

# Photochemical and Electrochemical Water Oxidation Catalyzed by Various Cobalt Porphyrin Derivatives

中藺, 孝志

<https://hdl.handle.net/2324/1806815>

---

出版情報：九州大学, 2016, 博士（理学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏名	中菌 孝志		
論文名	Photochemical and Electrochemical Water Oxidation Catalyzed by Various Cobalt Porphyrin Derivatives (種々のコバルトポルフィリン誘導体による光化学的及び電気化学的酸素発生触媒反応に関する研究)		
論文調査委員	主査	九州大学	教授 酒井 健
	副査	九州大学	教授 横山 拓史
	副査	九州大学	教授 大場 正昭

### 論文審査の結果の要旨

近年、化石燃料燃焼による温室効果ガスの排出に基づく環境問題が深刻化しており、その代替エネルギーに関する研究開発に大きな注目が寄せられている。特に、人工光合成は、太陽光エネルギーを貯蔵可能な水素ガスやCO<sub>2</sub>還元生成物などの化学エネルギーに変換する技術として近年多大なる関心が寄せられている。天然の光合成では、地上に豊富に存在する水を効率良く酸化し、電子及びプロトンを取り出し、還元生成物の生成に利用している。天然の酸素発生系には酸素発生錯体(OEC, Oxygen evolving complex)にあるマンガククラスター触媒が酸素発生を高効率に促進する触媒として作用している。人工光合成を達成する上でも、水からの酸素生成を効率良く促進する触媒の開発が必須となる。本論文には、本研究者(中菌孝志氏)が世界に先駆けて発見した新規酸素発生触媒としてのコバルトポルフィリン錯体に関する研究成果がまとめられている。本研究者は、従来の研究で見落とされていたコバルトポルフィリン錯体の触媒作用に着眼し、その活性制御要因ならびに耐久性制御に関する研究を多角的に展開してきた。本研究者は、触媒反応中の酸素発生触媒の分解過程について初めて明らかにすると同時に、分解過程の立体制御によって触媒活性の飛躍的向上が達成できることを明らかにした。最終的には、コバルトポルフィリン酸素発生触媒に関する新しい学理の構築に成功している。その内訳及び審査結果について以下に述べる。

第一章では、コバルトのテトラフェニルポルフィリン錯体をスルホ基で修飾した水溶性酸素発生触媒(**CoTPPS**)、カルボキシル基で修飾した**CoTCPP**、並びにコバルトポルフィリンをN-メチルピリジニウムで修飾した**CoTMPyP**の酸素発生触媒作用について明らかにした。触媒活性の評価には、光増感剤のトリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>)と犠牲酸化剤の過硫酸イオン(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)からなる光酸素発生反応系を用いた。**CoTPPS**に対して、触媒回転頻度(TOF=0.17 s<sup>-1</sup>)、及び触媒回転数(TON=123)を決定することに成功し、その高い触媒活性について明らかにした。動的光散乱法を用いることにより、これら触媒種が光反応中に酸化コバルト(CoO<sub>x</sub>)などの不均一系活性種を生じていないことも確認している。さらに同氏は、光触媒反応溶液から分子性触媒由来の劣化生成物の単離と同定を試み、ポルフィリン環のメソ位が開環した種々のコバルト錯体種が生成することを突き止めている。また、これらは一重項酸素(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)による攻撃を受けて生成した開環生成物であると帰属した。一重項酸素は高い反応性を有しており、光酸素発生反応中において共存する光増感剤の三重項励起状態から、触媒的に発生した酸素分子へのエネルギー移動消光過程によって生成し得るという仮説を立てるに至った。

第二章及び三章では、第一章で立てた触媒劣化要因に関する作業仮説を基にし、光酸素発生触媒の高耐久化を可能とする反応制御法に関する学理の探求を行った。一重項酸素の攻撃に対する耐久性を高めることが重要であるという仮説のもと、一重項酸素による攻撃を立体的に阻害することを想定し、テトラポルフィリンのアリール基の2,6位にフッ素原子、及びより嵩高い塩素原子を導入したオクタフルオロテトラフェニルポルフィリン (**CoFP**)、及びオクタクロロテトラフェニルポルフィリン (**CoCIP**) を合成し、さらにそれぞれに水溶性残基としてスルホ基を導入した二種の水溶性コバルトポルフィリン (**CoFPS** 及び **CoCIPS**) を合成し、酸素発生触媒機能、ならびに耐久性について多角的に研究を展開している。光反応系中に一重項酸素が発生することを確認するために、9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) を化学プローブとして共存させ、DPA と一重項酸素の反応生成物を紫外可視吸収スペクトルで観測している。その結果、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の三重項励起種と触媒的に生成する三重項酸素 ( $^3\text{O}_2$ ) の一部が光反応中に遭遇し、エネルギー移動消光によって一重項酸素が生成することを明らかにした。さらに、一重項酸素の攻撃に対する耐久性についての置換基効果を調査することにより、2,6位の置換基の立体障害が大きいほど一重項酸素による攻撃を強く阻害できることを明らかにした。すなわち、最も嵩高い塩素を持つ **CoCIPS** が最も高い耐久性を示すことが明らかにした。さらに興味深いことに、これらハロゲンをもたない低耐久性の **CoTPPS** に比べ、**CoFPS** 及び **CoCIPS** の触媒活性は劇的に向上し、**CoFPS** において  $\text{TOF} = 1.1 \text{ s}^{-1}$ 、 $\text{TON} = 570$  という高い値が検出され、**CoCIPS** の  $\text{TOF} = 1.7 \text{ s}^{-1}$ 、 $\text{TON} = 836$  というさらに高い値が認められることが判明した。これらの結果は見かけの触媒活性評価パラメーターに分解や劣化による項が含まれることを初めて示す大変貴重な実験的根拠を提供している。このように第二章及び三章では、光酸素発生系においては発生する酸素（すなわち、三重項酸素）は光励起種との遭遇によって系を分解に導く一重項酸素へと変換される可能性を指摘する重要な実験的根拠を提示するとともに、その解決法として一重項酸素による攻撃阻害（立体阻害）を行うことが極めて重要であることを実証した。触媒分解過程の抑制が触媒活性の実質的な向上に深く寄与することを示した例は他になく、極めて価値ある研究成果と言える。

第四章では非水溶性のコバルトテトラフェニルポルフィリン (**CoTPP**) 及び **CoFP** で修飾した酸素発生触媒電極を作製し、電気化学的に進行する触媒反応の機構解明を試みている。サイクリックボルタンメトリーにより、**CoTPP** 及び **CoFP** 修飾電極がいずれも高い酸素発生触媒効果を示すことを示している。また、定電流電解法を用いて、酸素発生時に分子性触媒種が電極上から剥離することなく、かつ、活性における変化も示さず安定であることを立証し、これら触媒種が分子性触媒として安定に利用可能であることを明らかにした。さらに、表面増強ラマン散乱法 (SERS) を用い、反応中間体として **Co(III)-OOH** 種が生成することを突き止めることに成功している。酸素発生反応中の中間体を検出した例は少なく、極めて重要かつインパクトの高い成果と言える。 $\text{H}_2\text{O}$  中と  $\text{D}_2\text{O}$  中での実験結果を比較することにより、速度論的同位体効果についても検討している。その結果、酸素発生の律速過程が **Co(III)-OOH** に対するプロトン共役電子移動による一電子酸化過程であることも明らかにした。**CoFP** に対する分光電気化学測定の結果を基にし、ポルフィリン配位子の二段階の可逆的な酸化過程を経て、酸素発生反応が進行することを解明している。

本研究により、コバルトポルフィリン錯体が比較的簡単な分子構造を持つ極めて有効な分子性の酸素発生触媒であることが明らかとなった。本研究では、コバルトポルフィリンの酸素発生触媒に関する総合化学の学理構築に成功し、他の様々な分子性触媒を構築する各種の有用な知見を提供することに成功している。本研究が本博士論文で提供ならびに提唱する新規な研究成果は、今後同分野の研究の発展に大きく貢献しうる極めて重要な研究結果と言える。以上述べたように、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。