

鉄 5 核錯体の電解重合による機能統合型酸素発生触媒の開発

(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○松崎 拓実¹・石見 輝¹・嵯峨 裕¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹

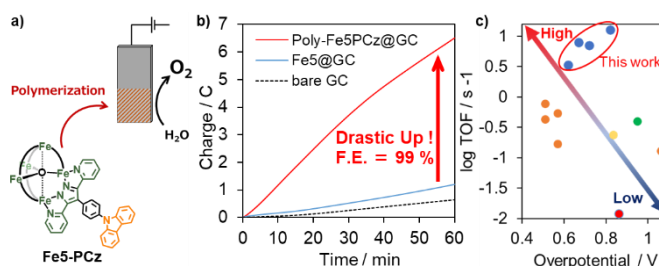
Development of a Function-Integrated System for Water Oxidation by Electrochemical Polymerization of Pentanuclear Iron Complexes (¹Osaka University, ²JST PRESTO) ○Takumi Matsuzaki¹, Hikaru Iwami¹, Yutaka Saga¹, Mio Kondo^{1,2}, Shigeyuki Masaoka¹

Four-electron oxidation of water is an important reaction for supplying the protons and electrons for achieving artificial photosynthetic reactions. In natural photosynthesis, the water oxidation proceeds at high efficiency under mild conditions due to the presence of "charge transfer sites" in the vicinity of the "multinuclear scaffold". In this work, we aimed to create an artificial system bearing aforementioned two factors. A novel pentanuclear iron complex bearing carbazole moieties, which can form charge-transporting biscarbazoles upon electrochemical oxidation, was synthesized and characterized. By the electrochemical oxidation of the complex, polymer-based material was successfully deposited on electrodes. Subsequently, catalytic activity of the polymer was investigated. As a result, we achieved the highest activity for water oxidation among the relevant iron complex-based catalytic systems.

Keywords : *Pentanuclear Metal Complex; Water Oxidation; Electrochemical Polymerization*

人工光合成反応において水の酸化反応は、化学エネルギー源を生成する上で必要なプロトンと電子を供給するための重要な反応である。天然の光合成では多核構造を持った活性中心の周りに存在する電荷輸送サイトが、水の酸化反応を効率的に触媒する上で非常に重要である。本研究では、これらの要素の複合化を達成するため、(1)多核構造を持った鉄 5 核錯体に、(2)電荷輸送サイトを組み込む戦略であるポリマー型触媒材料、を組み合わせた新たな触媒を開発することを目的とした(図 a)。

上記の戦略に基づき、電気化学的酸化によって二量化し、電荷輸送サイトを形成するカルバゾール骨格を組み込んだ新規鉄 5 核錯体を設計・合成し、単結晶 X 線構造解析等で同定した。その後、電解重合によって錯体を重合したポリマーを電極上に担持し、水の酸化反応に対する触媒活性の評価を行ったところ、ファラデー効率は 99% と高効率で水の酸化反応を触媒することがわかった(図 b)。加えて、触媒活性 (TOF) を他の担持系鉄錯体触媒と比較したところ、本材料は最高クラスの触媒活性を有することがわかった(図 c)。



1) M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata and S. Masaoka, *Nature*, **2016**, 530, 465.

2) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5965.