



機能統合戦略に基づく小分子変換触媒システムの創出

工学研究科 応用化学専攻

准教授 近藤 美欧

Researchmap https://researchmap.jp/mio_kondo

研究の概要

水の4電子酸化による酸素発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) は、人工光合成を達成する上で不可欠な反応である。本研究では、天然の光合成系において酸素発生を触媒する酵素の構造に学ぶことで、2つ以上の機能性部位を1つの材料中に融合した「機能統合型」材料の開発を行った。より具体的には、金属錯体触媒を電気化学的に重合することで、触媒活性中心の近傍に電荷移動サイトを導入したポリマー型酸素発生触媒 (Poly-1) を構築した。Poly-1は、電荷伝達サイトに由来した高い電荷輸送能を示し、その酸素発生反応に対する触媒能が、電荷伝達サイトを有しない錯体と比較して飛躍的に向上することが示された。更に、Poly-1の触媒活性を既存の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し、その活性が良好であることが明らかになった。

研究の背景と結果

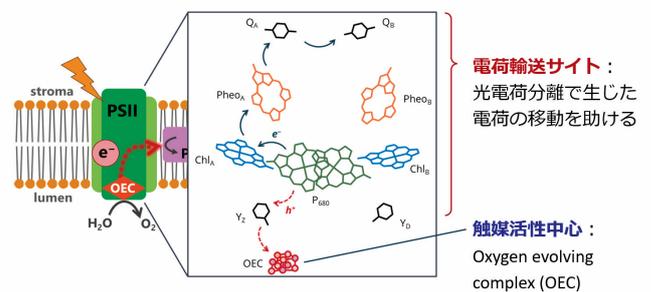
現在人類が直面するエネルギー・環境問題を解決に導くための一つの手段として、近年、天然の光合成反応を人工的に模倣した、「人工光合成」と呼ばれる反応が注目を浴びている。本研究では、人工光合成を構成する酸化側の半反応である水の4電子酸化による酸素発生反応に対する触媒材料の開発を行った。我々は、天然の光合成反応系に学び、反応の高効率化にあたっては、触媒活性中心の近傍に電荷移動サイトを導入することが重要であると洞察した。この着想に従い、水の酸化反応触媒として機能するコバルトキューバン部位に対し、酸化的に二量化し、電荷移動能を有するビスカルバゾールを生成可能なカルバゾール部位を導入した錯体を新規に設計合成した。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 ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ (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。引き続き、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の電圧が流れ、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。

研究の意義と将来展望

天然の光合成反応においては、触媒活性中心の構造のみならず、その周りの環境 (反応場) がその良好な活性の発現に重要な役割を果たすことが知られている。しかしながら、既存の人工的な酸素発生触媒

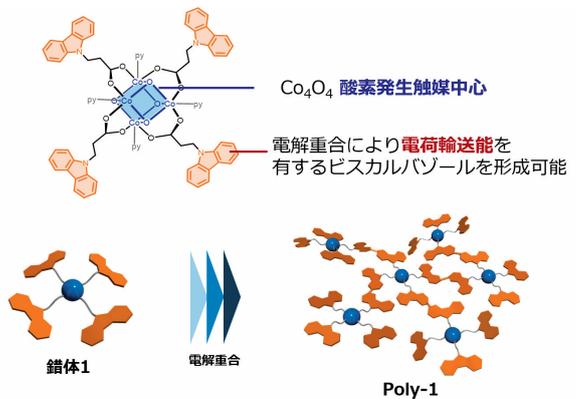
の開発においては、触媒活性中心の構築に主眼が置かれてきた。本研究で得られた成果は、人工的な触媒系の構築にあたっては、反応場の制御が重要であることを明示しており、今後の人工光合成触媒システムの開発に新たな戦略を提供するものである。

天然の光合成系

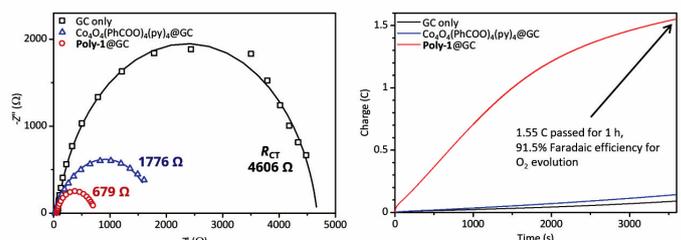


物質変換を担う活性中心に加え
電子/ホールの巧みな輸送によって効率の良いエネルギー変換を達成

物質変換能と電荷輸送能を併せ持つ触媒システムの構築が鍵



電解重合により触媒分子を配列させ、酸素発生能/電荷輸送能を統合



特許

論文 Iwami, Hikaru; Kondo, Mio; Masaoka, Shigeyuki et al. Electrochemical Polymerization Provides a Function-Integrated System for Water Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021; 60: 5965-5969. doi: 10.1002/anie.202015174参考URL https://www.chemistryviews.org/details/ezone/11284936/Artificial_Water_Oxidation_System.html

キーワード 人工光合成、金属錯体、小分子変換反応