

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
一般研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2025年 7月 31日

氏名 近藤 美欧

所属 東京科学大学 理学院化学系

職位 教授

1. 申請研究の題目

高効率光-化学エネルギー変換に向けた π 集積型活性化結晶性ホストの創出

2. 研究の目的

産業革命に端を発する社会活動の発展の代償として、我々人類は現在、エネルギー枯渇・環境破壊といった地球規模で解決すべき重大な諸問題に直面している。これらの問題を解決するための一つの方策として、太陽光や風力に代表される地球上に無尽蔵に存在する再生可能エネルギーの利用が考えられる。但し、再生可能エネルギーは輸送・貯蔵性に乏しい為、その有効活用にあたっては、再生可能エネルギー源を貯蔵・輸送が可能な化学エネルギー源へと変換することが要請される。

このようなエネルギー変換を可能にする技術として、近年、植物で行われている天然の光合成反応を模倣し、太陽光エネルギーを有用な化学エネルギー源(水素・メタノール・アンモニア等)へと変換する人工光合成技術が大きな期待を集め、人工光合成反応を促進する触媒材料の開発が世界中で盛んに研究が行われている。しかしながら、高効率な光-化学エネルギー変換触媒システムを構築することは最先端の科学技術をもってしても極めて困難である。そこで本研究では、高効率な光-化学エネルギー変換システムの構築を可能にする新規触媒材料の創製を目指すこととした。

3. 研究の内容

本研究では、水中での二酸化炭素 (CO_2) 還元を効率よく進行させる触媒材料の開発を目指した。水中 CO_2 還元反応は、環境負荷の少ない水をプロトン源とした化学エネルギー生産を可能にする点で魅力的な反応である。加えて、酸化側の半反応である水の酸化反応と組み合わせることで自立的な化学エネルギー生産系の構築へと繋がるのが期待される。しかしながら、水中では、副反応である水の還元反応がより進行しやすいため、水中での選択的な CO_2 還元は困難であるとされる。そこで我々は、水中での選択的な CO_2 還元を達成するためには2つの鍵が存在すると思った。まず1つ目は触媒材料が隣接した活性点を有することである。隣接活性点により、 CO_2 の選択的捕捉が達成できると洞察した。もう一つの鍵は活性点近傍に疎水性のチャンネルを構築することである。疎水性チャンネルの存在により、水中においても CO_2 が活性点近傍に高濃度に濃縮されることが予想される。すなわち、これら2つの要素を触媒材料中に導入できれば、高効率・高選択的な触媒反応へと繋がると考えられる。そこで本研究では、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」を有する新規触媒材料の構築を目指した。

この目的を達成するために、図 1a に示す鉄ポルフィリン錯体 (**Fe-BPPy**) を新規に設計・合成した。**Fe-BPPy** は、対称性が高い活性中心の周りに、分子間相互作用サイトとなるピレニル基を有している。従って、**Fe-BPPy** を分子性触媒モジュールとして自己集積化させることで、非共有結合性相互作用によって安定化されたフレームワーク触媒が構築され (図 1b)、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の統合が達成されると期待した。

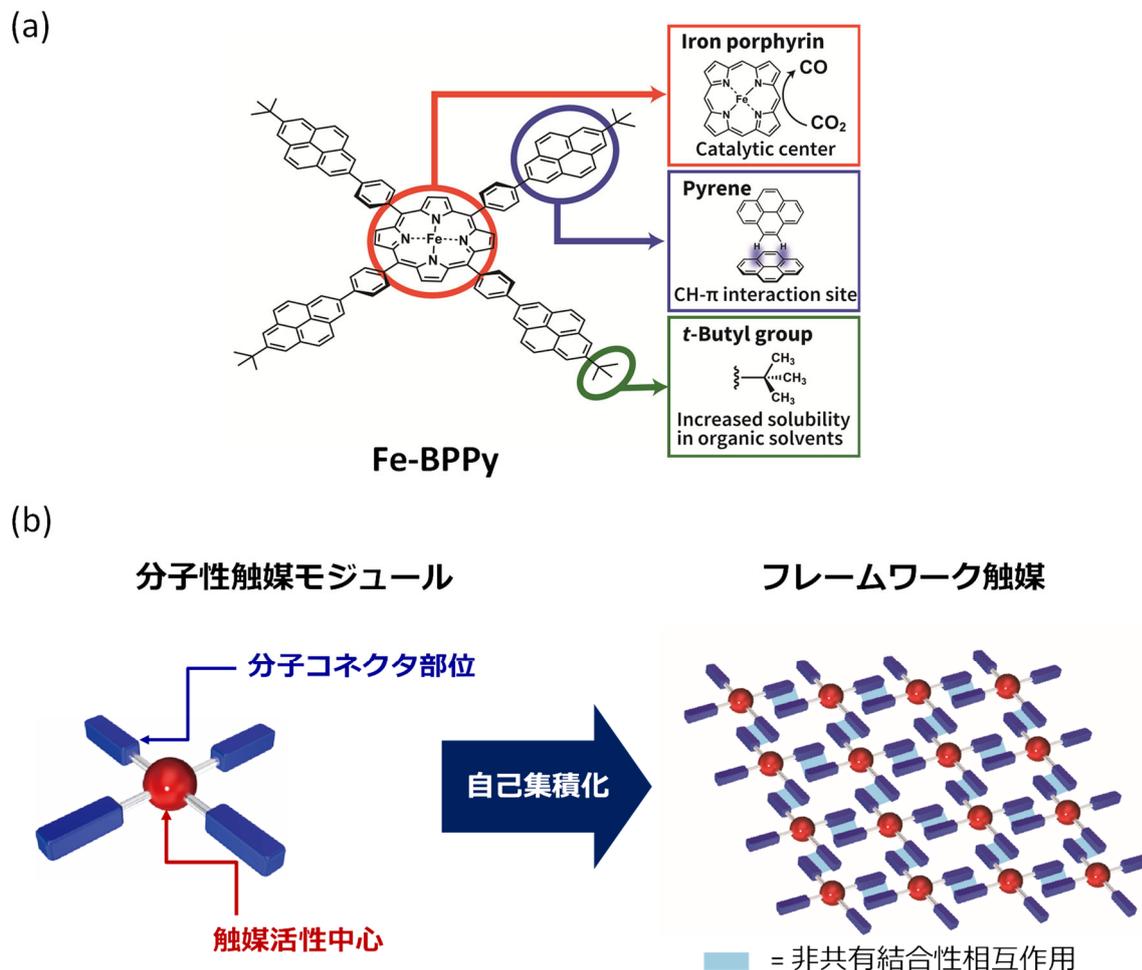


図 1 (a) **Fe-BPPy** の構造と特長、(b) 分子性触媒モジュールの自己集積化によるフレームワーク触媒の創出

実際に、**Fe-BPPy** を再結晶によって自己集積化させたところ、ピレニル基間の head-to-head CH- π 相互作用によって、1次元カラム構造が形成され、1次元カラム内で活性中心同士が近接した距離 ($\sim 6 \text{ \AA}$) に存在していた (図 2b)。更に1次元カラム構造同士がピレニル基間の head-to-tail CH- π 相互作用によって集積する (図 2c) ことで、疎水性のピレニル基で囲まれた細孔を有する構造体 (**[Fe-BPPy]_{cryst}**) が構築されることが判明した (図 2d)。また、対照化合物として、ピレニル基を持たないポルフィリン錯体 (**Fe-TPP**) を自己集積化させたところ、隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が構築されることが明らかになった。そこで次に、定電位電解実験を行い、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査した。 $-1.45 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ で1時間、定電位電解を行ったところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** はファラデー効率 67.5% で二酸化炭素の還元生成物である一酸化炭素 (CO) を生成することが明らかになった。この時の触媒回転数 (Turnover number (TON)) は 14.5 であり、CO 生成の選択性は 89% に達した。一方、**[Fe-TPP]_{cryst}** における CO 生成のファラデー効率は 40.9%、TON は 5.0、CO 生成の選択性は 79% となり、**[Fe-BPPy]_{cryst}** と比較して触媒の性能が低下した。したがって、隣接活性点と

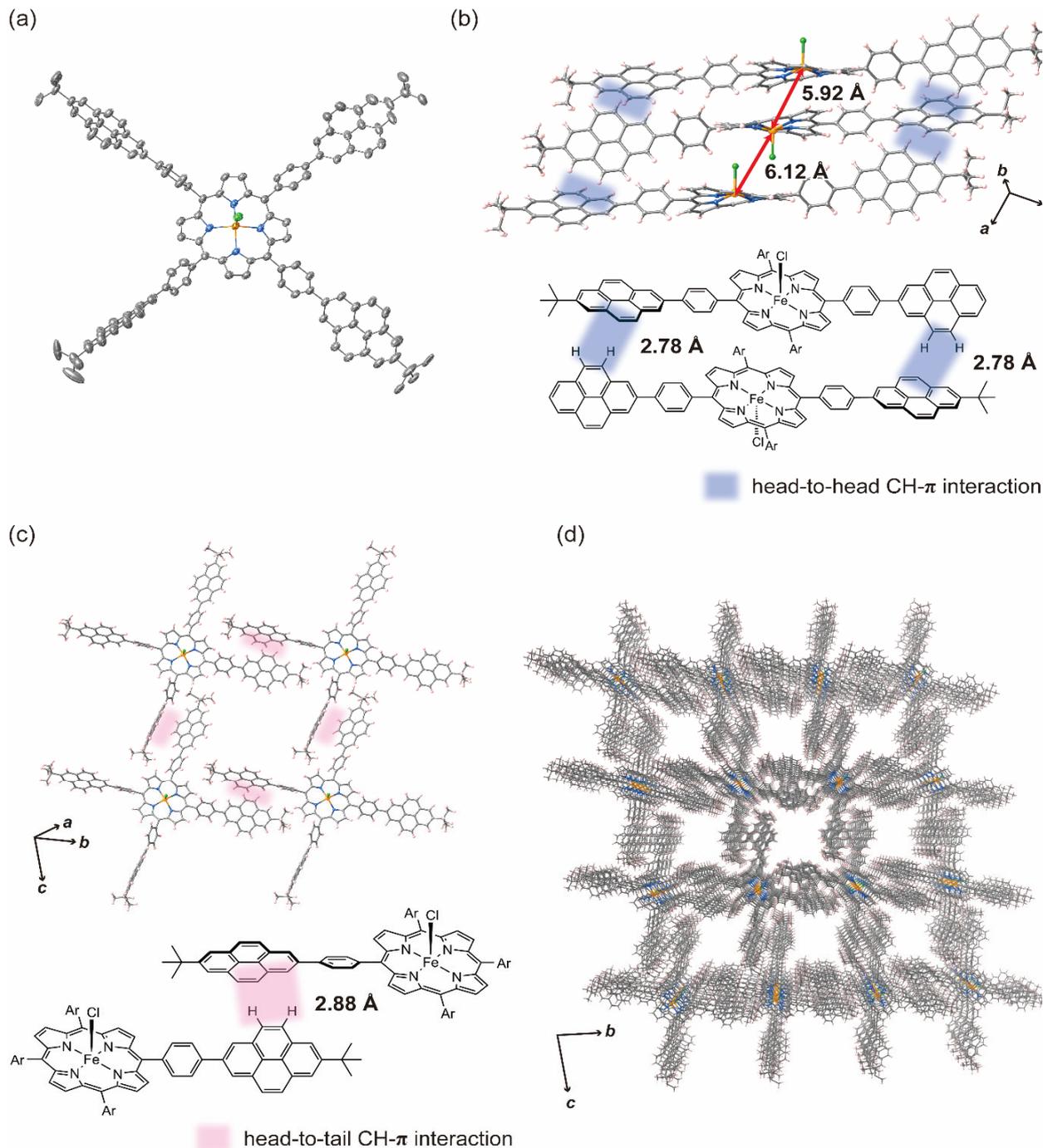


図2 (a) **Fe-BPPy** の ORTEP 図、(b) **[Fe-BPPy]_{cryst}** 中に存在する一次元カラムの構造と隣接活性点、(c) 一次元カラム間の相互作用、(d) **[Fe-BPPy]_{cryst}** 中に存在する基質濃縮サイトの構造

基質濃縮サイトを触媒材料中に導入することが性能の向上に繋がることが示唆された。また、我々は隣接活性点と反応場の効果について検証する実験も行った。まず、**[Fe-BPPy]_{cryst}** の CO₂ 吸着能についてガス吸着測定を行って評価した。その結果、**[Fe-BPPy]_{cryst}** の構造に含まれる細孔中に CO₂ が吸着することが判明した。また、反応の速度論的同位体効果を調べる目的で D₂O 中で触媒反応を行ったところ、D₂O 中で反応速度が著しく低下した。この結果は、**[Fe-BPPy]_{cryst}** においては活性中心への CO₂ の捕捉が効率的に進行するために後続反応であるプロトン移動反応が律速段階となることを示しており、隣接活性点による効率的な CO₂ の捕捉を支持するものである。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された⁵⁾。

更に、最近では[Fe-BPPy]_{cryst}を用いた光化学的なCO₂還元反応にも取り組んだ。[Fe-BPPy]_{cryst}においては、CO₂の還元によるCOの生成反応が促進できた。このとき、反応の生成物選択性はほぼ100%だった(図3)。さらにこの材料は、96時間という長い反応時間においてもとても安定で、反応後も構造が壊れなかった。この特性を活かして、[Fe-BPPy]_{cryst}は繰り返して使うこともでき、これは一般的に用いられる均一系の(溶媒に溶かして使う)金属錯体触媒とは大きく異なる特長だった。

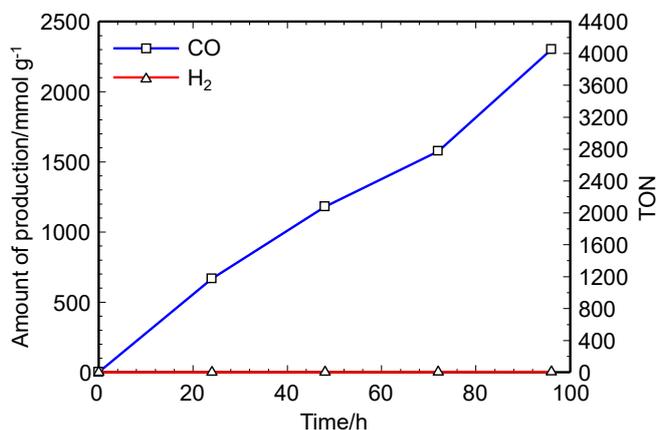


図3 [Fe-BPPy]_{cryst}の光化学的CO₂還元触媒能

面白いことに、Fe-BPPyを自己集積化させずに溶かした状態で触媒反応に使った場合には、触媒反応の反応速度と選択性が大きく低下し、細孔を持った構造の重要性を示すことができた。最後に、この[Fe-BPPy]_{cryst}の反応速度(29100 μmol g⁻¹ h⁻¹)を既存の関連する触媒の最高値(59 μmol g⁻¹ h⁻¹)と比較すると100倍以上活性が向上していることが明らかになった⁶⁾。これらの結果から私たちは、金属錯体の集積によって得られる細孔を持った構造体、「フレームワーク触媒」の構築が、高性能な小分子変換触媒材料を得るにあたって有用な戦略であることを示すことができた。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

天然の光合成反応系では、触媒反応を担う多核活性中心のみならず、その周囲に存在する電荷伝達サイトや反応場が重要な役割を果たし、化学エネルギー生産反応が穏和な条件下、高効率で進行する。我々は、このような天然の光合成反応系に学びながらも、天然系の構造を単純に模倣するのではなく、活性点近傍の構造を自在に制御可能な触媒の構築が重要な戦略になると考えた。実際に、この戦略に基づき触媒活性点近傍の環境を積極的に制御することで、非常に高い性能を示す触媒材料が構築できることが見出された。今後は、より高度な機能統合材料の開発を行い、光/電気/化学エネルギー変換が密接に連動した生体系に匹敵する高度な人工機能性システムの創製を目指し、研究を行っていきたい。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

本研究では、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、反応場となる高規則性の細孔(反応場)を有する材料、「フレームワーク触媒」を提案し、高性能な触媒材料を得ることができた。本材料は、触媒分子の自在配列により反応場を構築することが、小分子変換反応に対する高性能な触媒を創出する新たな戦略になることを示すものであり、その学術的価値は高いと考えられる。

5-2. 社会的価値

CO₂の排出量増加に伴う地球温暖化、化石燃料の大量消費によるエネルギー枯渇・環境破壊は人類が地球規模で解決すべき喫緊の課題である。また、代替エネルギーとして期待されていた核エネルギーはその安全性が十分でないことが極めて深刻な問題となっている。そのため、化学エネルギーをクリーンなプロセスで生産可能な技術の開発に対する要請は高まる一方である。本研究は、CO₂還元を光化学的に駆動可能な高活性な触媒材料の創出を達成しており、カーボンニュートラルの実現に向けた一歩となると期待できる。

6. 研究成果

・「研究論文(原著)」

1. Takumi Matsuzaki, Kento Kosugi, Hikaru Iwami, Tetsuya Kambe, Yoshihisa Harada, Daisuke Asakura, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Yutaka Saga, Mio Kondo*, Shigeyuki Masaoka*
“Iron-complex-based catalytic system for high-performance water oxidation in aqueous media”
Nat. Commun., **2025**, *16*, 2145.
2. Akira Yoneda, Taito Watanebe, Kento Kosugi, Teppei Takahara, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Yutaka Saga, Tetsuya Kambe, Mio Kondo*, Shigeyuki Masaoka*
“Development of a Ru–porphyrin-based supramolecular framework catalyst for styrene epoxidation”
Chem. Commun., **2024**, *60*, 13939–13942.
3. Maho Imai, Kento Kosugi, Yutaka Saga, Mio Kondo*, and Shigeyuki Masaoka*
“Introducing proton/electron mediators enhances the catalytic ability of an iron porphyrin complex for photochemical CO₂ reduction”
Chem. Commun., **2023**, *59*, 10741–10744. (Selected as an Inside Front Cover Picture)
4. ○Kento Kosugi, Chiraru Akatsuka, Hikaru Iwami, Mio Kondo*, and Shigeyuki Masaoka*
“Iron-Complex-Based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-Light-Driven CO₂ Reduction”
J. Am. Chem. Soc., **2023**, *145*, 10451–10457. (Selected as a Back Cover Picture)
5. Masaki Kitada, Zi Lang Goo, Kento Kosugi, Yutaka Saga*, Nobuto Yoshinari, Mio Kondo*, and Shigeyuki Masaoka*
“Accumulation of Re-Complex-Based Catalytic Centers in Metal–Organic Cages for Photochemical CO₂ Reduction/Insertion”
Chem. Lett., **2023**, *52*, 512–515.
6. Takuya Akai, Yumi Iwamura, Mio Kondo, Yutaka Saga, and Shigeyuki Masaoka*
“Metal Ion Substitution in a Pentanuclear Scaffold Provides an Efficient Catalyst for a HCOOH/CO₂ Cycle”
Chem. Lett., **2023**, *52*, 211–214.
7. Misa Tomoda†, Mio Kondo†, Hitoshi Izu, and Shigeyuki Masaoka* († equal contribution)
“Brønsted Acid/Base Site Isolated in a Pentanuclear Scaffold”
Chem. Eur. J., **2023**, *29*, e202203253. (Selected as a Front Cover Picture and Cover Profile).

・「国際会議発表」

1. **Mio Kondo**
“Molecular Assembly for Small Molecule Conversions”
12th Singapore International Chemistry Conference (SICC-12) Symposium 15: Functional π - and Supramolecular Systems
Singapore, SINGAPORE, 10th, December 2024 (Invited).
2. **Mio Kondo**
“Development of Catalytic Systems for Small Molecule Conversions Inspired by Natural Photosynthesis”
8th UK-Japan Catalysis Meeting Green Catalysis Science for Sustainable Society
Kyoto, JAPAN, 26th, September 2024 (Invited).
3. **Mio Kondo**
“Development of Function-Integrated Catalytic Systems for Small Molecule Conversions”
RECONNECT Seminar
Aachen, GERMANY, 2nd, September 2024 (Invited).

4. **Mio Kondo**
“Development of Catalytic Systems for Small Molecule Conversions Inspired by Natural Photosynthesis”
17th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EuroBIC-17)
Münster, GERMANY, 26th, August 2024 (Keynote).
5. **Mio Kondo**
“Molecular Assembly for Small Molecule Conversions”
IPS-24 / ICARP2024, Small molecular activation for solar energy storage
Hiroshima, JAPAN, 31th, July 2024 (Invited).
6. **Mio Kondo**
“Development of Artificial Catalytic Systems Inspired by Natural Photosynthesis”
French-Japanese Symposium on BioInorganic Chemistry Symposium
Marseille, FRANCE, 24th, April 2024 (Keynote).
7. **Mio Kondo**
“Iron-Complex-Based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-Light-Driven CO₂ Reduction”
The 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC9)
Bangkok, THAILAND, 19th, February 2024 (Invited).
8. **Mio Kondo**
“Development of Artificial Catalytic Systems Inspired by Natural Photosynthesis”
The 3rd Sino-Japanese Symposium on Catalysis for Precision Synthesis
Xiamen, CHINA, 9th, December 2023 (Invited).
9. **Mio Kondo**
“Development of Function-Integrated Catalytic Systems for Photochemical CO₂ Reduction”
International Conference on Photochemistry 2023 (ICP2023)
Sapporo, Hokaido, JAPAN, 27th, July 2023.

以上