



● 分子触媒で水素発生反応の高効率化を追求する

公募C班 片岡 祐介

本新学術領域研究の目的である本質的な異分野融合や実験(化学と生物)と理論研究の協奏による「高効率な革新的光-物質変換系の開発」の為には、水分解反応(水素・酸素発生)や二酸化炭素還元反応などの各種素反応において、(助触媒として)高頻度に機能する分子触媒(金属錯体)の開発が重要であると考えられる。数多くの実験化学者の注力により、上記の反応に適した分子触媒の構造や電子状態が概ね明らかになり、理論化学者や分光科学者の協力もあって反応機構も詳細に検討できるまでに至っている。これらの反応機構に関する知見は、天然の光合成・物質変換反応の機構を考察する上でも重要な役割を成していると思える。

本領域で私が推進しているプロトン還元反応(水素発生)の研究分野では、分子触媒の性能評価に電気化学測定(暗反応)が利用されており、「水素発生過電圧(η)が低く、水素発生頻度(TOF)とファラデー変換効率が低い」優れた分子触媒の開発が求められている。これまでに鉄・コバルト・ニッケルなどの3d金属錯体、金属ポルフィリン、PCET活性なノンイノセント配位子をもつ金属錯体などが比較的到低過電圧で水素発生が可能である事が報告されている。これらの分子触媒は、TOFが5000~20000 s⁻¹程度の例もあり、見かけの反応効率は天然の酵素であるFeFeヒドロゲナーゼ($\eta \approx 0$ mV, TOF = 6000~9000 s⁻¹)^[1]と同程度の値を取る為、しばしば「ヒドロゲナーゼに匹敵する触媒活性」と主張されていることもある。しかし、タンパク質内で反応を進行させているヒドロゲナーゼと、電気化学セル内で(反応に適した条件下で)電極反応を行っている分子触媒とでは、そもそもの土俵が異なり、比較の対象として適しているとは言いがたいのではないだろうかと感じる。つまり、ヒドロゲナーゼの見かけの触媒効率を圧倒的に超える事が出来なければ、天然に追いついたとは到底言えないと思うし、光・反応に対する分子触媒の構造安定性なども考え出すと、分子触媒は未だに発展段階の中腹くらいなのかもと感ずることもある。

上記の様な水素発生頻度で反応が進行する分子触媒は、既に多くの報告例が存在するが、TOFが1.0 × 10⁵ s⁻¹を超える高頻度な水素発生を行う分子触媒の報告例は未だに限られている。高頻度な電気化学的水素発生を行う分子触媒の代表例として知られてい

るDuBois型ニッケル触媒は、PCET活性な配位子を使用して溶液中のプロトンを効果的に捕捉・濃縮を行う事で、TOF: 1.0 × 10⁵ s⁻¹, $\eta = 625$ mVでの水素発生を達成している。^[2] 近年、この分子触媒を酸化半導体や炭素材料の表面上に固定化させたハイブリッド触媒系による水素発生反応も報告され始めている。さらに高頻度な分子触媒として、G.F. Moore教授の二核銅ポルフィリン錯体があるが、同触媒は、TOF: 2.0 × 10⁶ s⁻¹の極めて高効率な電気化学的水素発生を行う一方で、水素発生過電圧が1080 mVも必要となっている。分子触媒における水素発生反応においては、TOFと η の間にトレードオフの様な関係性があることは言うまでもない。しかし、光反応への応用を考えた場合、「可視光増感剤」で還元できる程度の電圧で、TOF: 1.0 × 10⁶ s⁻¹以上の水素発生を行う分子触媒が開発できるかが今後の課題であろうと思う。

これまでに私達のグループでは、水素発生触媒として機能するパドルホイール型構造のロジウム二核錯体や四核錯体を開発してきた。同錯体は、単核ロジウム錯体に比べ水素発生効率は高く、反応に対する耐久性も優れている。^[4] また、DFT計算と電気化学測定から反応機構(ECEC機構で水素発生が生じる)も詳細に解明することに成功している。^[5] 同ロジウム錯体は、水素発生過電圧が大きい事が欠点であったが、この新学術領域研究での研究を通じて、低過電圧かつTOF: 1.0 × 10⁶ s⁻¹以上の水素発生を行うロジウム錯体を数例見いだすことができた。また、共同研究者の協力もあって電極上に固定化できそうなロジウム錯体も数例完成しつつある。これらのロジウム錯体が1日でも早く日の目を見ることができるよう切に願って日々の研究を行なっている。

- 1). M. Frey, *ChemBioChem*, 2002, **3**, 153-160.
- 2). M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Science*, 2011, **333**, 863-866.
- 3). D. Khusnutdinova, B. L. Wadsworth, M. Flores, A. M. Beiler, E. A. R. Cruz, Y. Zenkov, G. F. Moore, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 9888-9898.
- 4). Y. Kataoka, N. Yano, M. Handa, T. Kawamoto, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 7302-7312.
- 5). Y. Kataoka, N. Yano, Y. Kohara, T. Tsuji, S. Inoue, T. Kawamoto, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 6218-6226.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第4巻・第7号(通算第43号)令和3年7月1日発行
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)
<http://photoenergy-conv.net/>