

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19750049  
 研究課題名 (和文) ナノポアを有するイリジウムポルフィリン集積体を用いた水中二酸化炭素還元触媒の開発  
 研究課題名 (英文) Development of CO<sub>2</sub> Reduction Catalyst in Water Using Iridium Porphyrin Nanopore Arrays  
 研究代表者  
 原田 了輔 (HARADA RYOSUKE)  
 九州大学・未来化学創造センター・助教  
 研究者番号：50423570

研究成果の概要：200 字程度、図表等は用いないこと

環境に負荷を与えない環境調和型の化学反応を開発するため、有害且つ枯渇性資源由来の有機溶媒を用いない、水中での物質変換反応を行う触媒系の構築を行った。目的とする化合物はナノスケールで設計された分子集合体であり、合成に成功した化合物についてその機能を調査した。また、クリーンな反応剤である水素ガスと、極めて温和な条件下で反応する新規な化合物の合成に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	0	2,800,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	180,000	3,580,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学・ポルフィリン

#### 1. 研究開始当初の背景

現代化学の発展による未来型の化学技術の確立には、環境に負荷を与えない環境調和型の化学反応の開発が必須である。その観点から有害且つ枯渇性資源由来の有機溶媒を用いない水中物質変換反応は極めて重要である。例えば、石油・石炭等に代わる最も経済的な炭素源の一つであり、地球温暖化の原因ともなっている二酸化炭素を、水中でメタンガスに固定する反応は経済的且つ環境調和型の触媒反応として大きな意味がある。そこで、クリーンな反応剤である水素ガスを還

元剤として、水中で二酸化炭素を還元できる触媒系を開発することを着想し、本研究課題を行うに至った。開発対象とした触媒系は、ポルフィリンに由来する多用な機能・物性が期待される、高歪みポルフィリンによるナノポアを有した集積体材料である。ポルフィリンは種々の金属と錯体を形成することが可能であるが、本研究ではポルフィリンの中心金属にイリジウムを用いることにより、水中で還元触媒としての機能を発現するナノポリアクターを創製することとした。ポルフィリン錯体は高活性な触媒となることが期待されること、イリジウム錯体が水素ガスを活性化する金属錯体の1つであること、そして、ポア内に高い触媒活性を示す反応活性点としてポルフィリン金属中心を導入したナノポア材料はこれまでに例がないことなど、

多くの利点を持つことに加え、新規性に富み、独創性を有する研究課題であるといえる。このような系を着想するに至った経緯には、研究代表者が、高歪みポルフィリンの自己集積によるナノ構造構築を展開してきたことがある。ポルフィリンナノ構造の新規機能開拓にあたり、イリジウム錯体の水素活性化能に着目し、研究を行うこととした。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、水中で水素ガスを還元剤として二酸化炭素をメタンガスに変換する、水中ガス変換触媒系を開発することである。以下の3項目について、それぞれ研究を進めることとした。

### (1) イリジウムポルフィリン錯体の合成

ナノポア構造体を構築できる、高歪みポルフィリンを用いたイリジウム錯体を合成すること、また、水中でのイリジウムポルフィリン錯体の挙動を検討するため、水溶性イリジウムポルフィリン錯体を合成することを目的とした。

### (2) ポルフィリンを用いたナノ構造体の構築

二酸化炭素程度の小分子を取り込むことができるナノポア構造体を、ポルフィリン分子で作成することを目的とした。

### (3) 水中での小分子の活性化

水中で水素ガスを還元剤として用いるため、金属錯体による水中での水素ガスの活性化について、また、二酸化炭素との反応について検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究の目的と同様に、3項目についてそれぞれ以下の方法で研究を行うこととした。

### (1) イリジウムポルフィリン錯体の合成

イリジウムポルフィリン錯体の合成では、2種類の水溶性ポルフィリン配位子を準備し、有機イリジウム錯体との反応性を様々な溶媒中で検討した。得られた新規化合物である水溶性イリジウムポルフィリン錯体の性質を調べた。

### (2) ポルフィリンを用いたナノ構造体の構築

大きな歪みを持つポルフィリンにより形成されるナノポア構造体を用いて、ゲスト分

子の取り込み挙動、及び、ゲスト分子とポルフィリン分子との相互作用について検討した。

### (3) 水中での小分子の活性化

水中で水素ガスを還元剤として用いるため、金属錯体による水中での水素分子の活性化について検討を行った。水溶液の温度やpHなどを変化させ、水素分子との反応性を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) イリジウムポルフィリン錯体の合成

高歪みポルフィリン配位子、及び水溶性ポルフィリン配位子を用いたイリジウム錯体の合成に成功した。いずれも新規化合物であり、その合成法を確立できたことは大きな意義がある。特に水溶性イリジウムポルフィリン錯体は、2種類の配位子を用いた合成に成功し、どちらも単結晶X線結晶構造解析に成功した(図1)。

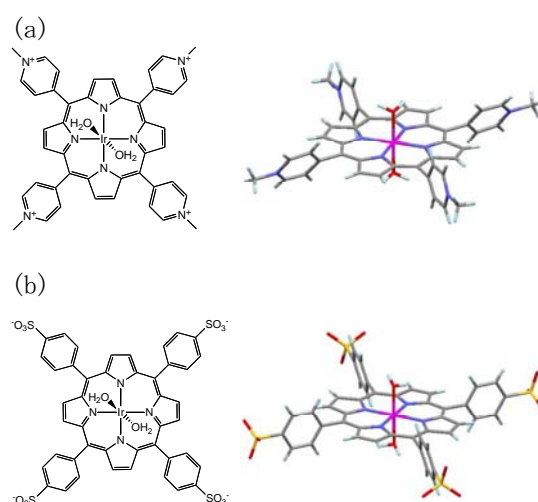


図1. テトラキス(N-メチルピリジニウム)ポルフィリン(a)とテトラキス(p-スルフォナトフェニル)ポルフィリン(b)を配位子とする、水溶性イリジウムポルフィリン錯体の結晶構造。

特に図1-(b)については、ここで用いた配位子が様々な水溶性ポルフィリン錯体の配位子として多用されているにもかかわらず、中心金属がイリジウムに限らず、他のどの金属錯体においても結晶構造はこれまでに報告されていない。本研究では、この配位子を有する化合物の結晶構造解析に初めて成功したことになる。また、この錯体は水溶液のpH

に応答し、軸配位子（ポルフィリン配位子以外の配位子）が変化する（図2）。

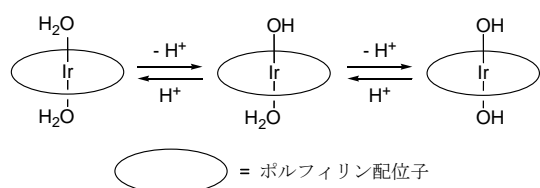


図2. pHによる軸配位子の変化。

酸性側では、2つのアクア配位子であるが、pHを上げていくと段階的にヒドロキシル基へと変化する。この変化は紫外可視吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルで確認しており、この結果は、イリジウムポルフィリン錯体の水中での機能制御においてpHを利用することができることを示唆している。このように、本研究では高歪みポルフィリン、及び、水溶性イリジウムポルフィリン錯体を初めて合成し、その構造と性質を明らかにした。また、水中でのイリジウムポルフィリン錯体がpHにより軸配位子を変化させることを示した。

## (2) ポルフィリンを用いたナノ構造体の構築

ポルフィリンを用いたナノ構造体の構築では、サドル型と呼ばれる大きな歪みを持つポルフィリンを用いて、ナノポアを有する集積体（図3に模式的に示す）を作成した。

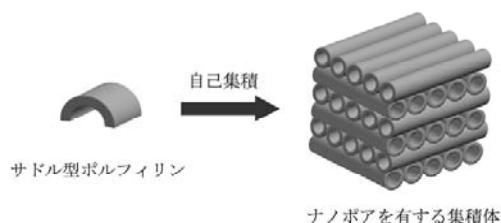


図3. サドル型ポルフィリンの自己集積によるナノポア構造の構築。

このようなナノポア内へのゲスト分子の包接挙動を検討した結果、キノン類程度の大きさの分子が包接されることがわかった。また、キノン類のような酸化還元活性なゲスト分子を取り込んだナノポア構造体に光照射を行うことで、ゲスト分子とポルフィリンとの間で電子の授受が可能であることを明らかにした。この結果は、ポルフィリンにより形成されるナノポア構造体が光応答性を示すことを示しており、色素分子としてのポルフィリンの特性が反映されたものである。この

ように、合成したサドル型高歪みポルフィリンによるナノポア構造体は、他に類をみない材料であり、そのポア内にゲスト分子を取り込み得ることを明らかにしただけでなく、光応答性を示すことがわかった。キノン類を取り込むことができたことにより、構築したナノポア内にはそれよりも小さな小分子を内包できることが期待される。

## (3) 水中での小分子の活性化

イリジウムポルフィリン錯体の水中での水素との反応性を調べるために、水溶性イリジウムポルフィリン錯体を用いて検討を行った。前述のように、水溶性イリジウムポルフィリン錯体は、水中でpHにより軸配位子が変化する。これに伴い、水素ガスとの反応もpHにより変化するのを紫外可視吸収スペクトルにより明らかにした。すなわち、軸配位子がアクア配位子の時には水素分子と反応するが、ヒドロキソ配位子の場合には反応しないと考えられる。これと同様の挙動は他の水溶性遷移金属錯体でも観測された。アクア配位子を有する水溶性のニッケルテニウム複核錯体では、アクア配位子が存在するpH領域において水素分子を活性化することができた。この場合には水素分子を活性化後の化合物の結晶解析による同定にも成功した。これらの結果は、クリーンな反応剤と成り得る水素を水中で活性化できたことを示しており、今後の環境・エネルギー問題を解決する触媒系の開発に重要な役割を果たすと考えられる。

## 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3件）

- ① Takahiko Kojima, Tatsuaki Nakanishi, Tatsuhiko Honda, Ryosuke Harada, Motoo Shiro, Shunichi Fukuzumi、Impact of distortion of porphyrins on axial coordination in (porphyrinato)zinc(II) complexes with aminopyridines as axial ligands、European Journal of Inorganic Chemistry、6巻、727 – 734頁、2009年、査読有り。
- ② Takahiko Kojima, Tatsuaki Nakanishi, Ryosuke Harada, Kei Ohkubo, Seigo Yamauchi, Shunichi Fukuzumi、Selective Inclusion of Electron-Donating Molecules into Porphyrin Nanochannels Derived from the Self-Assembly of Saddle-Distorted, Protonated

Porphyrins and Photoinduced Electron Transfer from Guest Molecules to Porphyrin Dications, Chemistry - A European Journal, 13 卷、8714 – 8725 頁、2007 年、査読有り。

- ③ Seiji Ogo, Ryota Kabe, Keiji Uehara, Bunsho Kure, Takashi Nishimura, Saija C. Menon, Ryosuke Harada, Shunichi Fukuzumi, Yoshiki Higuchi, Takashi Ohhara, Taro Tamada, Ryota Kuroki, A Dinuclear Ni( $\mu$ -H)Ru Complex Derived from H<sub>2</sub>, Science, 316 卷、585-587 頁、2007 年、査読有り。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原田 了輔 (HARADA RYOSUKE)  
九州大学・未来化学創造センター・助教  
研究者番号：50423570

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：