

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24日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24655134

研究課題名（和文） 光増感能をもつ多孔性錯体フレームワークの構築と新規固体触媒反応への挑戦

研究課題名（英文） Challenge for Construction of Metal Organic Frameworks with Photosensitizer and Application as New Solid Catalysts

研究代表者

久枝 良雄 (HISAEDA YOSHIO)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70150498

研究成果の概要（和文）：近年、種々の多孔性錯体フレームワーク(MOFs)が合成され、ガス吸着剤や高分子合成触媒としての応用が活発に研究されている。本研究では、多孔性錯体フレームワークに新たに光増感機能を付与した錯体フレームワークを創製し、可視光を駆動力とした固体触媒の開発を目指した。光増感剤としてはルテニウム錯体を用い、触媒分子としてはビタミン B₁₂ モデル錯体を用いた。多孔性錯体フレームワークを構成できる金属イオンとして亜鉛(II)イオンを採用し、補助配位子、光増感能をもつルテニウム錯体の組み合わせにより、大きな空孔を有する多孔性錯体フレームワーク構築した。多孔性錯体フレームワークに導入した光増感剤は可視光により励起され、ビタミン B₁₂ モデル錯体を還元して活性な Co(I)種を生成した。本固体触媒を用いた可視光照射による有機ハロゲン化物（環境汚染物質）の分解反応および官能基の 1,2-転位反応に成功した。

研究成果の概要（英文）：The chemistry of metal-organic frameworks (MOFs) has evolved rapidly in recent years. Most MOF research has focused on storage and separation of small gaseous molecules by taking advantage of their high microporosities. However, numerous recent reports have demonstrated that active functional groups can be incorporated into MOFs to create hybrid materials with applications. At the same time, vitamin B₁₂ and its derivatives are used as efficient catalysts for a number of chemical transformations due to their rich redox and coordination chemistry. To develop the advantage of MOFs and B₁₂, we adopt absorption method that enables immobilization of vitamin B₁₂ derivatives into the MOFs which has photo-physicochemical property, then to catalyze the reaction. In this study, a novel photosensitive Ru-MOF was synthesized and Ru-MOF-B₁₂ compound was explored for the dechlorination reaction and 1,2-migration reaction in the solid states.

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	3,100,000	930,000	4,030,000

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、多孔性錯体、光増感剤、ビタミン B₁₂、脱ハロゲン化反応、1,2-転位反応

1. 研究開始当初の背景

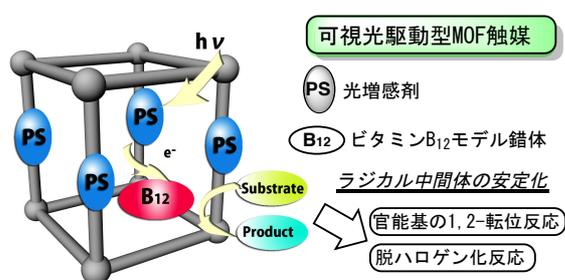
(1) 種々の多孔性錯体フレームワーク(MOF)が Kitagawa や Yaghi らのグループにより合成され、主として大表面積によるガス吸蔵能を利用した安全な水素ガス貯蔵法として脚光を浴びていた。

(2) 一方、この多孔性錯体フレームワークに光増感能を付与し、光機能材料として利用しようとする研究が、ごく最近報告された。光増感能を持つ金属錯体としてはルテニウム錯体が有名であり、高い光増感能を持つので有望であるが、ルテニウム錯体では多孔性錯体フレームワークを構成することは難しいため、亜鉛や銅などの金属イオンと組み合わせる手法が報告されていた。しかし、この光増感能を利用して、特異的な固体触媒に展開した研究は皆無であった。

(3) 本研究では、光増感能もつ多孔性錯体フレームワークとビタミン B₁₂ モデル錯体を組み合わせて、官能基転位を行う固体触媒を開発することに挑戦した。ビタミン B₁₂ の酵素反応の一つである官能基転位反応は、非酵素系の溶液状態では達成不可能であるが、ラジカルを安定化できる固体状態では達成できる可能性が大である。そこで、本研究では光増感能をもつ多孔性錯体フレームワークを固体触媒としたチャレンジングな官能基転位反応触媒の開発を行った。

2. 研究の目的

新規に光増感能をもつ多孔性錯体フレームワークを合成し、これに単純ビタミン B₁₂ モデル錯体を組み合わせた光駆動型 MOF 触媒の開発を目的とした。具体的には、多孔性錯体フレームワークを構成できる金属錯体、補助配位子、光増感能をもつルテニウム錯体の組み合わせにより、多孔性錯体フレームワーク構築する。この内部空孔に、イオン交換によりビタミン B₁₂ モデル錯体を導入し、固体触媒系を構築する。この新規固体触媒を用いて光増感型触媒系を構築し、これまでに例のない画期的な固体触媒の開発を目指した。



3. 研究の方法

(1) 多孔性錯体フレームワークを構成できる金属錯体、補助配位子、光増感能をもつルテニウム錯体の組み合わせにより、大きな空孔を有する多孔性錯体フレームワークを構築する。

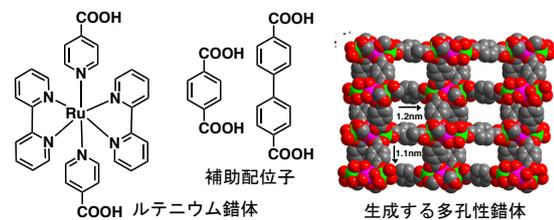
(2) この内部空孔に、イオン交換によりビタミン B₁₂ モデル錯体を導入し、固体触媒系を構築する。

(3) この新規固体触媒を用いて光増感型触媒系を構築し、これまでに例のない画期的な固体触媒の開発を検討する。特に、可視光により駆動する環境汚染物質(有機ハロゲン化物)の分解触媒、官能基の1,2-転位反応による画期的分子変換触媒の開拓を行う。

4. 研究成果

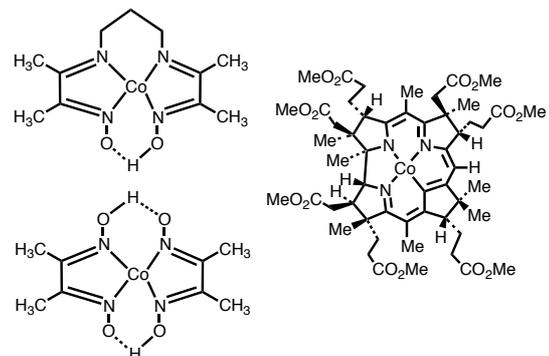
(1) 光増感能と大空孔を有する多孔性錯体の設計と合成

多孔性錯体フレームワークを構成できる金属イオンとして亜鉛(II)イオンを採用し、補助配位子、光増感能をもつルテニウム錯体の組み合わせにより、大きな空孔を有する多孔性錯体フレームワーク構築した。多孔性錯体の合成法としては、水熱合成法を用いた。種々の条件で多孔性錯体の合成を行い、X線構造解析により構造を明らかにした。大きな空孔をもつ多孔性錯体の合成に成功し、最適化合成条件を見出した。



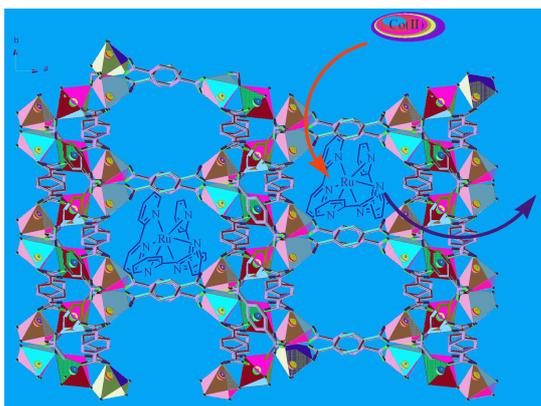
(2) 多孔性錯体への光増感剤(ルテニウム錯体)とビタミン B₁₂ モデル錯体の導入

多孔性錯体はとして「光増感剤空孔取込型」を創製した。この大きな内部空孔に、



ビタミンB₁₂モデル錯体

イオン交換により光増感剤(ルテニウム錯体など)及びビタミン B₁₂ モデル錯体を導入し、光増感能をもつ多孔性錯体を構築した。多孔性錯体はアニオン性の錯体であるため、カチオン性のルテニウム錯体やビタミン B₁₂ モデル錯体(コバルト錯体)はイオン交換により導入することができた。取込挙動は、溶液中のビタミン B₁₂ モデル錯体の吸収の減少、取込んだ錯体の拡散反射スペクトルや ICP-MS などにより検討し、取込比率を明らかにした。



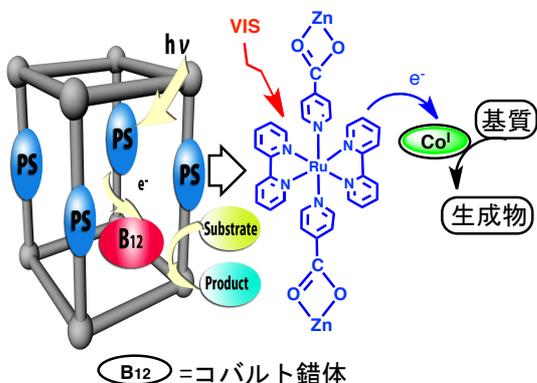
多孔性錯体内孔への触媒の取込

(3) 多孔性錯体の光増感能の検討

新規固体触媒の光増感能を検討した。その際、反応を電子スペクトル(拡散反射スペクトル)により追跡した。ルテニウム錯体およびビタミン B₁₂ モデル錯体の酸化状態および配位挙動は特徴的な電子スペクトルにより判断した。

(4) 新規固体触媒による可視光駆動型脱ハロゲン化反応

多孔性錯体フレームワークに導入した光増感剤(PS)は可視光により励起され、ビタミン B₁₂ モデル錯体を還元して活性な Co(I) 種を生成した。Co(I) 種は超求核剤として機能するので、有機ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応が可能である。そこで、本固体触媒を用い



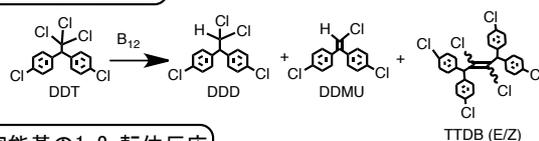
光増感剤による活性化過程と触媒反応

た可視光照射による有機ハロゲン化物(環境汚染物質)の分解反応を行った。

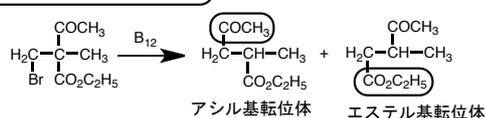
(5) 新規固体触媒による可視光駆動型官能基 1,2-転位反応

難易度の高い官能基の 1,2-転位反応に挑戦した。光増感剤を含む多孔性錯体を可視光により励起し、電子移動により空孔中のビタミン B₁₂ モデル錯体を還元して活性な Co(I) 種を生成した。基質としてアシル基・エステル基を有する臭化物を用い、官能基の 1,2-転位反応が進行するか検討し、1,2-転位生成物を得た。

脱ハロゲン化反応



官能基の1,2-転位反応



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

① Synthesis and photosensitizing properties of porphycene with imidazolium tag, Shimakoshi, H.; Sasaki, K.; Iseki, Y.; Hisaeda Y., 査読有, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, *16*, 530-536.

DOI: 10.1142/S1088424612500551

② Dechlorination of DDT catalyzed by visible-light-driven system composed of vitamin B₁₂ derivative and Rhodamine B, Tahara, K.; Mikuriya, K.; Masuko, T.; Kikuchi, J.; Hisaeda Y., 査読有, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2013**, *17*, 135-141.

DOI: 10.1142/S1088424612501398

③ Bioinspired Catalytic Reactions with Vitamin B₁₂ Derivative and Photosensitizers, Hisaeda, Y.; Tahara, K.; Shimakoshi, H.; Masuko T., 査読有, *Pure. Appl. Chem.*, in press

DOI: 10.1351/PAC-CON-12-10-05

[学会発表] (計5件)

- ① 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7)
“Photochemical Oxygen Activation by Molybdenum Porphycene Complex”
[Invited]
Hisaeda, Y.
July, 2012. Jeju, Korea
- ② XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry
“Bioinspired Catalysts with Vitamin B₁₂ Enzyme Functions” [Invited]
Hisaeda, Y.
July, 2012. Coimbra, Portugal
- ③ The International Symposium on Preparative Chemistry of Advanced Materials-2012
“Bioinspired Catalysts with Photosensitizers” [Invited]
Hisaeda, Y.
September, 2012. Shenyang, China
- ④ 熊本大学理学部 特別講演
「光で動くバイオインスパイアード触媒--物質変換と環境浄化への挑戦--」
(特別講演)
久枝良雄
2012年6月、熊本
- ⑤ 広島大学理学部 特別講演
「酵素に学ぶ触媒設計:バイオインスパイアード触媒-物質変換と環境浄化への挑戦-」(特別講演)
久枝良雄
2012年6月、広島

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~hisaeda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久枝 良雄 (HISAEDA YOSHIO)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 70150498

(2) 連携研究者

阿部 正明 (ABE MASAOKI)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 90260033

(3) 連携研究者

鳶越 恒 (SHIMAKOSHI HISASHI)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 00284539