Rh 二核錯体による水素結合型フレームワーク触媒の構築と反応性

（阪大院工 [1]・JST さきがけ [2]）○清川 結加 [1]・石見 輝 [1]・小杉 健斗 [1]・嵯峨 裕 [1]・近藤 美欧 [1,2]・正岡 重行 [1]

Development of a Hydrogen-Bonded Framework Catalyst Based on Rh Paddle-Wheel Complexes

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2] *JST PRESTO*) ○Yuka Kiyokawa,[1] Hikaru Iwami,[1] Kento Kosugi,[1] Yutaka Saga,[1] Mio Kondo,[1,2] Shigeyuki Masaoka[1]

Recently, hydrogen has attracted attention as a clean energy source that does not emit CO_2. The aim of this study is the construction of a catalytic system that can promote the hydrogen evolution reaction from an aqueous solution under visible light irradiation conditions using a crystalline porous material. For this purpose, a single-crystalline framework catalyst was constructed by introducing hydrogen-bonding sites into the dinuclear Rh complex unit, which is known to catalyze a hydrogen evolution reaction. The target Rh complex ($[Rh_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$) was obtained by the reaction of terephthalic acid monoester and $Rh_2(OAc)_4$, followed by deprotection. By the self-assembly of $[Rh_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ by crystallization, framework structure, **FC1**, was successfully constructed. Catalytic investigation of **FC1** showed hydrogen evolution at a reaction rate of 79952 $\mu mol h^{-1} g^{-1}$. When $Rh_2(O_2CPh)_4$, a non-porous catalyst, was used, the reaction rate was 1192 $\mu mol h^{-1} g^{-1}$, suggesting an importance of the porous structure.

Keywords : Multinuclear Metal Complex; Hydrogen Bonding; Porous Materials; Hydrogen Evolution Reaction

近年、利用時に CO_2 を排出しないクリーンエネルギーである水素が注目されている。特に太陽光と水は共に地球上に豊富に存在するため、特に可視光照射下・水中で水素発生反応を進行可能な触媒系の創出が強く望まれている [1)]。

本研究では、結晶性多孔体を用い可視光条件下かつ水溶液中での水素発生反応を促進する触媒システムの構築を目的とした。そのために、水素発生反応を触媒する Rh 二核錯体ユニットに対し、自己集積化を可能とする水素結合サイトを導入した単結晶性フレームワーク触媒(**FC1**)の構築を行った。水素結合サイト導入型 Rh 二核錯体（$[Rh_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$）は、ベンジル基保護を行ったテレフタル酸と $Rh_2(OAc)_4$ を反応させたのち、脱保護することによって得た(Figure. 1)。$[Rh_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$を結晶化により自己集積させ、**FC1** とした後、各種測定を行い、その構造ならびに反応性を明らかにした(Figure. 2)。まず、単結晶 X 線構造解析から、**FC1** のオープンメタルサイトを維持したフレームワーク構造を確認した。次に、**FC1** に対する触媒活性調査の結果、反応速度 79952 $\mu mol h^{-1} g^{-1}$ での水素発生が確認された。非多孔性触媒である $Rh_2(O_2CPh)_4$ を用いた場合、反応速度は 1192 $\mu mol h^{-1} g^{-1}$ であり、細孔による反応効率の向上が示唆された。

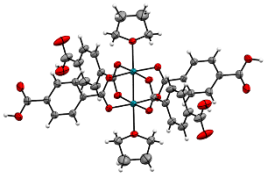

Figure. 1

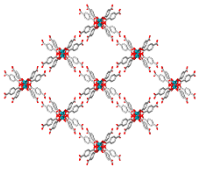

Figure. 2

1) Z. Wang, C. Li and K. Domen, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 2109-2125

© The Chemical Society of Japan