

公益財団法人富山第一銀行奨学財団

理事長 金岡 純二 殿

## 助成研究成果概要報告書

教育機関名：富山大学	助成金額：	900 千円
研究代表者：大津 英揮	所属：大学院理工学研究部（理学）	職位：准教授
研究題目：天然のヒドリド試薬 NAD 補酵素を範とした新規 CO <sub>2</sub> 光再資源化メカニズムの創出		

## 研究概要

地球規模での重大な資源・環境・エネルギー問題を背景に、唯一無二の持続可能なエネルギー源である太陽光エネルギーの効率的利用術や、地球温暖化の主因の一つである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の排出削減・化学的変換・利用技術の開発に大きな期待がかけられている。これらの技術は、現代社会を低炭素化へと導き、持続性を有する社会へと変革するためには必要不可欠であると考え。本研究では、生体内補酵素 NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) における NAD<sup>+</sup>/NADH 型の再生可能なヒドリド生成能に着眼し、光エネルギーを化学エネルギー (有機ヒドリド) として貯蔵した錯体分子による CO<sub>2</sub>の触媒的多電子還元反応を開発するため、NAD<sup>+</sup>モデル配位子である pbn 配位子を有し、基質結合部位をも有するようデザインした新規亜鉛 (Zn) 錯体の合成・単離を行い、この Zn 錯体の X 線結晶構造解析、各種分光学的性質・電気化学的特性や NAD<sup>+</sup>から NADH 型への配位子光還元反応 (有機ヒドリド貯蔵反応) 特性の解明に取り組んだ。

## 成果要約

新規 NAD<sup>+</sup>モデル Zn 錯体である [Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>錯体の合成・単離だけではなく、X 線結晶構造解析も行うことができ、二つの pbn 配位子と一つの H<sub>2</sub>O 分子が配位した歪んだ三方両錐型 5 配位構造を有していることが明らかとなった。分光学的性質や電気化学性質を紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトルやサイクリックボルタンメトリーの測定により検討したところ、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来すると考えられる吸収帯や発光帯がそれぞれ  $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$  に観測され、(pbn<sup>-</sup>)(pbn)/(pbn)<sub>2</sub> や (pbn<sup>-</sup>)<sub>2</sub>/(pbn<sup>-</sup>)(pbn) に帰属できる擬可逆な酸化還元波がそれぞれ -0.52 V, -0.65 V に現れることが明らかとなった。これらの結果より、[Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>錯体の光励起状態の還元電位は 2.33 V と見積もることができ、これまでに報告した [Ru(bpy)<sub>2</sub>(pbn)]<sup>2+</sup>錯体 (0.89 V) よりも 1.44 V も高電位であり、水の酸化電位 (2.15 V (pH 7)) よりも 0.18 V 高い電位であることから、この [Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>錯体は電気化学的に水を光酸化することが可能であることがわかった。この水の光酸化能を探索する上で重要な知見を与え得るアルコールの光酸化能について検討したところ、水とほぼ同じ酸化電位を持つ 2-プロパノール (2.19 V) は、2 電子酸化体であるアセトンへと化学量論的 (99%) に酸化されることが <sup>1</sup>H-NMR、GC、GC-MS の測定結果より明らかとなった。さらには、Zn 錯体反応生成物の単離および単結晶化にも成功し、2-プロパノールをアセトンへと光酸化する際、[Zn(pbn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>錯体は 2 電子還元され、2 つの pbn のベンゾナフチリジン環の 10 位の炭素同士がラジカルカップリングした [Zn(pbnH-pbnH)]<sup>2+</sup>錯体となることが判明した。

<p>研究成果 発表状況</p>	<p>【雑誌論文、学会発表、図書、新聞掲載、作成 Web ページ、特許権等の出願・取得状況】</p> <p><b>研究会発表（口頭、招待）</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 金属錯体の光刺激による小分子活性化 <b>大津 英揮</b> 分子研研究会「刺激と応答-金属錯体は何を結ぶか」、分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター（岡崎）、2018年3月</li> </ul> <p><b>学会発表（口頭）</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ NAD モデル亜鉛錯体における NAD<sup>+</sup>/NADH 型光変換反応に伴った物質変換 手塚 陽介、柘植 清志、<b>大津 英揮</b> 錯体化学会第 67 回討論会、北海道大学（札幌）、2017年9月</li> </ul> <p><b>学会発表（ポスター）</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ Ru-Mepn錯体におけるNAD<sup>+</sup>型からNADH型への光変換反応 齋藤 翼、柘植 清志、<b>大津 英揮</b> 錯体化学会第67回討論会、北海道大学（札幌）、2017年9月</li> <li>・ NAD<sup>+</sup>/NADH型変換能を組み込んだZn<sup>II</sup>錯体による光物質変換反応 手塚 陽介、柘植 清志、<b>大津 英揮</b> 平成29年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会、北陸先端科学技術大学院大学（石川）、2017年12月</li> <li>・ 光駆動型NAD<sup>+</sup>/NADH変換能を持つRu錯体の物性と変換挙動 齋藤 翼、柘植 清志、<b>大津 英揮</b> 平成29年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会、北陸先端科学技術大学院大学（石川）、2017年12月</li> </ul>																				
<p>経費の 執行状況</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>区 分</th> <th>執行額（円）</th> <th>備 考</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>物品費</td> <td>724,588 円</td> <td>試薬、実験機器、実験用消耗品等</td> </tr> <tr> <td>旅費</td> <td>174,440 円</td> <td>学会、シンポジウム、研究打ち合わせ・測定</td> </tr> <tr> <td>謝金</td> <td>0 円</td> <td></td> </tr> <tr> <td>その他</td> <td>972 円</td> <td>測定試料配送料</td> </tr> <tr> <td>合計</td> <td>900,000 円</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	区 分	執行額（円）	備 考	物品費	724,588 円	試薬、実験機器、実験用消耗品等	旅費	174,440 円	学会、シンポジウム、研究打ち合わせ・測定	謝金	0 円		その他	972 円	測定試料配送料	合計	900,000 円			
区 分	執行額（円）	備 考																			
物品費	724,588 円	試薬、実験機器、実験用消耗品等																			
旅費	174,440 円	学会、シンポジウム、研究打ち合わせ・測定																			
謝金	0 円																				
その他	972 円	測定試料配送料																			
合計	900,000 円																				