

# Studies on the Molecular Catalysts for Energy Conversion towards Rational Functionality Control

相本, 雄太郎

<https://hdl.handle.net/2324/4784406>

---

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名	相本 雄太郎			
論 文 名	Studies on the Molecular Catalysts for Energy Conversion towards Rational Functionality Control (エネルギー変換を担う金属錯体触媒の機能制御に関する研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学大学院理学研究院	教授	酒井 健
	副 査	九州大学大学院理学研究院	教授	大場正昭
	副 査	九州大学先端物質化学研究所	教授	佐藤 治
	副 査	九州大学大学院理学研究院	助教	山内幸正

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

化石燃料の枯渇や環境問題の深刻化に伴い、持続可能なエネルギー社会の実現が求められている。そのような背景のもと、様々なエネルギー変換技術の開発研究が行われており、中でも太陽光エネルギーを用いた水の完全分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) に大きな期待が寄せられている。このようなクリーンな水素製造技術を確立するためには、水の還元に基づく水素生成反応 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )、及び水の酸化に基づく酸素生成反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) を高効率に促進する高活性触媒の開発が重要である。天然の光合成では、酸素発生複合体 (OEC) が水から電子を取り出し、高度な物質変換を達成している。他方、ヒドロゲナーゼ酵素は水素生成反応を低過電圧下でも高効率に促進することで知られる。重要なこととして、そのどちらの反応系においても活性中心内外への巧みな電子移動により高速な触媒反応が可能となっている。本研究 (相本雄太郎氏) の研究では、水分解を駆動する金属錯体触媒の電子移動過程に焦点を当て、その精密な制御に基づく高活性触媒の創出や反応機構の解明を目指し研究を展開した。以下に、その内訳および審査結果について示す。

第一章では、機能性配位子上で進行するプロトン共役電子移動 (PCET) の制御に基づく水素生成錯体触媒の低過電圧化に成功した。具体的には、PCET を促進するために  $\pi$  共役系、並びに多数のプロトン受容部位を有する機能性配位子を基盤とする新規ニッケル錯体触媒 ( $[\text{Ni}(\text{pypzdt})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{qdt})_2]^{2-}$ ) を合成し、その電気化学的水素生成触媒特性の評価をおこなった。興味深いことに、 $\text{pH} = 9$  の水溶液において  $[\text{Ni}(\text{pypzdt})_2]^{2-}$  ( $\text{pypzdt} = \text{pyrido-[2,3-}b\text{]pyrazine-2,3-dithiolate}$ ) および  $[\text{Ni}(\text{qdt})_2]^{2-}$  ( $\text{qdt} = \text{quinoxaline-2,3-dithiolate}$ ) は、それぞれ 173 mV および 227 mV という極めて低い過電圧下で水素生成を促進することが見出された。また、 $[\text{Ni}(\text{pypzdt})_2]^{2-}$  の水溶液に対し印加過電圧 280 mV で定電位電解を行い生成した水素を定量したところ、本錯体は 20 時間にわたって持続的に水素を生成する高耐久の分子性触媒であることが判明した。そのファラデー効率と触媒回転数 (TON) は 97% と 1400 と見積もられ、優れた水素生成触媒特性が示された。一方、配位子 ( $\text{pypzdtH}_2$ ) のみの存在下で同様の定電位電解を行ったところ、水素の生成は観測されず、触媒的な水素生成に対しニッケル中心が重要な役割を担うことが確認された。次にそれぞれの錯体触媒に関して Pourbaix 図を作成したところ、共に 1 電子 / 1 プロトン移動に基づく配位子中心 PCET 過程が水素生成のトリガーとなることが明らかにされた。さらに、その後続過程について DFT 計算を用い検討したところ、

[Ni(pypzdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>は多段階の配位子中心 PCET を経て水素生成の鍵反応中間種と考えられるニッケルヒドリド種を形成することが示された。上記のように、本章は配位子中心の PCET を制御することで、極めて低い過電圧で駆動する水素生成触媒の創出に成功した価値のある成果であるといえる。

第二章では、これまでに複数の研究者により異なる反応経路が提唱されているルテニウム錯体触媒 [Ru(II)(terpy)(bpy)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (terpy = 2,2',6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) の酸素発生反応機構に着目している。特に本研究では、Ru(IV)=O 反応中間種とセリウム(IV)酸化剤 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(IV)(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]; CAN) が電子移動過程の前段階として内圏錯体を形成することを実験と計算化学の両面から実証した。まず、酸素発生が多段階反応過程であることから Ru(IV)=O 種の単離を試み、実際にその簡便な合成方法の確立に成功した。さらに、得られた Ru(IV)=O 種のアセトニトリル溶液に、1 当量の CAN を添加すると即座に反応が進行し、オキソ架橋異核金属錯体 [Ru(IV)(=O)(terpy)(bpy)][Ce(IV)(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH)] が単離可能であることを見出した。化学組成は、MALDI-TOF-MS、EDX、元素分析により決定された。この化合物の IR 測定を行ったところ、Ce(IV) との結合形成に基づき、Ru(IV)=O の伸縮振動 (793 cm<sup>-1</sup>) よりも低波数側に Ru<sup>IV</sup>-O-Ce<sup>IV</sup> の逆対称伸縮振動に由来するピーク (774 cm<sup>-1</sup>) が観測された。実際に、DFT 計算に基づく構造最適化を行った {[Ru(IV)(=O)(terpy)(bpy)][Ce(IV)(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]}<sup>+</sup> の振動解析計算結果 (817 cm<sup>-1</sup>) と良い一致を示した。さらに、この粉末試料の吸収スペクトルを測定したところ、600 nm 付近にブロードな吸収帯が観測された。TD-DFT 計算から、この吸収は主として Ru(IV)=O 結合の π\* 軌道から Ce(IV) の 4f 軌道への電荷移動 (CT) 遷移であると帰属された。他方、オキソ架橋を有さないイオン対 (複塩) では、このような CT 遷移は見られないことが TD-DFT 計算により示された。これらの結果は、オキソ架橋内圏錯体の形成を強く支持している。

次に、Ru(IV)=O 種の室温及び低温 (-40°C) における溶液内挙動をアセトニトリル中で詳細に検討した。まず、Ru(IV)=O 種の吸収スペクトル変化を 20°C で追跡したところ、溶解直後の数分は Ru(IV)=O 種由来の吸収が観測されるものの、数時間のタイムスケールで徐々に Ru(II) 種へと変化した。次に、-40°C で同様の実験をおこなったところ、20°C の時とは異なり Ru(IV)=O 種が安定に存在することを明らかにした。続いて、Ru(IV)=O 種と CAN の混合実験を行ったところ、どちらの温度条件においても速やかに反応が進行し新たに 600 nm 付近にブロードな吸収帯が出現した。次に、Ru(IV)=O 溶液に対し CAN の添加実験を行ったところ、CAN 1 当量に達するまで吸収スペクトルは大きな変化を示した一方で、さらなる CAN の添加は吸収スペクトルに大きな変化を与えなかった。これらの結果から、溶液中においてもやはり Ru(IV)=O 種と CAN は内圏錯体 [Ru(IV)(=O)(terpy)(bpy)][Ce(IV)(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH)] を形成することが強く示唆された。

以上、本博士論文では、機能性配位子上で進行する特異な電子移動過程を巧みに制御することにより水素生成錯体触媒の過電圧を劇的に低下させることに成功した。また、分子性酸素発生触媒と酸化剤に基づく内圏錯体の単離に初めて成功し、反応溶液中においても実際に同様のオキソ架橋中間体を形成することを明らかにした。本研究の成果は、触媒反応の前駆段階として進行する錯体触媒への電子移動過程を錯体化学の見地から綿密に解き明かした前例のない研究であり、波及効果の高い成果を提供するものと言える。

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。