



錯体化学から不均一系光/電気触媒への挑戦

マックス・プランク固体研究所
遠藤 健一

私は博士課程まで錯体化学を研究していたが、ポスドクとしてはナノ粒子光触媒に関する研究を行い、更に現在はドイツで共有結合性有機構造体 (COF) 電気触媒の研究を行っている。本稿ではこれら異分野を移り歩いた私の経験談を語りたい。

大学入学当初、私は金属錯体の構造の多様性に心を惹かれた。しかし、配位結合は可逆性が高いため、自在に特定の構造の錯体を合成することは容易ではない。そこで、私は様々な戦略に基づく、錯体合成における精密な構造制御に取り組んだ。^[1] 更に、制御された錯体構造を活かした不斉触媒反応にも挑戦した。^[2] この研究を通して、錯体化学を様々な触媒反応へ活かしたいと思うようになった。

錯体化学やそれを利用した触媒化学の主流は溶液中・均一系である。一方で工業的な観点からは、回収再利用が容易な不均一系の方が有利である。しかし、均一系と比べて不均一系では一般に錯体構造の制御・分析が難しいという困難がある。そこで、私はこの課題に挑戦することにした。

まず、ナノ粒子光触媒に取り組んだ。半導体ナノ粒子は良好な光吸収を持ち、表面に助触媒として錯体を担持すると高活性な光触媒とすることができる。この場合錯体は固体表面に存在するので不均一系触媒であるが、ナノ粒子は溶液に分散させて扱えるので、半均一系ともいえる。実際、分散したナノ粒子表面では錯体化学で予測できる反応を起こせることを見出した。例えば、CdSe ナノ粒子と、白金錯体 cis -[PtCl₂(dmsO)₂] を混和すると、dmsO のトランス効果によって配位子交換が促進され、表面 Se に白金に配位した錯体が生成する。一方でトランス効果の弱い白金錯体

[PtCl₄]²⁻を用いるとこの反応は遅く、代わりに酸を触媒として Cd から Pt への金属交換反応を CdSe 内部で起こすことができる。これら構造制御された Pt/CdSe 複合体を比較することで、CdSe 外表面に白金が配位した構造が光触媒水素発生反応に良好な活性を示すことを見出した。^[3]

その後、完全な固体系である COF に取り組んだ。COF は有機高分子で、可逆な結合形成を利用して結晶性・多孔性を持たせたものであり、適切な金属錯体構造を導入することで様々な触媒活性中心が設計できる。例えば Co ポルフィリンを組み込んだ COF は電気化学的 CO₂還元触媒に高い活性を示す。

^[4] 私がこの COF を基にして研究を開始したとき、一つの問題に気がついた。COF の原料となる Co ポルフィリンが、アミノ基を有していたのだ。以前ポルフィリン錯体を扱っていた私は、アミノ基が Co に配位して不溶性の配位高分子を形成し、COF 形成を阻害することに気がついた。そこで、アミノ基をトリチル基で保護した Co ポルフィリン原料を新たに開発した。この新原料は良好な溶解性を示し、溶液反応によって COF を微粒子として生成できることを見出した。微粒子化した COF は電気化学的 CO₂還元の高い活性を示した。^[5]

このように、ナノ粒子および COF という不均一系触媒においても、金属イオンが触媒中心として用いられている限りは、錯体化学的な観点から金属イオン周りの構造を制御することが重要であることを示すことができた。現在は金属錯体の構造と COF の性質を組み合わせた新たな多孔性触媒材料の開発を目指した研究を行っている。

[1] H. Ube, K. Endo, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10384.

[2] K. Endo, et. al., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263

[3] K. Endo, et. al., *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4241.

[4] S. Lin, et. al., *Science* **2015**, *349*, 1208.

[5] K. Endo, et. al., *Adv. Mater.* **2024**, *36*, e2313197.