

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能

2021 年度採択研究代表者

大木 靖弘

京都大学 化学研究所

教授

金属配列による電子伝達ネットワーク形成と触媒機能開拓

主たる共同研究者:

君島 堅一 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別准教授)

中島 裕美子 (東京工業大学 物質理工学院 教授)

研究成果の概要

2023年度の本研究は、担体材料となるメソポーラス有機シリカ(PMO)の多様化¹⁾や、既存PMOへのFe-Sクラスター錯体の固定化・同定とCO₂/CO還元反応への利用、Mo-M-Sクラスター錯体(M=Ni, Pd)による窒素²⁾やプロトン³⁾の還元反応、Mo-Fe-Sクラスター錯体のCO₂還元反応への応用、およびクラスター錯体の電極固定化を主な検討項目として進め、いずれも十分な進捗が見られた。特に進捗が見られた項目は、以下に示す錯体の電極固定化と電解還元である。

研究代表者らは金属-硫黄クラスター錯体を触媒とするCO₂還元反応を報告しているが(例: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15633)、この反応では電子源として還元剤を用いていた。本研究では電解反応へ展開するべく、錯体の触媒機能を維持しつつ電極へ固定化することを目指した。金属-硫黄錯体は、凝集して金属硫化物になり触媒機能を失いやすいことから、「自在配列」領域内の正岡(阪大, CREST)・近藤(東工大, さきがけ)らとの共同研究を開始し、正岡・近藤らが独自開発した電極表面での錯体重合反応(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5965)の技術をMo-Fe-Sクラスター錯体に応用した。2022年度下期に開始した本共同研究では、電解による錯体の重合と電極固定化、およびCO₂の電解還元を達成し、2023年度中に特許出願まで完了した。今後、電解反応条件や反応点となる金属元素や配位子が与える効果を詳細に検討し、高効率なCO₂還元電極触媒を開発したい。

【代表的な原著論文等情報】

- 1) Iizuka, K. Maegawa, Y. Shimoyama, Y. Sakamoto, K. Kayakiri, N. Goto, Y. Naganawa, Y. Tanaka, S. Yoshida, M. Inagaki, S. Nakajima, Y. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction Using Palladium Catalysts Supported on Phosphine Periodic Mesoporous Organosilica, *Chem. Eur. J.* **30**, e202303159 (2024).
- 2) Matsuoka, Y. Sakai, Y. Izu, H. Shimoyama, S. Fujisawa, M. Tada, M. Lakshan, N. M. Sameera, W. M. C. Tanifuji, K. Ohki, Y. Silylation of N₂ Catalyzed by Cubic [Mo₃S₄Ni] Clusters Bearing Mo-Bound Cyclopentadienyl Ligands, *Coord. Chem. Res.* **1**, 100001 (2024).
- 3) Izu, H. Bhawe, D. G. Matsuoka, Y. Sameera, W. M. C. Tanifuji, K. Ohki, Y. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of a Cubic [Mo₃S₄Pd] Cluster Bearing Bulky Cyclopentadienyl Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* e202300399 (2023).
- 4) Ohki, Y. Biomimetic Transition Metal Cluster Complexes: Synthetic Studies and Applications in the Reduction of Inert Small Molecules, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 639 (2023).