

Development of the Bio-inspired Iron Porphyrin Catalysts for Fuel Cell Cathode Reaction: Synthesis, Spectroscopic Analyses, and Electrochemical Studies

ナガラジュ, ペルマンドラ

<https://hdl.handle.net/2324/1500503>

出版情報：九州大学, 2014, 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	ペルマンドラ ナガラジュ			
論 文 名	Development of the Bio-inspired Iron Porphyrin Catalysts for Fuel Cell Cathode Reaction: Synthesis, Spectroscopic Analyses, and Electrochemical Studies (燃料電池陽極反応のための Bio-inspired ポルフィリン触媒の開発 : 合成、分光学的分析、および電気化学研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	新名主 輝男
	副 査	九州大学	准教授	谷 文都
	副 査	中部大学	教授	成田 吉徳

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

酸素還元反応は、水素など環境適合型化学エネルギーの物理的変換法として、生体内反応から水素燃料電池に至るまで重要である。酸素還元反応は多電子反応であることから、最も大きな起電力を与える四電子還元による水の生成反応以外に、二電子還元による過酸化水素生成や一電子還元による超酸化物イオン生成などの副反応を伴う。これらの副反応の随伴は大きな起電力低下を起し、水素燃料電池陰極（酸素還元）反応において生じる過半の過電圧の原因となっており、酸素還元反応の選択性が大きな課題である。一方、生体において、ヘム含有酵素として酸素還元酵素 [チトクロム *c* 酸化酵素(CcO)] は高効率での酸素還元をおこなっている。また、ヘム含有酵素には、ヘモグロビン(Hb、酸素運搬)、ミオグロビン(Mb、酸素貯蔵)、西洋ワサビペルオキシダーゼやチトクロム P450 (酸化反応) など、幅広い機能に関与しているヘム含有酵素が存在し、いずれの酵素も酸素錯体形成やその安定化には、同じ原理が働いている。このようなヘム含有酵素の活性中心構造を模した化学モデル分子は有機合成により自在に作成することができるため、無機系触媒に比べて設計の自由度が高く、反応目的に合わせて最適化が可能である。本申請者はこの点に着目し、ヘム含有酵素における酸素錯体の安定化やプロトン共役電子移動 (PCET) 機構の研究を行う過程で、新たな PCET 機構を含む酸素還元反応を見出し、その化学モデルの酸素還元触媒としての反応評価を行った。

第 2 章において、酸素還元のための新たな分子触媒を設計、合成し、その PCET 機構による酸素付加体の還元反応による (ヒドロ) ペルオキシ鉄(III)錯体への変換反応を各種分光法により明らかにした。一般に、ヘム含有酵素は鉄ポルフィリンを中心錯体として、鉄イオンに対するイミダゾールなどの軸配位子と酸素分子配位 (遠位) 側に、配位酸素分子上に生じる負電荷を中和するプロトン性官能基が存在する。この 2 種の残基の電子的な push-pull 効果により配位酸素は安定化している。酸素運搬や酸素貯蔵機能を持つ Hb や Mb はこの遠位官能基がヒスチジンであり、そのプロトンは極めて弱酸性であるため弱く配位酸素に水素結合するに留まり、還元型鉄(II)ポルフィリンは対応する(ヒドロ)ペルオキシ鉄(III)錯体への還元は起こらない。一方、酸素還元を触媒する CcO ではこの官能基がチロシンであり、より酸性度が高い残基を使用している。本申請者はこの点に着目し、酸素配位部位上方に酸性度が大きいカルボキシル基を導入したアントラセンと、イミダゾール軸配位子を共有結合で固定した鉄ポルフィリンモデル化合物を合成した。この還元体を溶液中で酸素添加することにより酸素付加体 ($Fe^{III}-O_2^{\cdot-}$) となると同時に、僅かのヒドロペルオキシ鉄(III)錯

体と高スピン鉄(III)錯体を与えることを見出した。還元型鉄(II)ポルフィリンモデル錯体への酸素付加反応が早いことから、一旦、酸素化後、過剰の酸素を除去し、新たに出発物の鉄(II)ポルフィリンを加えたところ、低スピン、ヒドロペルオキシ鉄(III)錯体と高スピン鉄(III)錯体を定量的かつモル比1:1で生成することを ESR により確認した。更に、カルボキシル基をエチルエステル体として保護すると、上記のようなオキシ体の還元反応は起こらなかった。また、生成したヒドロペルオキシ鉄(III)錯体の共鳴ラマン分光法により $\nu(\text{O-O})$ および $\nu(\text{Fe-O})$ を同定し、別途、コバルトセンを還元剤に用いて酸素付加体より生成した低スピンヒドロペルオキシ鉄(III)錯体と比較・同定した。更に、カルボキシル基をエチルエステルとして保護した対照化合物を用いて調製したヒドロペルオキシ鉄(III)錯体の $\nu(\text{O-O})$ および $\nu(\text{Fe-O})$ を比較することにより、カルボキシル基とヒドロペルオキシ配位子環の水素結合の存在を立証した。一般に、鉄ポルフィリン(II)は対応するオキシ体を還元するのに十分な還元電位を持たないが、本研究で用いたように酸性度の高いプロトン性残基を導入することにより、PCET 機構によりオキシ体の還元反応の活性化エネルギーが大幅に下げられると同時にヒドロペルオキシ体酸素原子への水素結合による安定化の結果、この反応が進行したものと結論づけた。

第3章においては、第2章で用いたカルボキシル基を酸素配位部位に有する鉄ポルフィリン錯体の燃料電池酸素還元触媒としての評価を行った。酸素還元反応においては超酸化金属錯体の一電子還元によるヒドロペルオキシ錯体への還元過程に最も大きなエネルギーを要する。このため、第2章に述べたように、適切なプロトンメディエーターを有する触媒分子を用いることにより、この還元反応の活性化エネルギーを大きく低下させることが可能であると同時に、酸性度の大きいプロトンメディエーターはその後の酸素-酸素結合不均等解裂による高原子価鉄オキシ錯体生成にも酸触媒としての寄与が可能となり、結果として良好な酸素四電子還元触媒を形成することが期待される。そこで高導電性炭素材としてケッチェン(Ketjen)・ブラックを用い、これに分子触媒を吸着後、高分子電解質と共に触媒インクを作成し、既知の20%白金/ブルカン(Vulcan)XC72を対照触媒としてこれらの電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)、回転ディスク(RDE)及び回転リングディスク電極(RRDE)を用いて各種のpHを持つ酸素飽和水溶液中で測定した。その結果、カルボキシル基ペンダントを持つ分子触媒は、 $\text{pH} = 3\sim 13$ の広いpH領域において、その酸素還元電子数 n は3.9~4.0を示し、対照触媒と同等の高い四電子還元特性を示した。また還元反応における電流値は20%白金/ブルカンの約2倍を示し、40%白金/ブルカンに相当する活性を示すことを明らかにした。特に、 $\text{pH} = 13$ の強アルカリ水溶液中において、この分子触媒インクを用いて5千秒間、連続酸素還元を行った後にも、83%の触媒活性を示した。一方、対照白金触媒は同条件で活性が64%まで低下した。

以上の結果は、酸素還元を行うヘム含有酵素構造を規範とし、設計自由度の大きい分子触媒を設計・合成することで、PCET 機構による酸素還元反応の大きな活性化エネルギー低下を実証し、更に酸素還元触媒としての応用展開にまで発展させ、既知の白金触媒に匹敵する性能を持つことを示した。本研究は生物無機化学から触媒化学の広範な分野において価値のある業績と認められる。

よって、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。