

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2024

May

News Letter

7

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

研究紹介

時間分解分光による
グリーン触媒反応機構の解明

大阪大学産業科学研究所・教授

A01班 藤塚 守

(研究協力者：准教授・小坂田 泰子)

トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「時間分解分光によるグリーン触媒反応機構の解明」

大阪大学産業科学研究所・教授

A01 藤塚 守(研究協力者：准教授・小阪田 泰子)

fuji@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

一般に光誘起電子移動反応は化学的に安定状態の物質を光励起することで検討されているが、ラジカルアニオンなどの反応中間体を光励起することで生成する励起反応中間体は中性種の励起状態より高い酸化還元電位を示すことから、広範な反応への応用が期待される。以上の観点より我々の研究室では、ラジカルアニオンおよびラジカルカチオンの励起状態を過渡吸収測定により直接観察し、分子内電子移動反応を検討してきた^[1]。一方、ジアニオンの励起状態の検討例はほとんどないが、ラジカルアニオン励起状態より高い反応性が期待される。したがって本研究では電子受容体として広く使用されているフラーレン C_{60} に注目し、 C_{60}^{2-} の励起状態を直接観察するとともに、 C_{60} とイミドを連結した dyad を用い C_{60}^{2-} 励起状態の電子移動反応を検討した^[2]。

2. これまでの研究成果

本研究では trimethylhydroquinone (TMHQ) に tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) を加えることで調製した $TMHQ^{2-}$ を用いて C_{60} を還元し、 C_{60}^{2-} を生成した。 C_{60}^{2-} に対しフェムト秒レーザーを照射することで得られた過渡吸収スペクトルでは、 C_{60}^{2-} の励起状態 (S_1) 生成に由来するブリーチングおよび吸収が 1 ps 未満で確認され、高振動励起状態 (S_0^{hot}) に緩和することが確認された。同様の結果は $C_{60}H^{2-}$ (Fig. 1) の励起状態においても確認された。

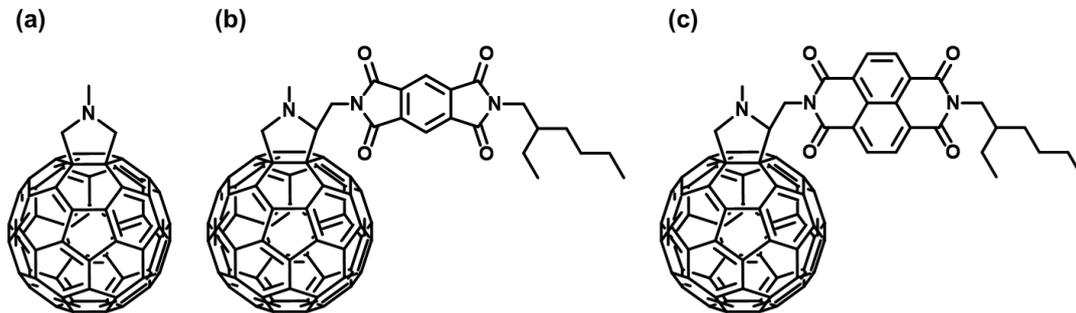


Figure 1. Chemical structures of (a) fulleropyrrolidine ($C_{60}H$), (b) C_{60} -pyromellitimide (C_{60} -PI), and (c) C_{60} -naphthalenediimide (C_{60} -NDI).

TMHQ²⁻を用いて生成した C_{60}^{2-} -NDI^{•-} に対し C_{60}^{2-} を選択的に励起すると、 $C_{60}H^{2-}$ と同様な S_1 状態生成が確認された後 1020 nm に $C_{60}^{•-}$ に由来する吸収が確認され、さらに 620 nm 付近に NDI²⁻ の吸収が見られたことから (Fig. 2)、 C_{60}^{2-} の励起状態 (S_1, S_0^{hot}) から NDI^{•-} への電子移動が起き $C_{60}^{•-}$ -NDI²⁻ が生成したことが確認された。同様の電子移動過程は C_{60}^{2-} -PI^{•-} でも確認されたが、 $-\Delta G_{ET}$ の差異を反映し電子移動速度は C_{60}^{2-} -NDI^{•-} より低速であった。

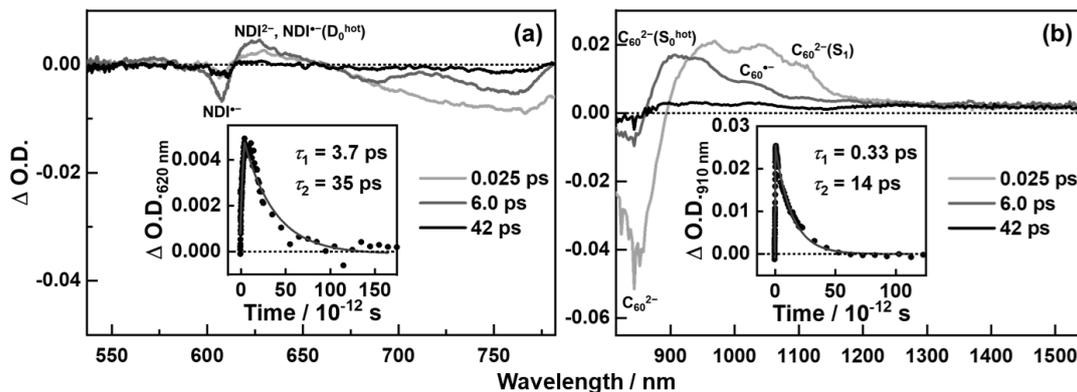


Figure 3. Transient absorption spectra of C_{60}^{2-} -NDI^{•-} ((a) 0.88 mM, (b) 1.8 mM) in Ar-saturated DMSO in the presence of TMHQ²⁻ ((a) 2.7 mM, (b) 5.4 mM) during laser flash photolysis using 865 nm femtosecond laser excitation.

以上のように C_{60} とイミドの dyad を用い C_{60}^{2-} 励起状態の電子移動を明らかにしたが、短寿命な励起状態寿命を反映し低収率であった。そのため、長寿命な励起状態を有するジアニオンの電子移動の検討を進めている。

3. 参考文献

[1] Fujitsuka, M; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, 35, 25-37.
[2] Lu, C.; Kobayashi, M.; Fujitsuka, M. *J. Phys. Chem. A* **2023**, 127, 8330-8337.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

1) 第2回リトリート A ROOM (非公開)

第2回リトリートを、令和6年5月20日(月)に東京大学本郷キャンパスにて開催します。各公募班員の現在進行形の研究と領域内での協創研究に関する提案を共有し議論する場であり、グリーン触媒科学を本格始動させるための機会と位置付けています。

2) 第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日(金)、14日(土)に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

【受賞】

・ 兒玉拓也助教 (A01) が「UBE 学術振興財団第64回学術奨励賞」を受賞しました。
研究題目「可視光駆動型均一開裂を鍵とする典型元素レドックス触媒の開発」

https://www.ube.co.jp/ube_s_zaidan/grants.html#y2023