

2021 年度（令和 3 年度）研究助成中間報告書  
有機物の還元光変換を志向した分子光カソードの開発

東北大学 多元物質科学研究所 熊谷啓  
(現所属：東京大学 先端科学技術研究センター)

【背景と目的】

有機物の選択的・連続的な還元変換反応の開拓は、多様かつ有用な有機合成の実現に向けて重要な課題の一つである。ヒドリド (H) を供与する化合物は、高い求核性をもった還元試薬であり、その還元力と供与能によって反応の基質選択性が決まることから、多様な種類の物質が反応に利用される。ヒドリド試薬の反応性を有しながら再生と反応性の制御が可能な触媒系を開発できれば、簡便・大スケール化が容易な新しい有機合成系を創出できる可能性がある。

本研究では、多様な有機物変換反応への応用を企図し、電極上に固定化した金属錯体の光増感作用と触媒能を組み合わせることで活用することにより、ヒドリド錯体種を連続的に光再生させ触媒反応に利用する分子光カソードを開発する。

【2021 年度までの実施内容と結果】

本年度は①分子光カソードの基板となる支持半導体材料の開発と②金属錯体のポリマー化とそれに対するヒドリド候補触媒修飾の 2 点を主に検討した。

分子光カソードの光触媒部位となる金属錯体分子に電子を受け渡す役目を有する支持半導体材料の開発は非常に重要である。これまでに開発した  $\text{CuGaO}_2$  粒子は比較的良好な特性を有するものの、合成上の制約から数ミクロンの粗大な粒子となってしまうために電気伝導や安定性に課題があった。これに対し、ボールミル処理を施すことでその物性を保ったまま粒形を数十～数百ナノメートルまで微細化する手法を検討した。合成したボールミル処理後の粒子は、SEM 観察より結晶癖が観察され、高い結晶性を維持していることが確認された。また放射光施設での XAFS 分析より化学状態を維持していることも示された。この粒子を用いて調製した分子光カソードは半透明でありながら従来電極よりも高い電流を示した。

金属錯体のポリマー化について、知見を有していたビニルポリマーを用いて電極上に修飾し、ヒドリド候補触媒である Rh 錯体を付加する手法を試みた。これにより、Rh 触媒部の導入に成功し、可視光の照射下、水中において水素の生成が確認されたことから、分子光カソードが光を吸収したのちに電子を触媒部に受け渡し、触媒的に水のプロトンから水素を生成していることが示された。

次年度はこれら知見を発展させ、有機物変換可能な光カソードの開発を目指す。