

研究終了報告書

「金属錯体触媒の精密配列に基づく反応場の自在構築と正と負の触媒効果」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:近藤 美欧

1. 研究のねらい

現在我々が享受する豊かな社会生活は触媒化学により大きな恩恵を受けている。様々な化学品や医薬品に代表されるファインケミカルズの生産において触媒は不可欠な存在である。また、人類社会の持続可能な発展に当たって、高性能な触媒に対する需要は多岐に渡る分野で高まっている。この触媒化学の分野において、(i)既存の触媒反応の効率を飛躍的に向上させる方法論の構築、ならびに(ii)新たな原理に基づく新規触媒反応の開発は重要な課題である。そして、これらの課題を解決する上で、(iii)詳細な機構解析に基づく正確な反応機構の提唱は大きな役割を果たす。研究代表者はさきがけ研究を開始する以前から、金属錯体の配列制御に基づく機能発現・空間の構築および金属錯体を触媒とする物質変換反応の開発研究に携わってきた。この研究を行う中で、「配列制御の化学」の概念を「触媒化学」へと導入することは、上述の触媒化学の 3 つの課題へと大きく貢献する可能性があるのではないかとこの着想を得るに至った。

以上の背景に基づき、本さきがけ研究では、触媒分子の精密配列に立脚した触媒反応の自在構築を目標とした研究を展開することとした。第一に、①触媒分子の精密配列を利用した反応場の自在構築法を確立することを目指した。具体的には、反応活性点と分子間相互作用サイトとを併せ持つ分子性触媒モジュールを自己集積化させることで、原子レベルでの高規則性を有し、その内部に空間を有する新規触媒材料を構築することとした。その上で、反応性フレームワークの有する空間を“反応場”として利用し、②精密配列がもたらす正の触媒効果を発現させる。まず、正の触媒効果によっては、既存触媒反応の効率・反応性の飛躍的な向上が期待できる。更には、反応場の効果によって触媒反応を低速化させる、つまり、③精密配列がもたらす負の触媒効果を発現させることが可能な新材料の開発も行う。この負の触媒効果と反応性フレームワークが本質的に有する原子レベルでの高規則性を有効に活用すれば、触媒反応の重要鍵中間体を捕捉し、反応の可視化、換言すれば、極めて正確な触媒反応機構の提唱が実現可能となると期待できる。すなわち、本さきがけ研究では、配列制御の化学と触媒化学との融合を行う新たな方法論を確立し、将来的には物質変換反応全般に広く貢献する新たな学問領域を拓くことをそのねらいとしている。

2. 研究成果

(1) 概要

物質変換反応において、触媒活性点中心の構造のみならず、触媒分子や基質を取り囲む空間は反応の進行に大きな役割を果たしている。本研究では、反応活性点と分子間相互作用サイトとを併せ持つ「分子性触媒モジュール」を開発し、得られた分子性触媒モジュールを様々な相互作用により自己集積化させることによって、革新的触媒材料の創製を行うこととした。このような触媒材料中においては、触媒活性点近傍に様々な機能を有した反応場が構築

されることになる。本材料を用いた場合、反応場の構造・性質を緻密に変化させることが、触媒反応そのものに大きな影響を及ぼすことが期待できる。そこで本研究では、申請者が独自に開発した自己集積型触媒材料の特性を活用し、金属錯体触媒により促進される触媒反応の自在操作を目標として研究を展開した。その結果、主に以下に示す3つの研究成果を得た。

1. 金属錯体の精密配列に基づく高活性 CO₂還元反応触媒材料の開発
2. 金属錯体の集積化による高効率酸素発生系の創出
3. 触媒反応の可視化に向けた金属錯体ケージ化合物の開拓

成果1では、反応活性点と触媒反応空間(反応場)とを併せ持つ構造体を自在に構築するための方法論の確立を目指し、研究を行った。具体的な研究内容として、金属ポルフィリン錯体に対し非共有結合性相互作用サイトを導入した分子性触媒モジュールを開発した。そして、この分子性触媒モジュールを自己集積化させることで、反応場と反応活性点とを有する構造体、フレームワーク触媒を構築することに成功した。このフレームワーク触媒は、配列制御の効果により既存の同等の触媒材料の中で最も高い反応性を有することが判明した。

成果2では、反応活性点(置換活性サイト)を持つ金属錯体触媒ユニットの配位子部位に酸化二量化によって電荷伝達サイトを構築可能な部位を導入した分子性触媒モジュールを開発した。この分子性触媒モジュールを電解重合させることで、電荷伝達サイトと反応活性点とを有するポリマー型の構造体を構築した。さらに、この反応性フレームワークの触媒能に関しても調査を行い、ポリマー構造中への電荷伝達サイトの導入が反応に対して正の触媒効果を与えることを見出した。

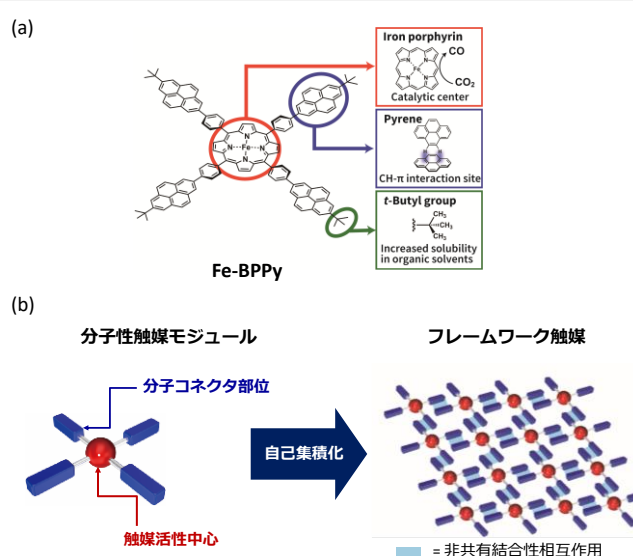
成果3では、様々な分子変換を促進する Rh(II)パドルホイールダイマーをイミン縮合により反応場を有する分子性ケージ化合物(MOCs)へ導入した。更に、ケージ内部の空間を考慮した分子設計を行うことにより、ケージ内外に存在する触媒活性点のうち、ケージ外に存在する活性点の反応性を阻害可能と考えられる構造体を得ることに成功した。今後、このケージ化合物のケージ(反応場)内に存在する触媒活性点を利用した特異な反応性の開拓、負の触媒効果の発現による反応中間体の捕捉といった研究展開が期待できる。

(2) 詳細

【成果1】金属錯体の精密配列に基づく高活性 CO₂還元反応触媒材料の開発

本研究では、電気/光化学的 CO₂還元に対する触媒材料の開発を行った。研究代表者は高効率な CO₂還元を達成するためには2つの鍵が存在すると考えた。まず1つ目は触媒材料が CO₂の選択的認識のための隣接した活性点を有すること、もう一つの鍵は活性点近傍に CO₂濃縮を可能とするチャンネルを構築することである。

この目的を達成するために、右図 a に示す鉄ポルフィリン錯体 (**Fe-BPPy**) を分子性触媒モジュールとして新規に設計・合成した。鉄ポルフィリンは CO_2 還元反応の触媒サイトとして機能することが知られている。また、*meso*-位に存在するピレニル基は、非共有結合性の $\text{CH}-\pi$ 相互作用を示す。したがって、**Fe-BPPy** を自己集積化させることで、非共有結合性相互作用によって安定化された反応性フレームワークが構築され(右図 b)、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」からなる反応場が構築されると期待した。



Fe-BPPy は有機化学的錯体化学的手法により合成し、紫外可視吸収スペクトル測定ならびに元素分析によって同定した。そして **Fe-BPPy** を再結晶により自己集積化したところ、ピレニル基間の head-to-head $\text{CH}-\pi$ 相互作用によって、1 次元カラム構造が形成され、1 次元カラム内で活性中心同士が近接した距離($\sim 6 \text{ \AA}$)に存在していた。更に 1 次元カラム構造同士がピレニル基間の head-to-tail $\text{CH}-\pi$ 相互作用によって集積することで、疎水性のピレニル基で囲まれた細孔を有する構造体(**[Fe-BPPy]_{cryst}**)が構築されることが判明した。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}**が構築された。

次に最後に、定電位電解実験を行い、**[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。 -1.45 V (vs. Ag/AgCl) で 1 時間、定電位電解を行ったところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** はファラデー効率 67.5% で二酸化炭素の還元生成物である一酸化炭素(CO)を生成した。この時の触媒回転数(Turnover number (TON))は 14.5 であり、 CO 生成の選択性は 89% に達した。一方、**[Fe-TPP]_{cryst}** における CO 生成のファラデー効率は 40.9%、TON は 5.0、 CO 生成の選択性は 79% となり、**[Fe-BPPy]_{cryst}** と比較して触媒の性能が低下した。したがって、隣接活性点と基質濃縮サイトからなる反応場を触媒材料中に導入することが性能の向上に繋がることが示唆された(主な研究成果 1)。

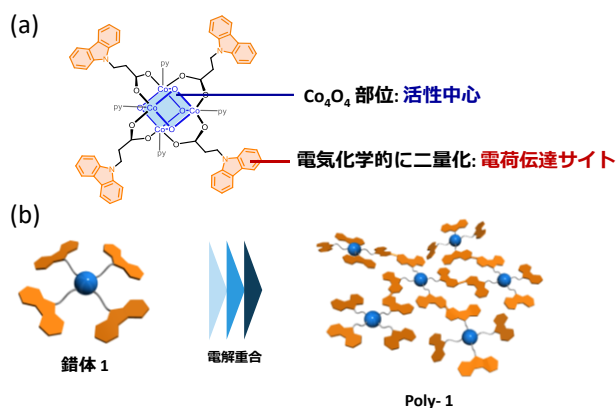
次に、プロトン源として trifluoroethanol、犠牲試薬として 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を添加し、 CO_2 を飽和させたアセトニトリル溶液に **[Fe-BPPy]_{cryst}** を分散させ、 $370 \leq \lambda \leq 750 \text{ nm}$ の光を照射したところ、 CO の生成が確認された。また、120 時間にわたり触媒活性が維持されることならびに反応前後で結晶性が保たれていることから、**[Fe-BPPy]_{cryst}** が高耐久性を有する分子性不均一系触媒であることが示された。また、本反応系における CO の生成量は第一遷移金属のみからなる分子性不均一系光触媒の中で最も大きいものであった²⁾。

上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」からなる反応場の構築が、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。更に現在は同概念を拡張

し、構成要素である金属イオンを変化させたフレームワーク触媒が高難度 CO₂ 還元反応や窒素還元の触媒として機能することを示唆する結果も得ており、フレームワーク触媒による正の触媒効果の発現が汎用的な概念となり得る可能性を示している。

【成果 2】金属錯体の集積化による高効率酸素発生系の創出【論文発表済み】

本研究では、酸素発生反応の高効率化を目的に、触媒活性中心の近傍に電荷移動サイトを導入可能な酸素発生触媒システムの構築を行った。そのために下図 a に示す錯体 **1** を新規に設計・合成した。この錯体は、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を有する。加えて、配位子として導入したカルバゾール部位は酸化的に二量化し、電荷移動能を有するビスカルバゾールを生成可能である。したがって、錯体 **1** を電気化学的に重合することで活性中心と電荷伝達サイトとを併せ持つポリマー型電極触媒材料が構築できると期待される(右図 b)。



実際に、錯体 **1** の電気化学的酸化

によりビスカルバゾール部位の二量化が進行し、ポリマー状の物質が電極表面に堆積した。各種分析の結果、堆積したポリマーは錯体 **1** の電解重合により形成した 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**)であることが判明した。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** 生成させた電極を作用電極として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(Co₄O₄(PhCOO)₄(py)₄ (PhCOOH = 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、緩衝液中で Poly-**1** のサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、中性条件で触媒反応を示す大幅な電流値の増加が観測された。引き続いて、反応の生成物を定量するために、定電位電解(1.30 V (vs. Ag/AgCl))を実施した。1 時間の定電位電解において、1.55 C 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。また、H₂¹⁸O を用いた同位体ラベリング実験の結果から、発生した酸素の酸素原子は水由来であることが確認され、水の酸化反応が触媒的に進行することが示された。同様の定電位電解実験を Co₄O₄(PhCOO)₄(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、より低い酸素発生過電圧ならびに高いファラデー効率を示す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(主な研究成果 3)。更に、酸素発生能を有するルテニウム錯体やコバルトフタロシアニン錯体に対しカルバゾール部位を導入した錯体についても新規に設計・合成した。得

られた錯体について電解重合を行ったところ、ポリマー化が進行することが示され、またポリマー化に伴い酸素発生能が向上することが示された。したがって、本戦略は極めて汎用性の高い戦略であることも示された。

3. 今後の展開

本さがけ研究の成果として、触媒活性点の反応性を反応場の効果によって制御するための基盤技術が得られたと考えている。とりわけ触媒の高活性化に非常に有用な概念が得られており、小分子変換反応のための革新的触媒設計に貢献できる可能性が高い。また、本概念を小分子変換反応にとどまらず多様な物質変換反応に適用することについても検討することで、研究の更なる進展が見込める。加えて、配列制御を活用した複数の触媒活性点が協奏的に作用する新たな反応の開発にも取り組みたい。負の触媒効果については、今後共同研究等を強力に展開し、反応の可視化の達成に向けた実験・計測・理論の融合研究を行いたい。本さがけ研究では基本概念の実証に注力したため、超高性能触媒の創出という社会実装のためには反応場をより精密に設計し、狙った環境へと緻密に制御できるようにする必要があると考えている。したがって、今後はこの方向で研究を深化させることを予定している。以上の指針に従い深化させた技術と高性能活性中心を組み合わせ、10年後に社会に多大に貢献できる革新触媒群の創出を達成する。さらに産学連携についても積極的に推進し、最終的には実用化へと繋げたい。

4. 自己評価

本さがけ研究の推進によって、金属錯体触媒の配列制御を行うための新たな 3 つの方法論(フレームワーク触媒・ポリマー型電極触媒・金属有機ケージ化合物)が確立された。そして、フレームワーク触媒ならびにポリマー型電極触媒材料の反応性を調査することで、正の触媒効果が発現することが明示された。加えて、金属有機ケージ化合物については負の触媒効果の発現の足掛かりとなる構造体の構築に成功し、今後の研究の指針を得た。すなわち、本さがけ研究を実施することで、錯体触媒の精密配列ならびにそれに基づく機能発現のための礎が構築されたと言える。以上の理由から、当初研究計画に示された研究目的に合致する成果が得られたと考えており、達成状況は良好であると判断している。また、研究代表者が統括するグループに所属する学生の研究テーマを研究計画に基づき決定し、盤石の研究実施体制の下で着実に研究を遂行することができたと自負している。研究費についても、必要となる研究設備・消耗品・旅費を計画的に執行し、研究活動を円滑に行った。

すなわち、本さがけ研究の遂行によって「配列制御の化学」の概念を「触媒化学」へと導入するための礎が築かれたと言える。これは、将来的に物質変換反応全般に広く貢献する新たな学問領域の開拓へ繋がるのが強く期待でき、学術的・社会的波及効果は極めて高いと確信する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:18件

1. Masahiro Tasaki, Yuki Okabe, Hikaru Iwami, Chiharu Akatsuka, Kento Kosugi, Kohei Negita,

Sinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, **Mio Kondo**, and Shigeyuki Masaoka, “Modulation of self-assembly enhances the catalytic activity of iron porphyrin for CO₂ reduction”, *Small*, 17, 22, 2006150 (2021). (Selected as an Inside Back Cover Picture)

鉄ポルフィリンの自己集積化により触媒活性点・隣接活性サイト・疎水場を有するフレームワーク触媒を開発した、得られたフレームワーク触媒について、電気化学的条件下での触媒能を評価し、一般的に困難とされる水中での選択的 CO₂ 還元反応を達成した。また種々の対照実験ならびに電気化学・吸着測定の結果から、フレームワークの良好な触媒能の発現にあたっては隣接活性サイトと疎水場が重要な役割を果たしていることが示された。

2. Kento Kosugi, Chiraru Akatsuka, Hikaru Iwami, **Mio Kondo**, and Shigeyuki Masaoka, “Iron-Complex-Based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-Light-Driven CO₂ Reduction”, *Journal of the American Chemical Society*, 145, 19, 10451–10457 (2023). (Selected as a Supplementary Cover Picture, Highlighted in *JACS Spotlights*)

鉄ポルフィリンに対し光捕集部位としてピレニル基を有する分子性触媒モジュールの自己集積化によって得られたフレームワーク触媒の光化学的 CO₂ 還元能について調査した論文である。既存の関連する触媒系と比較して、その反応速度は 100 倍以上に達し、極めて高い活性が示された。また、この高い活性の発現にあたっては、ピレニル基の存在ならびにフレームワーク構造が不可欠であることも示された。

3. Hikaru Iwami, Masaya Okamura, **Mio Kondo**, and Shigeyuki Masaoka, “Electrochemical Polymerization Provides a Function-Integrated System for Water Oxidation”, *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 5965–5969 (2021). (Selected as a Hot Paper, Selected as an Inside Back Cover Picture, Highlighted in *ChemViews*)

酸素発生能を有するコバルトキューバン錯体に対し、カルバゾール部位を導入した錯体を電気化学的条件下で酸化することによってポリマー型電極触媒を創成することに成功した。得られた触媒材料は電荷移動サイトが触媒活性サイトの周辺に配置された構造を有し、これは天然の光合成における酸素発生中心の構造を概念的に再現している。そして、この材料は電気化学的な酸素発生反応の良好な触媒として機能し、電荷伝達サイトを持たないコバルト錯体触媒と比較してもその活性が向上していることが示された。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)