

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19173

研究課題名(和文) 化学反応コンデンサ ～概念確立に向けた研究～

研究課題名(英文) Chemical Reaction Capacitor "Establishment of a Concept"

研究代表者

由井 樹人(Yui, Tatsuto)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：50362281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学反応の重要中間体であるラジカル種を安定に保持できれば、化学反応の選択性と効率向上が期待できる。一方、電気回路には電荷の蓄積と放出を担うコンデンサが組み込まれている。電気回路におけるコンデンサの機能を化学反応へと転換できれば化学反応の制御につながる。しかし、このようなコンセプト・概念で化学反応を能動的に制御する試みはない。我々は、層状半導体のナノ空間でラジカル種が安定化することを見出している。これらの技術を基盤に、化学反応のコントロール可能な「化学反応コンデンサ」を創出することを目指している。本研究では、レニウム錯体が層間で安定化すること、安定化したラジカル種が反応可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラジカル種は、化学反応において極めて重要な中間体であるが、一般的には極めて不安定である。ラジカル種を安定に保持できれば、化学反応の選択性と効率向上が期待できる。一方、電気回路には電荷の蓄積と放出を担うコンデンサが組み込まれており、電気回路において極めて重要な役割を担っている。コンデンサの機能を化学反応へと類推・類比すれば、化学反応の能動的な制御につながる。しかし、このような概念で化学反応を能動的に制御する試みはない。本研究では、化学反応の能動的制御が可能な化学反応コンデンサの創出を目指しており、本研究期間内でラジカル種の安定化と反応性という、本概念にとって極めて重要な初期的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The radical species are extremely important intermediates within the various chemical reactions. Stabilizing of the radical species expected that the improvement of chemical reaction selectivities and efficiencies. On the other hand, an electric circuit include the "condenser" which carries accumulation and release of an electric charge. When the function of the condenser in an electric circuit can be converted into a chemical reaction, it leads to active control of a chemical reaction. But there are no tries which control a chemical reaction actively by such concept. We find that stabilization of the radical species within the nano-space of layered compound such as layered semiconductor. Based on these phenomena, we tried to realize a "Chemical Reaction Condenser" in this research foundation. In this study, we examined that the stabilization of radical species of the rhenium complexes within the nano-space and the activities of radical species within the nano-space.

研究分野：界面化学

キーワード：化学反応コンデンサ 層状化合物 レニウム錯体 二酸化炭素還元

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

極めて多くの化学反応は、電子の授受を伴う酸化還元反応であり、その酸化還元反応に伴い生成するラジカルイオン対が反応の起点となる。したがってラジカル種は、化学反応において極めて重要な中間体であるが、イオンの対であるが故に逆電子移動や副反応を経由して速やかに消失してしまうことが多い。ラジカル種を安定に保持できれば、化学反応の選択性と効率向上が期待できる。一方、電気回路には電荷の蓄積と放出を担うコンデンサが組み込まれている。コンデンサは、その整流機能により電圧の安定化・ノイズ除去・電気信号の取り出しといった電気回路において極めて重要な役割を担っている。コンデンサの機能を化学反応へと類推・類比すると、電圧の安定化は生成物分布の制御に、ノイズ除去は副反応の抑制に、電気信号の取り出しは反応効率の向上と捉えることができ、化学反応の制御につながる。しかし、このようなコンセプト・概念で化学反応を能動的に制御する試みはない。

申請者らは、層状酸化物半導体(LMOSs)光触媒を用いた研究を長年行ってきた。LMOSsは、ナノメートルサイズの板状結晶が積層した構造を有しており、その層間に様々な化学種を取込むことで、ナノ構造複合体を形成する。一連の研究で、溶液中では数マイクロ秒程度の寿命しかないラジカル種が LMOS 層間で 2.5 時間安定化することを見出している[1,2]。また層間で安定化したラジカル種と基質が反応することでラジカル種が消失し化学反応が進行することを示唆する予備データを得ている。このラジカル種の安定化と消失挙動は、電気回路のコンデンサにおける蓄電・放電挙動に類似しており、コンデンサの役割を化学反応に類比した「化学反応コンデンサ」という着想に至った[3]。さらに不安定化学種の安定化挙動を利用することで、人間が知覚可能な秒～時間という時間領域で化学反応を制御可能なデバイスへと発展できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究は、上記した「化学反応コンデンサ」概念確立およびプロトタイプ作成を目的としている。化学コンデンサの概念が確立できれば、化学のみならず科学の分野に大きなインパクトを与えるであろう。

申請者らは、無機層状化合物の層間に存在する有機分子のラジカル種が、著しく安定化することを見出している。特に、LMOS の一種である TNS の層間にメチルピオローゲン(MV<sup>2+</sup>)をシリカ細孔(MPS)内にポルフィリン(Por)を導入した積層複合膜: (TNS- MV<sup>2+</sup>) / (MPS-Por)に紫外光を照射すると、MV<sup>2+</sup>の一電子還元種であるラジカルアニオンと Por の一電子酸化種であるカチオンラジカルが同時に生成し、その半減期が>2.5 時間と極めて長時間のラジカル種の安定化を観測した[2]。またラジカル種を含む膜に、高濃度の酸素や水蒸気を導入すると、ラジカル種が速やかに消失するという予備データも得ている。以上の結果は、ラジカル種の安定化と外部刺激による安定ラジカル種の消滅、さらには後続の化学反応が(TNS-MV<sup>2+</sup>) / (MPS-Por)複合膜内で進行していることを強く示唆している。このような挙動は、電気回路におけるコンデンサの蓄電と放電と類似しており、コンデンサと類似した機能を化学反応で再現できる可能性がある。一方、本系は複数の化学種を積層した複雑な構造を有した膜であるため、より詳細な解析を行うことは非常に困難であった。化学反応コンデンサの概念確立とプロトタイプ作成には、(TNS-MV<sup>2+</sup>)/(MPS-Por)に代わる、よりシンプルな系の構築が妥当である。

申請者らは、レニウムジイミン錯体を用いた二酸化炭素の還元反応について研究を行っている[Yui et al., ChemSusChem, 2014 など]。Re 錯体は適切な還元剤存在下でアニオンラジカルを生成し、このアニオンラジカルが触媒的に CO<sub>2</sub> を CO へと変換する錯体である。本研究では、Re 錯体と LMOS からなる極めてシンプルな複合膜を作成し、ラジカル種の安定化挙動や反応特性を仔細に観測することで、化学反応コンデンサのプロトタイプを確立することを目的としている。

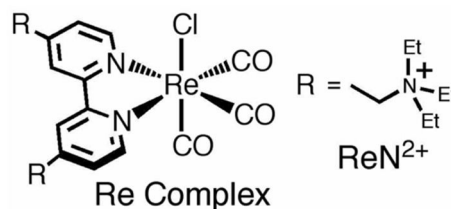


図 1. 代表的な Re 錯体の構造(左)と ReN<sup>2+</sup>のカチオン性置換基(右)

### 3. 研究の方法

1) **LMOS/Re 錯体複合膜**: LMOS の透明焼結膜と Re 錯体を複合化した例は無いいため、イオン交換法による層間導入が可能なカチオン性置換基を有する Re 錯体(ReN<sup>2+</sup>、図 1)の合成と層間導入手法を検討する。LMOS として TiO<sub>2</sub> ナノシート(TNS)および K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (NbO) ナノシートを用いる。

- 2) **光照射に伴う Re 錯体のアニオンラジカル生成**：テーマ 1) で得られた膜に対して、水またはメタノールなどの還元剤存在下で、LMOS のバンドギャップ励起に相当する 350 – 400 nm の紫外光を照射する。LMOS の光触媒作用により電子と正孔が生成するが、正孔は速やかに還元剤に捕捉され、残った電子は層内の Re 錯体を還元し Re 錯体の還元種（アニオンラジカル）が生成することが期待される。
- 3) **Re 錯体ラジカルの安定性**：光生成したアニオンラジカルの寿命を、我々が独自開発した膜専用 Multi channel photodiode detector (MCPD) 分光器を用いて観測する。MCPD 分光器は、10 ミリ秒程度の時間分解能で吸収スペクトル測定が可能であり、ラジカル種が 100 ミリ秒程度の寿命を有していれば検出可能な機器である。また、Re 錯体の軸配位子（図 1 の Cl 部位）を MeCN- や (Ph)<sub>3</sub>P- に変えることで、ラジカルが長寿命化することが知られており、ReN<sup>2+</sup> の寿命が短い場合は、配位子を変更することで問題解決を試みる。
- 4) **反応性ガス導入によるラジカル種の消失**：Re 錯体のアニオンラジカルを安定的に保持した膜に対して反応性のあるガス（酸素や CO<sub>2</sub>）を導入し、ラジカル種の消失と反応を観測する。MCPD を用いることで、ラジカル種の消失速度や挙動を詳細に観測する。
- 5) **反応生成物の分析**：これまで報告してきた複合積層膜では、反応生成物の同定に至って無い。本系で予想される Re 錯体の反応生成物は、CO や H<sub>2</sub> などのガス状物質であるため、反応後の気体を捕捉し生成物の定性と定量を行う。
- これらの挙動を踏まえて、(i) ラジカル種を安定的に保持した状態に対し、(ii) 任意のタイミングで反応性ガスを導入することで、(iii) ラジカル種が消失し、(iv) 反応物が生成させる。これらが可能となれば、化学反応を人為的に制御した「化学反応コンデンサ」の概念が確立できると考えた。

#### 4. 研究成果

- 1) **LMOS/Re 錯体複合膜**：計画していたカチオン性レニウム錯体 (ReN<sup>2+</sup>) の新規合成に成功した。しかし、研究蓄積のある LMOSs 焼成膜に対して、通常のイオン交換法による ReN<sup>2+</sup> 錯体の層間導入には至らなかった。これに代わる手法として、高分子バインダーを用いた湿式キャスト法により成膜を行ったところ、有意な量の ReN<sup>2+</sup> 錯体の層間導入が可能になった。

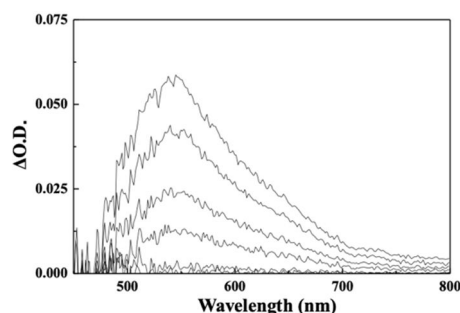


図 2. TNS/ReN<sub>2</sub><sup>+</sup>膜に紫外光照射を行った際の、差吸収スペクトル変化。

- 2) **光照射に伴う Re 錯体のアニオンラジカル生成**：テーマ 1) で得られた ReN<sup>2+</sup>/TNS 膜に対して、乾燥窒素下で紫外光を照射したところ、560nm を極大とする Re 錯体のラジカル種と考えられる新たな吸収の出現が認められた（図 2）。この結果は、想定していた Re 錯体の還元反応が進行していることを示唆する。一方、文献値などから予想された TNS の還元力は Re 錯体を還元するには不十分であるため、ReN<sup>2+</sup> の還元反応が進行した原因などは、今後も熟考が必要である。
- 3) **Re 錯体ラジカルの安定性**：光生成する ReN<sup>2+</sup> のアニオンラジカルの安定性を、MCPD で観測した。光生成した Re 錯体のアニオンラジカルを含む膜を、窒素下・暗所に静置し、アニオンラジカルの減衰から寿命を算出した。一次反応を仮定して見積もったアニオンラジカルの寿命は約 20 時間であり大幅な長寿命化が示唆された。
- 4) **酸素との反応性**：窒素雰囲気下および ReN<sup>2+</sup> のアニオンラジカル種を速やかに酸化する酸素下にて、還元種の光生成反応速度を比較したところ、酸素の存在によりラジカル種の生成が 1/3 程度に抑制された。この結果は、酸素とアニオンラジカルが反応していることを示唆する。
- 5) **反応生成物の分析**：前述の挙動をもとに、CO<sub>2</sub> などの反応生成物が期待されるガスとの反応に着手する計画であったが、研究期間内で反応生成物を検出するには至らなかった。今後も、本研究を継続し、早急に「化学反応コンデンサ」の概念確立をしたい。

#### 参考文献

1. Yui et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 386-396. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4585-4590. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 931-935. など
2. Yui et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 914-916.
3. 由井ら 特許 04527000

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kawamura Shiori, Matsubara Kazuki, Sakai Sotaro, Sasaki Kazuhisa, Saito Masataro, Saito Kenji, Yagi Masayuki, Norimatsu Wataru, Sasai Ryo, Kusunoki Michiko, Eguchi Miharuru, Yin Shu, Asakura Yusuke, Yui Tatsuto	4. 巻 2
2. 論文標題 Preparation of Stable Silver Nanoparticles Having Wide Red-To-Near-Infrared Extinction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Global Challenges	6. 最初と最後の頁 1700105 ~ 1700105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/gch2.201700105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yui Tatsuto, Takagi Katsuhiko, Inoue Haruo	4. 巻 363
2. 論文標題 Microscopic environment and molecular orientation of guest molecules within polyfluorinated surfactant and clay hybrids: Photochemical studies of stilbazolium derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 61 ~ 67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宮川 雅矢, 石田 玉青, 藤村 卓也, 由井 樹人, 吉岡 大輔	4. 巻 58
2. 論文標題 粘土および類縁体を用いたナノ粒子の合成と機能	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 粘土科学	6. 最初と最後の頁 26 ~ 37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.11362/jcssjnendokagaku.58.1_26">https://doi.org/10.11362/jcssjnendokagaku.58.1_26</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kawamura Shiori, Matsubara Kazuki, Sakai Sotaro, Sasaki Kazuhisa, Saito Masataro, Saito Kenji, Yagi Masayuki, Norimatsu Wataru, Sasai Ryo, Kusunoki Michiko, Eguchi Miharuru, Yin Shu, Asakura Yusuke, Yui Tatsuto	4. 巻 2
2. 論文標題 Preparation of Stable Silver Nanoparticles Having Wide Red-To-Near-Infrared Extinction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Global Challenges	6. 最初と最後の頁 1700105 ~ 1700105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/gch2.201700105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Morimoto Daiki, Yoshida Haruya, Sato Keita, Saito Kenji, Yagi Masayuki, Takagi Shinsuke, Yui Tatsuto	4. 巻 33
2. 論文標題 Light Energy Accumulation from Pyrene Derivative to Tris(bipyridine)ruthenium on Clay Surface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3680 ~ 3684
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.7b00512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 由井樹人・吉田晴也・酒井創太郎・斎藤弘夢	4. 巻 48
2. 論文標題 二次元層状空間における分子間相互作用と光反応	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 67 ~ 76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 由井樹人
2. 発表標題 二次元層間を用いた金属ナノ粒子の合成と特異的光学応答
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 特別企画：イオン性二次元ナノ材料の構造構築と機能化 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 由井樹人
2. 発表標題 層状金属酸化物ポリアニオンを用いた金属ナノ粒子の合成と光学応答特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 由井樹人
2. 発表標題 金属ナノ粒子の層間 in-situ 合成と光学特性
3. 学会等名 第62回粘土科学討論会 提案型セッション (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 由井樹人
2. 発表標題 光化学の基礎と層状化合物/色素複合体の光化学特性
3. 学会等名 粘土科学会 若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tatsuto Yui
2. 発表標題 Unique Photo and Optical Properties of Layered Compounds and Dye Hybrids
3. 学会等名 The 4th International Workshop on Chromogenic Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤翔太・由井樹人
2. 発表標題 層状半導体/銀ナノ粒子複合膜の作成及び光学的特性
3. 学会等名 低次元系光機能研究会第8回サマーセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中愛結・由井樹人
2. 発表標題 LDHを足場材料としたアニオン性分子積層体の作成
3. 学会等名 低次元系光機能研究会第8回サマーセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中雄大・由井樹人
2. 発表標題 カチオン性金属錯体とclayとの複合化および光化学的挙動
3. 学会等名 低次元系光機能研究会第8回サマーセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上原真澄・由井樹人
2. 発表標題 カチオン性DPA誘導体の合成とclayとの複合化
3. 学会等名 低次元系光機能研究会第8回サマーセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tatsuto Yui
2. 発表標題 Unique Photo and Optical Properties of Layered Compounds and Dye Hybrids
3. 学会等名 The 4th International Workshop on Chromogenic Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tatsuto Yui
2. 発表標題 In-situ Synthesis of Metal Nanoparticles within the Interlayer Space of Inorganic Layered Material Transparent Films
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 由井樹人
2. 発表標題 層状化合物をテンプレートとする金属ナノ粒子の合成
3. 学会等名 日本化学会低次元系光機能材料研究会 第6 回研究講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tatsuto Yui
2. 発表標題 Synthesis of silver nanoparticle within interlayer space of layered semiconductor
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田晴矢・由井樹人
2. 発表標題 カチオン性Re錯体とClayとの複合化及び光化学挙動
3. 学会等名 低次元系光機能研究会第6回サマーセミナー
4. 発表年 2017年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----