

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05516

研究課題名（和文）フラレン誘導体を用いた高効率・低エネルギー消費型光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of high-efficiency, low-energy photocatalysts using fullerene derivatives

研究代表者

植田 光洋 (Ueda, Mitsuhiro)

大阪公立大学・大学院理学研究科 ・講師

研究者番号：60566298

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：テトラフェニルボレート塩からビフェニルが形成される酸化カップリング反応の可視光駆動型酸化還元触媒としてフラレンが機能することを見出した。また、本反応においてより触媒活性の高い（より少ない触媒量で十分な収率が得られる）新規フラレン誘導体の開発にも成功した。これらの結果に関しては、現在、論文として投稿準備中である。さらに、より低エネルギー消費型光触媒としてフラレン誘導体を利用する事を目的とし、近赤外光照射下で光触媒として機能するフラレン誘導体の開発を行なった。その結果、近赤外光照射下においても光触媒として機能するフラレン誘導体を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フラレン誘導体は、1)200度付近の高温条件でも安定、2)メタノールへの溶解性の低さを利用することで反応混合液から他の有機化合物とフラレン誘導体を容易分離可能、3)人体にほとんど害を及ぼさないという特徴を有し、ものづくり分野における触媒としての活用が期待されているが、有機化学反応の触媒として利用された例はほとんどない。以上のことから、本研究における「フラレン誘導体を電子輸送担体光触媒として利用する高効率・低エネルギー消費型反応システムの開発」によって得られた成果は、現在の医薬・農業およびファインケミカル分野における、高エネルギー消費型物質合成に革新をもたらす研究として位置づけられる。

研究成果の概要（英文）：We found that our fullerene derivatives could be employed as a visible light photo-redox catalyst for oxidative coupling reactions in which biphenyls are formed from tetraphenylborate salts. In addition, we have succeeded in developing a new fullerene derivative with higher catalytic activity (sufficient yield can be obtained with a smaller amount of catalyst) in this reaction. These results are currently being prepared for submission as papers. Furthermore, for the purpose of using fullerene derivatives as low-energy consumption photocatalysts, we developed fullerene derivatives that function as photocatalysts under near-infrared light irradiation. Consequently, we identified a fullerene derivative that functions as a photocatalyst even under near-infrared light irradiation.

研究分野：有機合成化学

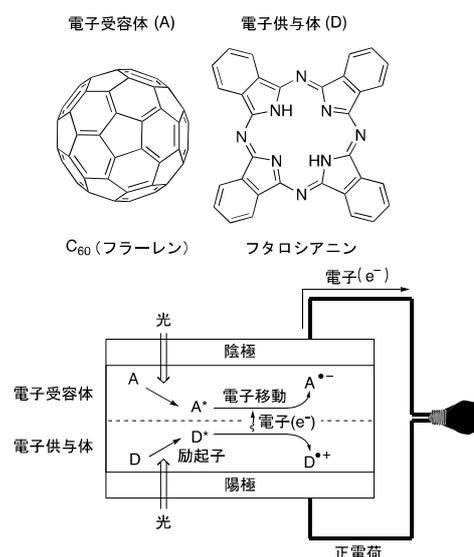
キーワード：可視光触媒 フラレン誘導体

1. 研究開始当初の背景

近代社会では、人類による化石燃料の大量消費により、将来的な枯渇化への懸念が高まっている。そのため、太陽光発電などの再生可能エネルギーシステムの開発が活発に行われており、現在、実用化レベルまで研究が成熟してきている。また、限られたエネルギーを有効利用するための、低エネルギー消費社会への変革の試みとして、ハイブリッド自動車や低電力消費家電の開発など、様々な分野において具体的なプロジェクトが進行している。一方、化学工業における物質生産においては、依然として熱エネルギーを大量に消費する生産工程が主流となっており、持続可能な社会への転換のためには、利用エネルギーのパラダイムシフトが必須である。

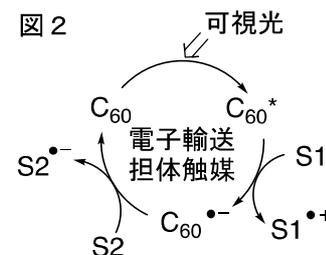
再生可能エネルギーシステムの一つである有機薄膜太陽電池では、太陽光をエネルギー源として利用し、有機物である電子供与体(フタロシアニン)、電子受容体(フラレン)間での電子移動(有機化学反応)により、電気エネルギーを作り出している(図1)。また、これらの有機物(電子供与体、電子受容体)は発電とともに消費されることなく、何度も再利用可能であることも優れた点である。このように、光エネルギーを利用した素晴らしい有機化学反応が実現されているにもかかわらず、本システムをものづくり(有機合成)へ応用した例はこれまでに知られていない。

図1



60個の炭素からなる巨大な電子共役系球状分子であるフラレンは、他の物質との間で電子の受け渡しが可能である、構造の堅牢性が高く壊れにくい、可視光照射下、高い電子受容性を示す、など電子輸送担体触媒(図2)として理想的な特徴を有しているにも関わらず、フラレンがこれまでに電子輸送担体触媒として利用された報告例はない。そこで、「どのような反応環境を構築すればフラレンが触媒としてうまく働くのか」という事が、本研究の「問い」であり、解決すべき課題であった。

図2



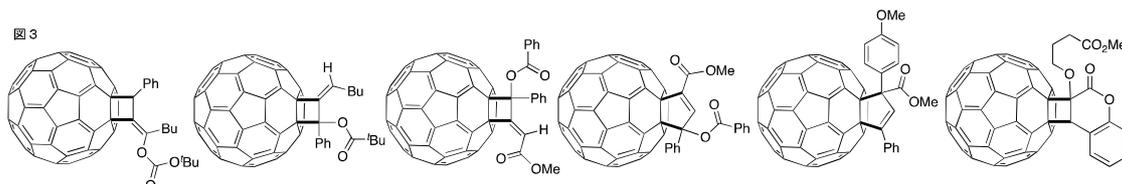
2. 研究の目的

本研究では、有機薄膜太陽電池の発電システムにおける電子移動過程を応用した新しい有機化学反応システムの開発を目的とした。

研究目的：フラレン誘導体を電子輸送担体光触媒として用いる高効率・低エネルギー消費型(可視光LED使用)反応システムの開発

フラレン(C₆₀)を触媒として利用するための解決すべき重要課題は次の2点である。
 (1) 一般的な有機溶媒にほとんど溶けない(テトラヒドロフランへの溶解度: 0.037 mg/mL)
 (2) 1電子を受け取ったフラレンラジカルアニオンから電子を受け取り、

図3



フラーレンを再生するシステムの構築が必要(図2のS2に何を使用するか?)(1)に関しては、これまでに我々が開発したフラーレン誘導体(様々な有機溶媒に対して高い溶解性を示す、図3)を用いる。本研究では、主に重要課題(2)の解決を図るとともに、適切な反応系の確立を目指した。

研究目的：フラーレンを主骨格とした電子ドナー・アクセプター連結型半導体材料の光触媒としての利用

有機薄膜太陽電池の研究において、これまでにフラーレンを主骨格とした電子ドナー・アクセプター連結型分子の開発が行われてきたが、それらの特徴的な物性として長い光電荷分離

寿命を示す事が見出されている(J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 10676)。

長寿命電荷分離状態を保持できる分子は、外部との電子の授受が可能となるため、電子移動を鍵過程とする有機化学反応の光触媒として機能する可能性がある(図4)。

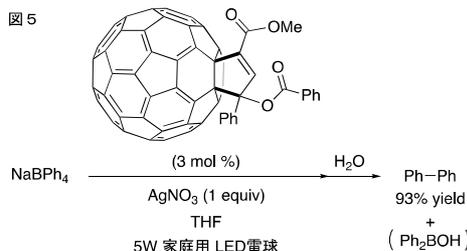
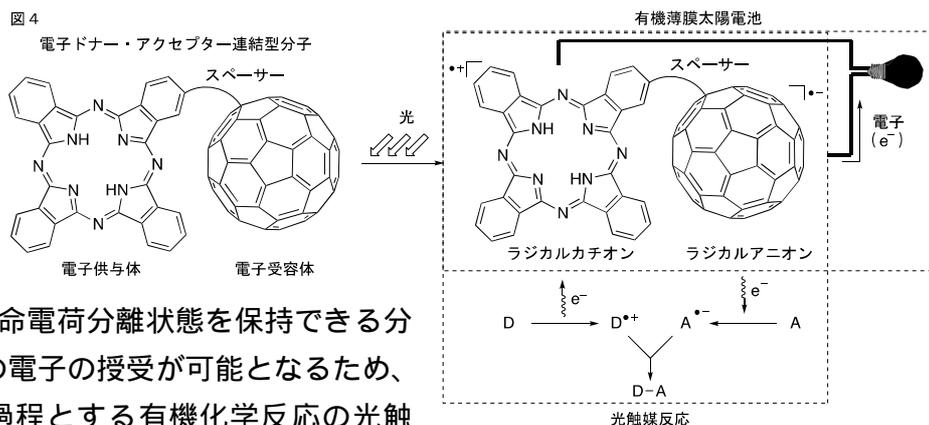
通常、反応性の高い電子ドナーと電子アクセプターは、2分子間での電子移動が優先して起こるため、一つの反応系内においてそれらを触媒として利用する事は出来ない。一方、連結型分子とし電荷分離状態を形成させると、2分子間での潰し合いがなくなるため触媒としての利用が可能となる。本研究は非常に難易度の高い挑戦的な研究テーマであるが、有機合成化学、触媒化学に新たな風を巻き起こすべく、新規電子ドナー・アクセプター連結型光触媒の開発を目指した。

3. 研究の方法

テトラフェニルボレート塩は、光励起されたフラーレン(C₆₀)への1電子移動を起点とし、ピフェニルを生成することが知られている(J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 1999, 551)。本研究の予備実験として、上記反応の触媒化を試みたところ、有機溶媒に可溶な「申請者が開発したフラーレン誘導体」を触媒として用い、適切な電子アクセプター(AgNO₃)を選択することにより、反応の触媒化が可能である事を見出した(図5)。

本研究では、予備実験での知見を活かし、フラーレン触媒による2分子間反応に挑戦した(図6)。本研究ではこれまでのフラーレン研究において、フラーレンに対し1電子移動反応を起こす分子をいくつか見出しているため、それらを積極的に活用した。また用いる触媒は溶解性の観点から、申請者が開発したフラーレン誘導体を用いた。これらのフラーレン誘導体の電気化学特性(酸化還元電位など)が、C₆₀と類似した値を示す事はすでに調査済みである。

また、我々がこれまでに開発した4種類のフラーレン誘導体合成手法を駆使し、様々な新規電子ドナー・アクセプター連結型光触媒の合成を行った(図7)。合成した触媒の評価は、我々がこれまでに見出した反応を利用し、アニソールとプロモベンゼンの反



応のように、従来法では反応困難な反応を中心に、本触媒特有の反応を探索した。

図6

予備実験の1分子内反応の知見を活かした、2分子間反応への挑戦(1、2年目)

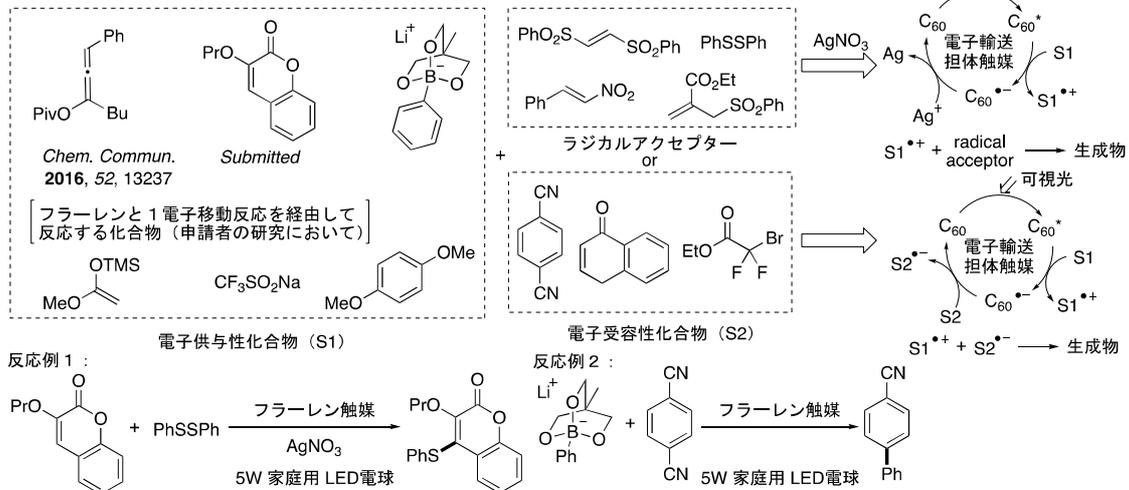
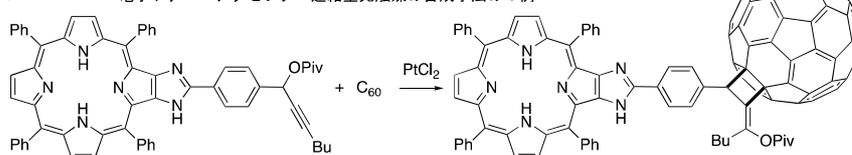


図7 電子ドナー・アクセター連結型光触媒の合成手法の1例



4. 研究成果

有機薄膜太陽電池の発電システムにおける電子移動過程を応用した新しい有機化学反応システムの開発を目的とし、フラビンの可視光駆動型酸化還元触媒としての応用研究を行なった。その結果、テトラフェニルボレート塩からビフェニルが形成される酸化のカップリング反応の可視光駆動型酸化還元触媒としてフラビンが機能することを見出した。また、本反応においてより触媒活性の高い(より少ない触媒量で十分な収率が得られる)新規フラビン誘導体の開発にも成功した。これらの結果に関しては、現在、論文として投稿準備中である。さらに、より低エネルギー消費型光触媒としてフラビン誘導体を利用する事を目的とし、近赤外光照射下で光触媒として機能するフラビン誘導体の開発を行なった。前年度に開発した反応をモデル反応とし種々検討した結果、近赤外光照射下においても光触媒として機能するフラビン誘導体を見出した。また、フラビン誘導体が近赤外光触媒として適用可能な新たな反応の開発を行い、テトラフェニルアルキルボレート塩とアルキニルスルホン誘導体との反応を見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Ueda Mitsuhiro, Kato Yuri, Taniguchi Naoya, Morisaki Takahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 High Reactivity of α -Boryl Radical of Potassium Alkyltrifluoroborate in Atom-Transfer Radical Addition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6234 ~ 6238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c01807	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 Ueda Mitsuhiro, Kamikawa Kazuya, Fukuyama Takahide, Wang Yi Ting, Wu Yen Ku, Ryu Ilhyong	4. 巻 60
2. 論文標題 Site Selective Alkenylation of Unactivated C(sp ³)-H Bonds Mediated by Compact Sulfate Radical	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 3545 ~ 3550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202011992	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 Taniguchi Naoya, Ueda Mitsuhiro, Michigami Kenichi, Mori Seiji, Ohashi Masato	4. 巻 97
2. 論文標題 Asymmetric cyclization catalyzed by a chiral phosphoric acid-gold(I) hybrid complex as a multifunctional catalyst	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 uoae026
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoae026	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤 優里、植田 光洋、道上 健一、大橋 理人
2. 発表標題 Group-Transfer反応による 位にキサンテート部位を有したアルキルトリフルオロボレート塩の合成と応用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 1B4-38 東京理科大学野田キャンパス（野田市、千葉県）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口 直哉、植田 光洋、道上 健一、大橋 理人
2. 発表標題 -ヨードアルキルトリフルオロポレート塩を用いた -アシロキシアルキルジフルオロポランへの変換反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 1B4-37 東京理科大学野田キャンパス（野田市、千葉県）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪公立大学大学院理学研究科科学専攻 https://www.omu.ac.jp/sci/chem/member.html#yuki 所属研究室ホームページ http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~ohashi/members/

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------