に可能である。触媒反応系では基底状態の分子認識に加えて、遷移状態で

の認識が大きく作用するため、触媒反応における基質選択性、生成物の選択性を調べることで、新しい知見が得られる。

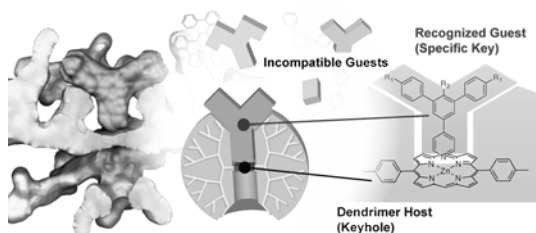


図2 デンドリマー内部空間を利用した分子認識

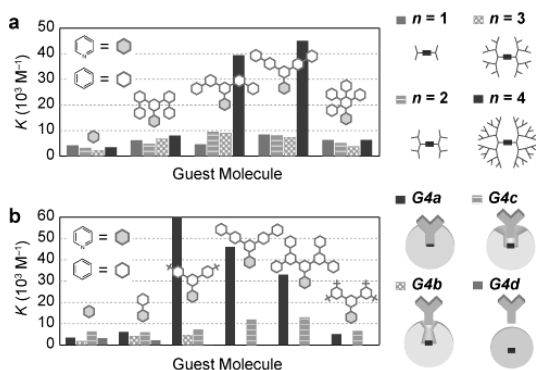
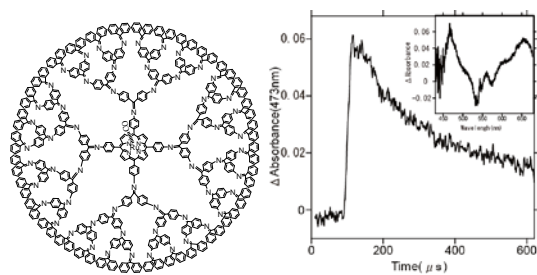


図3 分子認識の基質形状依存性(a)とデンドリマー世代数依存性(b)

#### 4. 研究成果

ルテニウムポルフィリンをコアに有するフェニルアゾメチンデンドリマーをコンバージョン法により新規に合成した。流体力学半径の計測より従来から合成している亜鉛ポルフィリンコアのデンドリマーと同等の分子サイズを有していることが明らかとなった。光誘起電子移動についてはベンゾニトリル中で0.5MのTBAPF6を支持塩として2.5 mMの2,6-dichlorobenzoquinoneとの電荷分離を試みところ、寿命が390 $\mu$ sでの電荷分離を確認した。電荷分離状態では680nmの吸収が増大するが、これは亜鉛ポルフィリンコアで観測されていたものと同じ挙動である。デンドリマーではないRuTPP(CO)と比較して、7倍の電荷分離長寿命化に成功した。同様にアクセプター分子であるフラーレン(C60)誘導体であるPCBMを用いて同様の条件で電子移動の計測を行った。ポルフィリンだけでなくフラーレンも直接励起されるので700nm付近にPCBMの三重項励起状態の吸収が現れたが、共存下での減衰は加速した。650nmの過渡吸収の時間減衰が緩やかに減衰していることから、ルテニウムコアとPCBMとの間の電荷分

離状態形成を確認した。指数関数によるフィッティングで電荷分離寿命は290 $\mu$ sとなった。



Doner	Acceptor	E(V vs Fc/Fc+)	$\tau$ ( $\mu$ s)	-CO
RuTPPCO	DCBQ	-0.61	59	あり
	C <sub>60</sub>	-1.08	-	-
	NDI	-1.05	100	あり
RuTPP(CO)DPAG4	DCBQ	-0.61	390	-
	C <sub>60</sub>	-1.08	285	-
	NDI	-1.05	-	-

図4 (上)第4世代ルテニウムポルフィリンコアデンドリマーの構造と電子アクセプター(DCBQ)共存下における過渡吸収時間減衰(下)ルテニウムポルフィリンおよびデンドリマーと各種電子アクセプターとの電荷分離状態の寿命

また、選択的分子変換触媒としての展開にむけて基礎的な知見を得るため、デンドリマーの内部空間を活用した分子の形状認識について調べた。様々な形状を有するピリジン誘導体をゲスト分子として用い、デンドリマーとの会合定数をUV-vis吸収を用いた滴定や等温滴定カロリメトリー(ITC)より算出した。結果、特定形状(Y字型)の分子が選択的に強く相互作用することが確認された。この傾向は亜鉛ポルフィリンがコアのデンドリマーでも同様であり、デンドリマー内部のキャビティが分子の取り込みの選択性を決めていることが確かめられた。

Ruポルフィリンをコアとするフェニルアゾメチンデンドリマーは、ゲスト分子をその形状で認識することが可能である。この配位空間を利用し、触媒の形状に対する活性の依存性を調査した。一例としてオレフィンのエポキシ化反応を採り上げ、その基質の形状を変えたバリエーションに対して活性値を反応速度(TOF)として調べた。第四世代のデンドリマー(RuP-G4)を触媒とし、スチレンのo, m, p-それぞれの位置にメトキシ基が導入されたo-メトキシスチレン(o-MS)、m-メトキシスチレン(m-MS)、p-メトキシスチレン(p-MS)を基質とし、その反応速度Vを測定し比較した。また、G4デンドリマーの分子形状認識性を確認するため、比較として第一世代のRuP-G1を触媒に用いて同条件で実験を行った。

結果、RuP-G4 を触媒とした場合を見ると、全体的に RuP-G1 を触媒としたときと比べて反応速度が 1 桁ほど小さくなっている。これは、嵩高い G4 デンドロンによって活性中心となる Ru ポルフィリンが覆われており、基質との接触確率が減少するためだと考えられる。しかし基質ごとの反応速度の傾向は、RuP-G1 を触媒としたときと似てはいるものの、RuP-G4 と RuP-G1 の反応速度比 (VG4/VG1) では m-MS が認識されており、反応速度が速いことが分かった。同様にフェニルスチレンを基質とした場合でも同じような傾向が見られた。分子モデリングで予想された分子の形状認識の予想と一致する結果となった。

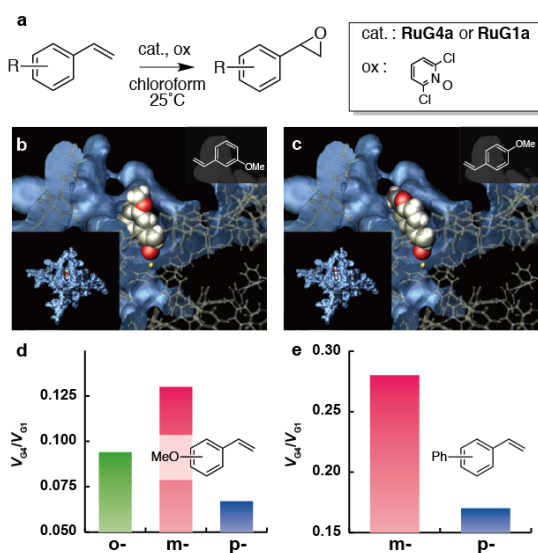


図 5 a) スチレン誘導体の触媒的エポキシ化反応, b), c) 分子計算によって求めた dendrimer 触媒の活性中心へ配位したメトキシスチレンのコンフォメーション, d), f) 各基質に対する触媒反応速度の比

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- "Extended Potential-gradient Architecture of a Phenylazomethine Dendrimer" T. Imaoka, N. Inoue, K. Yamamoto *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1810-1813. 査読有
- "Enhancing the Photoelectric Effect with a Potential-Programmed Molecular Rectifier" T. Imaoka, H. Ueda, K. Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*,

8412-8415. 査読有

- "Electron-transfer through potential gradient based on a dendrimer architecture" T. Imaoka, N. Inoue, K. Yamamoto *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7235-7237. [Cover of the Issue] 査読有
- "Solubilization of a  $\pi$ -conjugating hydrophobic dendrimer in aqueous media" T. Imaoka, M. Katsurayama, Y. Yamanoi, H. Nishihara, Kimihisa Yamamoto *Macromol. Rapid. Commun.* **2012**, *33*, 683-687. 査読有
- "Copper-Containing Bimetallic Complexes as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidative Coupling Polymerization" T. Imaoka, Y. Kawana, K. Yamamoto *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1261-1265. 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "分子形状認識能を持つポルフィリンコア dendrimer による反応制御" 日本化学会第 93 春季年会 (立命館大学 びわこ, くさつキャンパス) 2013 年 3 月 23 日
- 加藤悠登, 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "フェニルアゾメチン dendrimer による分子形状認識" 日本化学会第 93 春季年会 (立命館大学 びわこ, くさつキャンパス) 2013 年 3 月 22 日
- 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "Dendrimer による分子の形状認識" 第 2 回 CSJ 化学フェスタ (東京工業大学 大岡山キャンパス) 2012 年 10 月 15 日
- 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "特定の分子形状を内部空間で認識する dendrimer" 錯体化学会第 62 回討論会 (富山大学 五福キャンパス) 2012 年 9 月 21 日
- 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "分子形状認識能を有する剛直樹状高分子" 第 61 回高分子年次大会 (パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 30 日
- 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "Dendrimer を用いたゲスト分子の形状による分子認識" 第 9 回ホスト, ゲスト化学シンポジウム (北海道大学 札幌キャンパス) 2012 年 5 月 27 日
- 黒川拓都, 今岡享稔, 山元公寿 "剛直樹状高分子による分子形状認識" 日本化学会第 92 春季年会 (慶応大学日吉キャンパス) 2012 年 3 月 27 日
- 今岡享稔, 山元公寿 "ポテンシャル勾配を有する樹状  $\pi$  電子骨格の創製" 日本化学会第 92 春季年会 (慶応大学日吉

- キャンパス) 2012 年 3 月 26 日
9. Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto "Vector control of electron transfer through potential-programmed dendrimers (Asian international symposium)" 日本化学会第 92 春季年会 (慶応大学日吉キャンパス) 2012 年 3 月 26 日
  10. 今岡享稔, 山元公寿 "樹状骨格に沿った電子勾配による電子移動の制御" 第 60 回 高分子討論会 (岡山大学津島キャンパス) 2011 年 9 月 29 日
  11. 今岡享稔 "電子勾配を活用した精密分子機能の創出" 第 5 回 GCOE 有機若手ワークショップ (京都大学北部キャンパス) 2011 年 9 月 13 日
  12. Takane Imaoka "Potential-Programmed Dendrimers for Fine Control of Chemical Reactions" 14th Asian Chemical Congress 2011 (Bangkok, Thailand) 2011 年 9 月 8 日
  13. 今岡享稔 "プログラム可能な電子勾配による化学過程の精密制御" 関東高分子若手研究会 サマーキャンプ 2011 (千葉県館山市) 2011 年 8 月 6 日
  14. 今岡享稔, 山元公寿 "ポテンシャル勾配を有する dendrimer の創製" 第 60 回 高分子学会年次大会 (大阪国際会議場) 2011 年 5 月 25 日

〔図書〕 (計 1 件)

1. Designing Dendrimers, Eds Sebastiano. Campagna, Paola. Ceroni, Fausto Puntoriero, Fine-controlled Metal Assembly In Dendrimers, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Chapt10, 303-339, (2011) John Wiley & Sons, Inc.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今岡 享稔 (IMAOKA Takane)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 80398635

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当無し