

27. 金属錯体の配列制御に立脚した触媒反応の自在操作

東京科学大学 理学院 教授 近藤 美欧

概要

CO₂還元のための高効率な触媒の開発は、エネルギーおよび環境問題を解決する有望な手段である。その中でも、分子性不均一系触媒は、均一系触媒と不均一系触媒の利点を兼ね備えているため、魅力的である。ここで、高効率な CO₂還元触媒を実現するためには、以下の3つの重要な過程を促進する機能を統合する必要がある。それらは、①化学変換、②基質の集積、③プロトン輸送である。しかしながら、これらの機能を統合した CO₂還元反応系は、これまで報告されていない。

本研究では、CO₂還元触媒中心としてよく知られている鉄ポルフィリン錯体を含む分子触媒の自己組織化により、多孔質構造と水素結合ネットワークを統合した。その結果得られた材料は、機能統合型の結晶構造により、関連するシステムの中で最高レベルの光化学的 CO₂還元活性（CO生成速度： $1.8 \times 10^6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、選択性 > 99%）を示した。すなわち、本研究は、高効率な CO₂還元を実現する高活性な分子系不均一系触媒を設計するための汎用的な戦略を提供するものである。

背景および目的

現在我々人類が直面するエネルギー・環境問題を背景に、クリーンなエネルギー生産のための技術開発に対する要請が高まっている。このような技術として、天然の光合成を概念的に模倣し、水素に代表される化学エネルギーをクリーンに創出することのできる「人工光合成」が非常に有望であると目され、近年盛んに研究が行われている。人工光合成反応は、酸化・還元の2つの半反応から構成され、これらの半反応はいずれも小分子の酸化還元を伴う変換反応（以下では単に小分子変換と呼称する）である。そして、この小分子変換反応は自発的には進行しないため、反応を促進する触媒の開発が不可欠である。以上の背景のもと、本研究では金属錯体を用いた高性能な小分子変換触媒の開発研究を行った。特に、金属錯体触媒の集積化を利用した新たな触媒材料の開発を目標とした。

方法

光合成反応に代表される酵素反応においては、反応活性中心の近傍に存在する基質認識場が反応の進行に重要な役割を果たしている。我々は、これまでに活性中心として機能する触媒部位と分子間相互作用部位として機能する分子コネクタ部位とを連結した分子性触媒モジュールの自己集合により構築され、基質認識場となる高規則性の細孔を有する分子集積材料、フレームワーク触媒を新規に発案・開発し、その触媒能について研究を行ってきた（図1）^[1-5]。

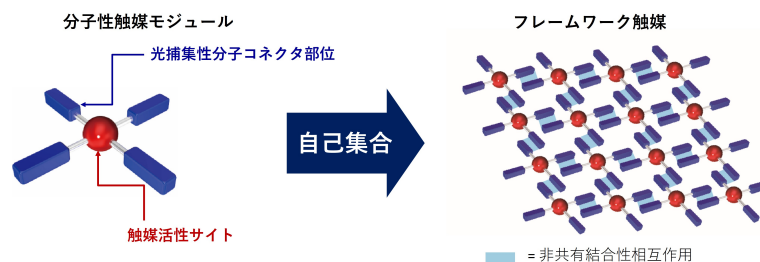


図 1. 分子性触媒モジュールの自己集積によるフレームワーク触媒の開発

本研究では、我々が独自に開発してきたフレームワーク触媒を用いて、光二酸化炭素還元反応を高効率で促進する触媒材料を開発した。そのために、光二酸化炭素還元反応（以下では光 CO_2 還元と呼称する）の進行に必要な 3 つの要素に注目した触媒設計を行った。 CO_2 還元は、①化学変換、②二酸化炭素の捕集、③プロトンの移動がそれぞれ重要な素過程に含まれる。したがって、これらの素過程を加速可能な材料の開発が求められる。そこで、我々は図 2 に示す分子（ $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ ）を分子性触媒モジュールとして用いることとした。

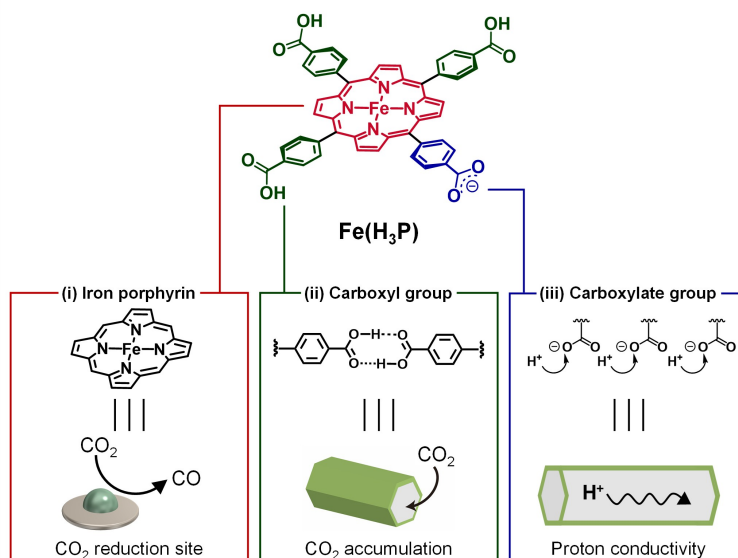


図 2. $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ の構造と特徴

$\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ は、化学変換を担う触媒活性中心として鉄ポルフィリンを、多孔性構造の構築に寄与するサイトとしてカルボキシル基を、プロトン伝導サイトとしてカルボキレート基を有する。よって、 $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ を自己集積化することによって、化学変換サイト・二酸化炭素の集積サイト、プロトン伝導サイトを統合した材料が構築できると考えられる。

結果および考察

$\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ の結晶は以下のようにして得た。まず、5,10,15,20-テトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィリナト鉄(III)クロリド $\text{Fe}(\text{H}_4\text{P})$ を、文献法に従って合成した。その後、 $\text{Fe}(\text{H}_4\text{P})$ を塩基性条件下（メタノール中 KOH 、 pH 3～5 に酸性化）で 50°C で一晩加熱することで、 $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ の自己組織化結晶構造 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ を得た。 $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ の分子構造を図 3a に示す。

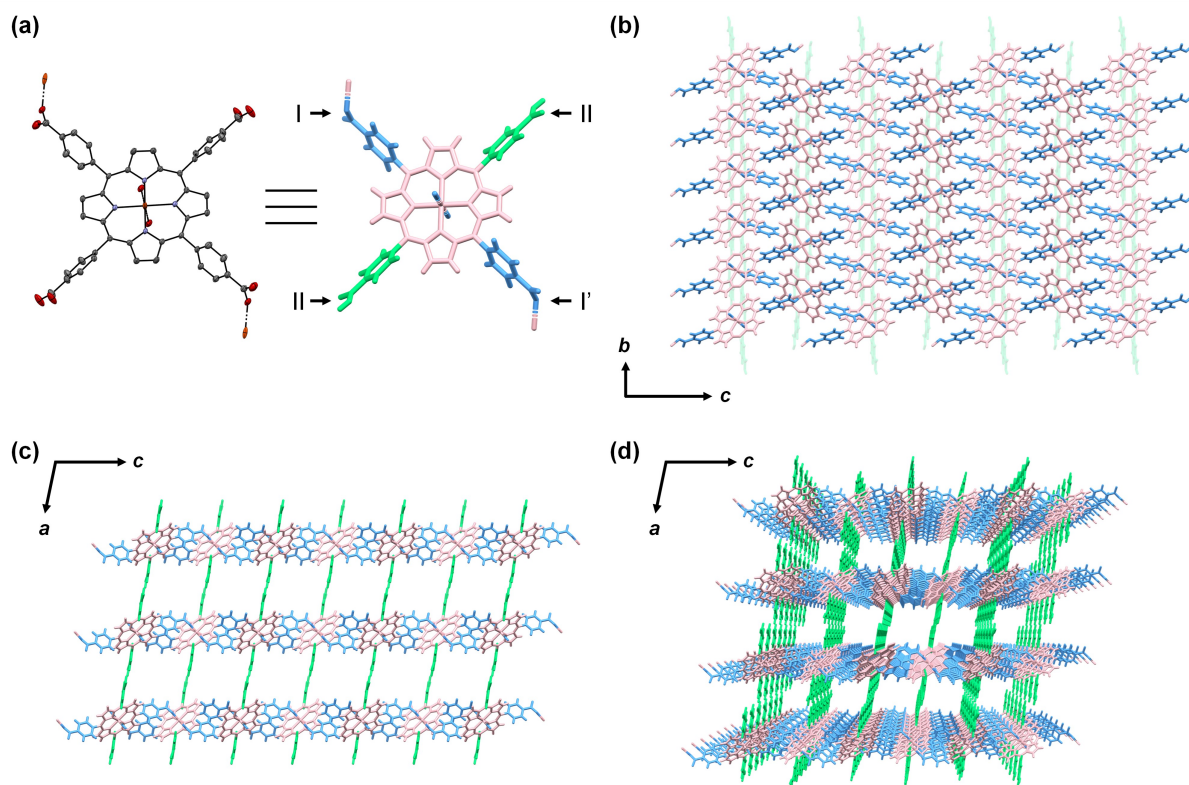


図 3. $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ の結晶構造

この構造には、2つの位置（図 3a 中の I および I'）に disorder した 1つのカルボキシレート基が含まれている。残りの置換基（図 3a 中の II）は、分子全体の電荷中性条件に基づいてカルボキシ基と割り当てられ、 $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ が 1つのカルボキシレート基と 3つのカルボキシ基を有することが確認された。

$\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ のパッキング構造を図 3b～3d に示す。 $\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})$ 中の各カルボキシレート基の一方の酸素原子は、隣接する鉄ポルフィリンユニットの鉄中心に単座配位しており、これによって二次元層構造が形成されていた（図 3b）。さらに、この二次元層が水素結合相互作用によって集合し（図 3c）、最終的に多孔性フレームワーク構造 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ を形成していることが判明した（図 3d）。構成原子のファンデルワールス半径に基づく細孔サイズは $7.93 \text{ \AA} \times 6.95 \text{ \AA}$ と見積もられた。更に、ガス吸着解析により、この多孔性材料が細孔内に CO_2 を蓄積できることが明らかとなった。この構造の特筆すべき点として、単座配位したカルボキシレート基は一直線状に配列し、細孔内部に向いていた。これにより、プロトン伝導サイトとして機能する可能性が示唆された。したがって、 CO_2 還元に必要な 3つの重要要素を備えた独自の多孔性結晶材料が得られた。

そこで次に得られた材料を用いて、可視光照射下（ $400 \leq \lambda \leq 750 \text{ nm}$ ）における $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ の CO_2 還元触媒活性を調査した。光触媒反応の前に、 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ を真空下 40°C で加熱し、フレームワーク内に含まれる結晶水を除去した。光触媒反応は、 CO_2 飽和アセトニトリル溶液中で実施した。ここで、 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ を不均一系触媒、1,3-ジメチル-2-フェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ[d]イミダゾール（BIH, 0.2 M ）を犠牲電子供与体、tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$, $20 \text{ }\mu\text{M}$) を光増感剤、そしてトリフルオロエタノール（TFE, 0.2 M ）をプロトン源として用いた。3時間の光照射後、生成した気体生成物をガスクロマトグラフィーによって定量した結果、CO の生成（選択性 $> 99\%$ 、 5600 mmol g^{-1} 、 $89.5 \text{ }\mu\text{mol}$ ）が確認された。また、CO に対する選択性は非常に高く（ $> 99\%$ ）、これはこれまで報告されている鉄ポルフィリン系と一致する結果であった。

$[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ の触媒性能を、他の多孔性結晶性固体を用いた光化学的 CO_2 還元系と比較した。 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ の平均 CO 生成速度は $1.8 \times 10^6 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ （選択性 $> 99\%$ ）であり、これまでに報告されている関連システムの中

で最高値を示した。この性能は、ZIF-67 ($7.5 \times 10^5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、選択性 74%)、Co-MOL@GO ($3.5 \times 10^5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、選択性 94%)、Ru@Cu-HHTP ($1.3 \times 10^5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 、選択性 93%) を上回るものである。

さらに、 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ の TON (触媒回転数) は関連システムの中で最も高く、活性点が効率的に利用されていることを示している。また、触媒性能は量子収率の観点からも評価された。 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ の見かけの量子収率および外部量子効率、それぞれ 2.97% および 5.95% であり、関連システムの中でも高い水準に位置していた。

結論

結論として、本研究では、CO₂ 変換、CO₂ 蓄積、およびプロトン輸送を単一のフレームワーク内に結晶学的に統合することで、分子ベース不均一系触媒の設計指針を実証した。我々は、鉄ポルフィリン錯体を基盤とするフレームワーク触媒 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ を開発し、これが光化学条件下で高い CO₂ 還元活性を示すことを明らかにした。

この高性能は、以下の特徴を有する独自の結晶構造に由来する。

- (i) 鉄ポルフィリン錯体を基盤とした触媒中心、
- (ii) CO₂ を蓄積するための結晶性多孔質構造、
- (iii) プロトン伝導性を向上させるチャンネル内部のカルボキシレート基。

これらの特性の相乗効果により、 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{P})]_{\text{cryst}}$ は CO₂ から CO への変換において、平均生成速度 $1.8 \times 10^6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (選択性 > 99%) を達成し、関連システムの中で最高の性能を示した。本研究は、高性能な分子系不均一系触媒を設計するための新たな道筋を提供するものである。

(完)

発表論文

- 1) Wenqing Huang, Maho Imai, Kento Kosugi, Mio Kondo
“Integrating Light-Harvesting, Electron-Accumulating, and Proton-Supply Functions Into a Single Catalyst for Efficient CO₂ Reduction”
ChemCatChem, **2026**, e70684.
- 2) Akira Yoneda, Jumpei Ueda, Kento Kosugi, Tetsuya Kambe, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka*
“Synthesis and photophysical properties of an Ir(III)-porphyrin-based supramolecular framework”
Chem. Lett., **2026**, 55, 1, 242.
- 3) Maho Imai, Shigeyuki Masaoka, Mio Kondo
“Function Provision to Fe-Porphyrin Complexes for CO₂ Reduction”
JACS Au, **2025**, 5, 3716-3737.
- 4) Phurinat Lorwongkamol, Taito Watanabe, Masaki Kitada, Yuta Uetake, Yutaka Saga, Tetsuya Kambe, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka
“fac-Re(2,2'-bipyridine)(CO)₃Cl Catalyzes Visible-Light-Driven Functionalization of an Organic Substrate with CO₂”
JACS Au, **2025**, 5, 4170-4177.
- 5) Akira Yoneda, Marc Alec Dominic Ong Yau, Kento Kosugi, Tetsuya Kambe, Mio Kondo, Shigeyuki Masaoka
“Mn-porphyrin-based supramolecular framework catalyst for Mukaiyama-type epoxidation”
Coordination Chemistry Research, **2025**, 2, 100017.
- 6) Yuto Maeji, Toshimichi Kobayashi, Kento Kosugi, Yutaka Saga, Masanari Hirahara, Mio Kondo, Tetsuya Kambe, Shigeyuki Masaoka

“A Cathodic Hydrogen Atom Transfer Strategy for Electrochemical Carboxylation of Dibenzyl C(sp³)-H Bonds With CO₂ “
ChemElectroChem, **2026**, *13*, e202600014.

引用文献

- 1) Chinapang, P.; Okamura, M.; Itoh, T.; Kondo, M.; Masaoka, S., *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 1174.
- 2) Tasaki, M.; Okabe, Y.; Iwami, H.; Akatsuka, C.; Kosugi, K.; Negita, K.; Kusaka, S.; Matsuda, R.; Kondo, M.; Masaoka, S., *Small*, **2021**, 2006150.
- 3) Chinapang, P.; Iwami, H.; Enomoto, T.; Akai, T.; Kondo, M.; Masaoka, S., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 12634.
- 4) Yoneda, A.; Watanebe, T.; Kosugi, K.; Takahara, T.; Kusaka, S.; Matsuda, R.; Saga, Y.; Kambe, T.; Kondo, M.; Masaoka, S., *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 13939.
- 5) Kosugi, K.; Akatsuka, C.; Iwami, H.; Kondo, M.; Masaoka, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 10451.