

機能統合戦略に基づく小分子変換触媒材料の開発

(阪大院工・JST さきがけ) ○近藤 美欧

Development of Function-Integrated Systems for Small Molecule Conversion (*Graduate School of Engineering, Osaka University, JST PRESTO*) ○Mio Kondo

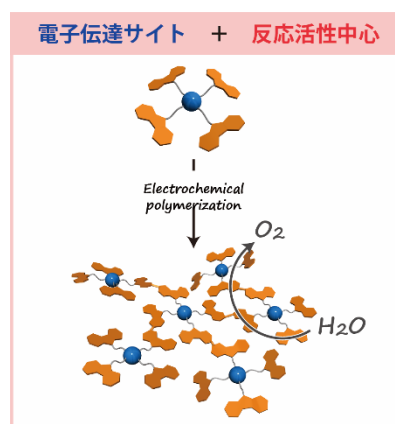
Development of catalysts for small-molecule conversion reactions has drawn tremendous attention recently as one of solution to energy and environmental problems. In particular, the catalysts that can produce sustainable fuels and chemicals from abundant sources are highly desirable. Herein, we report the development of novel catalytic systems for small molecule conversions based on the concept of function integration. First, we developed a function-integrated system for water oxidation by incorporating catalytic centers and charge transporters into one system. The obtained system exhibited excellent catalytic activity for electrochemical water oxidation compared with relevant non-function-integrated systems. Second, the integration of catalytic centers and reaction field afforded efficient catalytic system for CO₂ reduction in aqueous media. Third, the construction of an efficient and robust catalytic system for light-driven hydrogen evolution was achieved by integrating catalytic centers and photosensitizing moieties. The details of the catalytic systems, their catalytic performance, and reaction mechanism will be given in the presentation.

Keywords : *Function-Integration; Metal Complex; Water Oxidation; CO₂ Reduction*

近年人類が直面するエネルギー・環境問題を解決するための一つの手段として、近年、天然の光合成反応を人工的に模倣した、「人工光合成」と呼ばれる反応が注目を浴びている。人工光合成反応を構成する半反応はいずれも小分子の変換反応であり、その進行には、触媒の存在が必須となる。すなわち、人工光合成反応の達成に当たっては、小分子変換に対する高効率な触媒の開発が求められる。我々は、この小分子変換触媒の開発にあたっては、2つの機能を1つ材料に統合する「機能統合」戦略が有効ではないかとの考え研究を行ってきた。本講演では、この機能統合戦略に基づく、小分子変換材料の開発について報告する。

1. 「活性中心」と「電荷伝達サイト」の機能統合による酸素発生触媒の開発

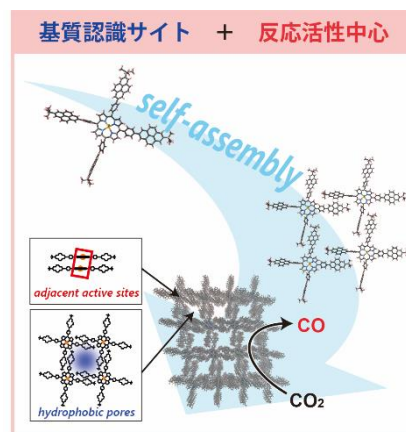
天然の酸素発生反応では、活性中心近傍に存在する電荷伝達サイトの存在が、反応の進行に重要な役割を果たす。そこで、本研究では、水の酸化反応触媒として機能するコバルトキューバン部位に対し、酸化的に二量化し、電荷移動能を有するビスカルバゾールを生成可能なカルバゾール部位を導入した錯体を新規に設計合成した。得られた錯体を電気化学条件下で酸化することで、重合反応が進行し、Co キューバン骨格とビスカルバゾール部位を有するポリマー (**Poly-1**) が生成した。この結果を受け、**Poly-1** の



電荷輸送能を調査するために、**Poly-1** を生成させた電極を用いた電気化学的インピーダンス測定を実施した。その結果、同じコバルトキューバン型の活性中心の構造を持つポリマーでない錯体 ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ ($\text{PhCOOH} = \text{benzoic acid}$)) と比較して小さな電荷移動抵抗値が得られ、**Poly-1** が高い電荷輸送能を持つことが判明した。引き続いて、水の酸化反応に対する触媒能を調査するために定電位電解を実施した。1時間の定電位電解において、1.55 V の電荷が流れ、反応終了後に気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、90%を超えるファラデー効率で酸素の発生が確認された。同様の定電位電解実験を $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ を用いて行ったところ、酸素発生反応がほとんど進行しなかったことから、ビスカルバゾール部位の存在が触媒反応に不可欠であることが判明した。更に、**Poly-1** の触媒活性を他のコバルト含有型分子性触媒と比較すると、その活性が良好であることが明らかになった。以上の結果より、物質変換能と電子/ホール輸送能との機能統合を行うことが良好な酸素発生触媒材料の創出にあたって新たな戦略となることが示された¹⁾。また最近では、同戦略を用いた複数の酸素発生触媒の開発にも成功している^{2,3)}。

2. 「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合による CO_2 還元触媒の開発

本研究では、水中での CO_2 還元を効率よく進行させる触媒材料の開発を目指した。我々は、水中 CO_2 還元を達成するにあたっては、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の存在が重要であると考えた。そこで、ピレニル基を *meso* 位に有する鉄ポルフィリン錯体 (**Fe-BPPy**) の自己集積化によるフレームワーク材料の開発を試みた。**Fe-BPPy** を室温で自己集積化させたところ、隣接活性点と疎水性チャネルを有する構造体、フレームワーク触媒 (**[Fe-BPPy]_{cryst}**) が構築できることが明らかになった。また、対照化合物として、ピレニル基を持たないポルフィリン錯体 (**Fe-TPP**) を自己集積化させたところ、隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が得られた。そこで、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査したところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** は**[Fe-TPP]_{cryst}** と比較してより良好な触媒回転頻度・選択性で反応を駆動可能であることが判明した⁴⁾。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された。



以上、対照化合物として、ピレニル基を持たないポルフィリン錯体 (**Fe-TPP**) を自己集積化させたところ、隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が得られた。そこで、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査したところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** は**[Fe-TPP]_{cryst}** と比較してより良好な触媒回転頻度・選択性で反応を駆動可能であることが判明した⁴⁾。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された。

- 1) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5965.
- 2) H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *ChemElectroChem*, **2022**, in press. DOI: 10.1002/celec.202101363.
- 3) S. Li, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *submitted*.
- 4) M. Tasaki, Y. Okabe, H. Iwami, C. Akatsuka, K. Kosugi, K. Negita, S. Kusaka, R. Matsuda, M. Kondo, S. Masaoka, *Small*, **2021**, 2006150.