

原子・分子の自在配列と特性・機能
2020年度採択研究代表者

2022年度
年次報告書

近藤 美欧

大阪大学 大学院工学研究科
准教授

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

研究成果の概要

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、革新的触媒材料を創製することを目的としている。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。このような材料を用いた場合、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、このような触媒材料の特性を活用し、金属錯体触媒の配列制御に立脚した触媒反応の自在操作を目標として研究を展開する。

2022年度の研究においては、光化学的 CO₂還元反応に対する高効率な触媒材料の開発を目標として研究を展開した。触媒開発にあたっては、光化学的 CO₂還元反応における重要な3つの要素に着目した。それらは、①良好な活性を有する触媒中心、②効果的な光捕集能、③CO₂の集積に適した細孔構造である。これらの要素をすべて満たす触媒材料として、メソ位にピレニル基を有する鉄ポルフィリン錯体を分子性触媒モジュールとし、この分子性触媒モジュールの自己集積によって得られるフレームワーク触媒(**FC1**)を用いることとした。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、CO₂を飽和させたアセトニトリル溶液に **FC1** 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、**FC1** 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。

【代表的な原著論文情報】

- 1) "Brønsted Acid/Base Site Isolated in a Pentanuclear Scaffold", Misa Tomoda, Mio Kondo, Hitoshi Izu, and Shigeyuki Masaoka, *Chemistry of A European Journal*, 2023, 29, e202203253 (Selected as a Front Cover Picture and Cover Profile).
- 2) "Visible Light-Driven CO₂ Reduction with a Ru Polypyridyl Complex Bearing an N-Heterocyclic Carbene Moiety", Taito Watanabe, Yutaka Saga, Kento Kosugi, Hikaru Iwami, Mio Kondo and Shigeyuki Masaoka, *Chemical Communications*, 2022, 58, 5229–5232 (Selected as a Back Cover Picture).