

令和 2 年 5 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14237

研究課題名(和文)新しい人工光合成系創成を指向した金属錯体の位置選択的集積

研究課題名(英文) Regioselective assembling of metal complexes for the creation of new artificial photosynthetic systems

研究代表者

脇坂 聖憲 (Wakizaka, Masanori)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教

研究者番号：00786840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、第四世代型フェニルアゾメチン dendrimer に前周期4d/5d金属塩 (Zr(IV), Nb(V), Mo(V), Hf(IV), Ta(V), W(VI)) を階層的当量集積することに初めて成功した。Dendrimer のイミンと金属イオンの相互作用はルイス酸性度に相関し、補助配位子として導入したピリジンや3-クロロピリジン等の塩基性配位子が金属イオン上のルイス酸性を抑制することにより多座配位を抑えられることが分かった。更に、四種の前周期金属 (Ta(V), Nb(V), Mo(V), Zr(IV)) を規定された組成比で含むナノ集積体を初めて合成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素排出量の削減は国際的に非常に重大な差し迫ったテーマである。また、我が国は化石燃料を海外からの輸入に強く依存しているため、限られた炭素資源の有効活用も考えなければいけない。これらの問題を同時に解決するのが人工光合成や二酸化炭素固定と呼ばれる技術である。本研究は dendrimer 内に複数の前周期4d/5d金属を集積することに初めて成功した。特に、二酸化炭素活性化サイトとして、柔軟なレドックス特性を示したモリブデンが有望であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, metal chlorides of the early 4d/5d-transition-metals, i.e., Zr(IV), Nb(V), Mo(V), Hf(IV), Ta(V), and W(VI), were stoichiometrically introduced into a tetraphenylmethane-core dendritic-phenylazomethine generation 4 dendrimer in the presence of an optimal amount of organic ligands such as pyridine and 3-chloropyridine. The coordinative interactions between the metal chlorides and the imines in the dendrimers indicated a positive correlation for the Lewis acidity of the metals. Moreover, it was clearly demonstrated for the first time that heterometallic assemblies of defined composition contain four kinds of early 4d/5d-transition-metals, such as Ta(V), Nb(V), Mo(V), and Zr(IV), which was confirmed by UV-vis titration, XPS, and HAADF-STEM/EDS measurements. The results of this study should provide access to new routes to produce nanomaterials composed of heterometallic early 4d/5d-transition metals.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：Dendrimer 錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の固定化とエネルギー生産を同時に行う人工光合成は、環境・エネルギー面から非常に重要なテーマである。これまで、その触媒に金属錯体系や金属錯体-無機材料複合体系が開発されてきた。しかし、CO やギ酸等の C1 化合物の生成には成功しているが、燃料として高い価値を持つ C2 以上の化合物、例えば LP ガスの主成分であるプロパンやブタンへの還元は困難を極める。それは、従来の方法では光捕集・多電子多プロトン移動場や基質反応場を並べて集積することが原理的に困難なためである。そのため、反応場を位置選択的に集積するブレイクスルーが待たれている。一方、タンパク質に例えられる巨大分子であるデンドリマーは、内部に空間を持ち、階層的な層構造を持つ。特に、フェニルアゾメチンデンドリマーは電子密度勾配により多成分の金属イオンを階層的に集積する。そこで、これをホスト分子として活用することで、光 CO<sub>2</sub> 還元に必要な複数の反応場を位置選択的に集積できると期待される。

## 2. 研究の目的

光 CO<sub>2</sub> 還元には、アップヒルな電子供給反応を駆動する光捕集・多電子移動場、基質を捕捉し還元する CO<sub>2</sub> 捕捉・還元場、そして炭素間結合を形成し炭化水素を生成する C-C 結合形成場等の複数の異なる反応場が必要である。この様な金属サイトとして、幅広い酸化数を取る前周期 4d/5d 金属は基質捕捉活性化サイトとして有望である。従来のアプローチでは、これらの金属を分子レベルで位置選択的に集積することは困難であった。一方、フェニルアゾメチンデンドリマーの電子密度勾配を利用することで、複数種の金属錯体を内層から外層へ位置選択的に集積可能と考える。そこで本研究では、前周期 4d/5d 金属をデンドリマー内に位置選択的に集積する手法を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

前周期 4d/5d 金属イオン (Zr(IV), Nb(V), Mo(V), Hf(IV), Ta(V), W(VI)) は非常にルイス酸性が強いため、イオン単独では第四世代型フェニルアゾメチンデンドリマー (TPM-DPAG4) に当量集積することが困難である。そこで、ルイス酸性を抑制するために補助配位子を導入する。塩基性の補助配位子が金属イオンに配位することで、金属上のルイス酸性が緩和され TPM-DPAG4 への過度な多座配位が抑制されると考えられる。TPM-DPAG4 への当量集積過程は紫外可視 (UV-vis) タイトレーション実験で確認すると共に、得られた集積体を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) やエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により分析し構造や組成を明らかにする。また、前周期金属集積体のレドックス能を検証するために水素下での反応を行い、X 線光電子分光 (XPS) により電子状態を解明する。

## 4. 研究成果

前周期 4d/5d 金属とデンドリマーの相互作用の有無を確認すべく、ZrCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, MoCl<sub>5</sub>, HfCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub> と TPM-DPAG4 の UV-vis タイトレーション実験を行った。結果、いずれの金属とも相互作用を示すことが分かったが、本来集積されるべき当量である 60 よりも過少当量で飽和してしまった。飽和点と各金属の平衡定数の間には相関 ( $r = 0.98$ ) があることが分かり、金属のルイス酸性度が強すぎるため多座配位により当量集

積できないことが明らかとなった。そこで、ピリジン及び 3-クロロピリジン共存下で再実験したところ、60 当量で飽和し、且つ4つの独立した等吸収点を与えることが分かった。二種類のピリジンがリガンドとして働くことで多座配位が抑制され、階層的当量集積が可能となったと考えられる。そこでこの補助配位子を添加する手法を用い、TPM-DPAG4 にルイス酸性の異なる他の金属 Ta(V), Nb(V), Mo(V), Zr(IV)をそれぞれ 4, 8, 16, 32 当量連続的にタイトレーションした結果、同様の等吸収点シフトが確認された (図 1)。このことから、TPM-DPAG4 内にこれらの四種の前周期金属が中心から外側へ階層的に集積されることが示唆される (図 2)。この様な四種の前周期金属を含む集積体が生成していることを確認するため STEM 観察を行った。この集積体をカーボン担体に担持して観察すると、1-2 nm 程度のサイズの粒子が担体に分散していることが分かった。また、EDS 分析により、四種の金属が仕込み量と同等の組成比で含まれることが分かった

(図 3)。これは四種の前周期金属を含むナノ集積体としての初めての例である。更に、この集積体を水素下で 500 °C で焼成したところ、Mo が V 価から III~IV 価へ還元されることが分かり、前周期金属ナノ集積体のレドックス能を実証した。

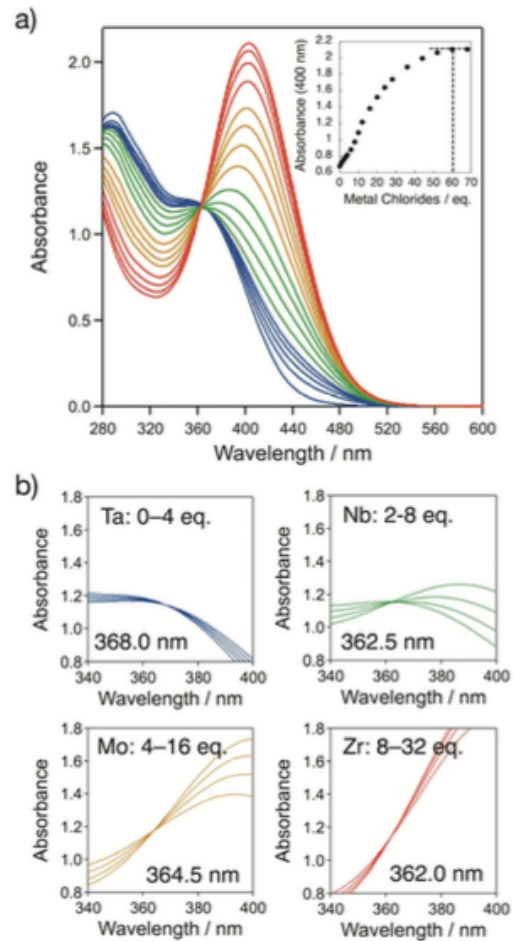


図 1. 四種の前周期金属と TPM-DPAG4 のタイトレーション実験. a) 全体図. b) 拡大図.

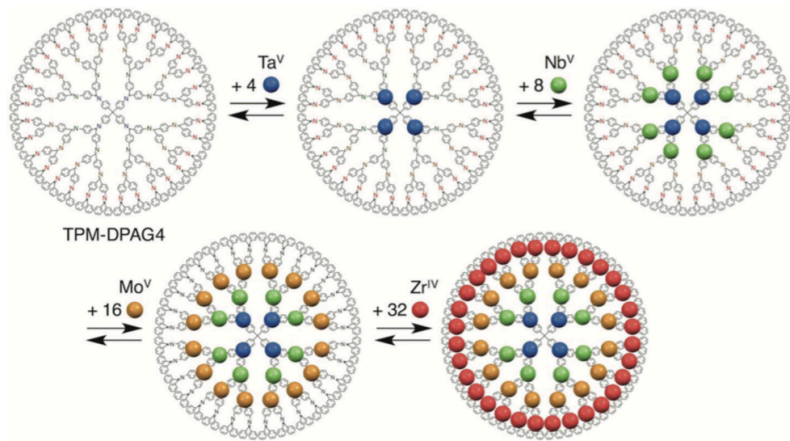


図 2. 四種の前周期金属の階層的当量集積スキーム.

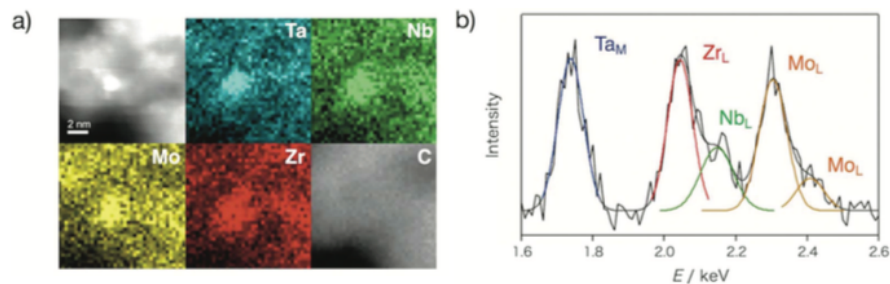


図 3. ナノ集積体の STEM-EDS. a) 元素マッピング. b) スペクトル.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakizaka Masanori, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 48
2. 論文標題 Composition-defined nanosized assemblies that contain heterometallic early 4d/5d-transition-metals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14261 ~ 14268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03094h	査読の有無 無
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 Wakizaka Masanori, Muramatsu Hisanori, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 -
2. 論文標題 Composition-defined Bimetallic Mo-Pt Sub-nanosized Particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000055	査読の有無 無
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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masanori Wakizaka, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Composition-defined Nanoassemblies that Contain Heterometallic Early 4d/5d-Transition-Metals
3. 学会等名 43th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇坂 聖憲・今岡 享稔・山元 公寿
2. 発表標題 精密集積によるMoクラスターの合成と特異的構造
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----