九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Studies on Mechanism and Control of O-O Coupling in Water Oxidation Catalyzed by Cobalt Polymolybdates

多伊良，夏樹

https://hdl.handle.net/2324/6787407

出版情報：Kyushu University, 2022, 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)

KYUSHU UNIVERSITY

（様式３）

氏　　名　：　多伊良　夏樹

論 文 名　：　Studies on Mechanism and Control of O-O Coupling in Water Oxidation Catalyzed by Cobalt Polymolybdates
(コバルトポリモリブデン酸を触媒とした酸素発生反応における O-O 結合形成機構の解明と制御に関する研究)

区　　分　：　甲

論　文　内　容　の　要　旨

近年、水の酸化反応を利用して光化学的に水素エネルギーや CO_2 還元生成物を得る人工光合成が注目されている。しかし、酸素発生反応 ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$; WO) は 4 電子酸化を要する難解な反応であり、効果的に促進できる酸素発生触媒 (WOC) の学理探求と解明が依然必要不可欠である。植物の光合成活性中心に存在する WOC (Mn_4CaO_5) の構造決定と並行し、高活性な分子性 WOC の研究は近年飛躍的な進歩を遂げた。一方、実用化に向けた研究課題の一つに触媒の耐久性の向上があげられる。通常の有機物に基づく配位環境は過激な酸化条件下において酸化分解し CO_2 を発生するのに対し、ポリオキソメタレート型の高活性な WOC (POM 型 WOC) は、金属酸化物を配位環境に有することから酸化分解に対する耐性が高く、長年注目されてきた WOC 群である。しかし、巨大分子量を有することが障害となり、詳細な機構的研究が実に遅れていた (図 1a) 。本研究では、最小分子量の POM 型 WOC であるモリブデン酸を有するコバルト単核 POM ($[Co^{III}Mo_6O_{24}H_6]^{3-}$、**Co-POM-Mo**、図 1b) および特に WO 反応の律速過程として知られる O-O 結合過程に着目し、反応機構の解明およびその制御に基づく WO 反応の高効率化に取り組んだ。

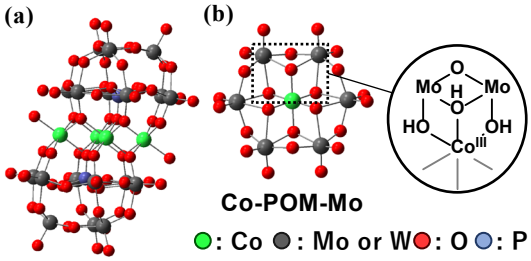

図 1. (a) Hill らの報告したコバルト 4 核 POM の構造、(b) **Co-POM-Mo** の構造、活性中心

まず、**Co-POM-Mo** と温和な犠牲酸化剤として知られる $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$(**Ru^{III}**)の混合による化学酸化を駆動力とした酸素発生反応の速度論的研究、同位体標識法および網羅的な DFT 計算に基づく機構的研究に取り組んだ。ストップトフロー分光光度法を用い、**Co-POM-Mo** と **Ru^{III}** による酸素発生反応の各種条件下における速度データを収集し、Eyring プロットの作成を行った。その結果、律速過程であると予測される O-O 結合形成過程に対する活性化エントロピーは正の値を有し ($\Delta S^{\ddagger}$ = 20-40 cal K^{-1} mol^{-1})、O-O 結合が **Co-POM-Mo** 単一分子内で解離的活性化を受けて進行する分子内 O-O 結合過程 (*i*-I2M 過程) であることを初めて突き止めた (図 2) 。次に、速度論的解析により支持された *i*-I2M 過程の

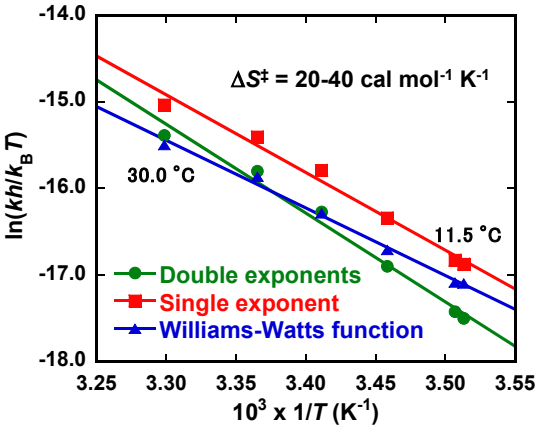

図 2. 酸素生成速度に対するアイリングプロット

詳細を明らかにすることを目的とし、同位体標識法を用いた反応機構解析を行った。まず、^{17}O 標識水を添加後の **Co-POM-Mo** の ^{17}O-NMR シグナル強度の増大から水交換反応の動力学的研究に取り組んだ。その結果、POM 骨格の二つのモリブデンを架橋した酸素 (μ_2-O) およびモリブデンに結合した末端酸素 O_t の交換反応が酸素発生に比べて十分に遅いことを明らかにした。次に、^{18}O 標識水 (49% ^{18}O) 中において酸素発生反応を行い $^{16}O_2$、$^{16}O^{18}O$ および $^{18}O_2$ の生成比を GC-MS によって算出することで O-O 結合過程の解明に取り組んだ。得られた生成比率に対しモンテカルロシミュレーションによる解析を行い、*i*-I2M 過程を経由する酸素発生反応とコバルト及び 2 つのモリブデンを架橋した架橋酸素 (μ_3-OH) 原子と溶媒である水の交換反応が 2:1 の割合で進行することを突き止めた。さらに、実験的手法により明らかにされた *i*-I2M 過程について、DFT 計算を用いた綿密な反応機構の解析を行った。その結果、1 電子酸化の後、**Co-POM-Mo** 骨格内の酸素原子にスピンが局在化した Co^{III}-O•種の生成を示唆する極めて重要な知見を得ることに成功した。さらに重要なことに、その後続の協奏的なプロトン電子共役移動過程 (CPET 過程) を経て、2 電子酸化体が生じ、**Co-POM-Mo** が *i*-I2M 過程を経由することを明らかにした。

一方、**Co-POM-Mo** および **Co_2-POM-Mo**、最も高活性な酸素発生触媒の一つとして知られる **Ru-bda 型 WOC** の化学酸化および修飾電極の作製による電気化学的酸化による均一系および不均一系での活性評価を行い、O-O 結合過程と活性相関の解明に取り組んだ。まず、ストップトフロー分光光度法を用い、各種 WOC と **Ru^{III}** による酸素発生反応の各触媒濃度における速度定数を見積もり、律速過程に関与する触媒の反応次数を算出した。その結果、POM 型 WOC である **Co-POM-Mo** および **Co_2-POM-Mo** では O-O 結合形成過程は単分子過程で、**Ru-bda(pic)$_2$** は二分子会合過程で進行することを明らかにした。さらに興味深いことに、算出した速度定数から触媒回転頻度 (TOF) を算出したところ、触媒濃度 16 μM 以下の条件においてコバルトポリモリブデン酸 WOC は **Ru-bda(pic)$_2$** の活性を上回ることを明らかにした。この結果は、低濃度領域において **Ru-bda(pic)$_2$** の二分子会合過程が抑制され、触媒反応の効率が低下することを意味する。さらに、カウンター交換により疎水性の **THpACo-POM-Mo**、疎水性の配位子を用いて **Ru-bda(isq(OMe)$_2$)$_2$** をそれぞれ合成し、プロトン伝導体であるナフィオンおよび電気伝導体であるカーボンブラックの分散液と混合し、ドロップキャスト法に基づき修飾電極を作製した。まず、**THpACo-POM-Mo** を担持させた修飾電極のナフィオンの割合を変化させた際の電流密度を測定し、プロトン伝導が十分に促進される 32wt%付近で電流密度の増大が飽和することを明らかにした。さらに、**THpACo-POM-Mo** および **Ru-bda(IsqOMe)$_2$** の修飾電極の電流密度を測定し **THpACo-POM-Mo** がより高効率に酸素発生反応を触媒していることを見出した。この結果は、電極上への触媒の固定化が、**Ru-bda(IsqOMe)$_2$** の二分子会合過程による O-O 結合過程を抑制する一方、**THpACo-POM-Mo** の単分子過程による O-O 結合過程の進行への影響は少ないことを示している。

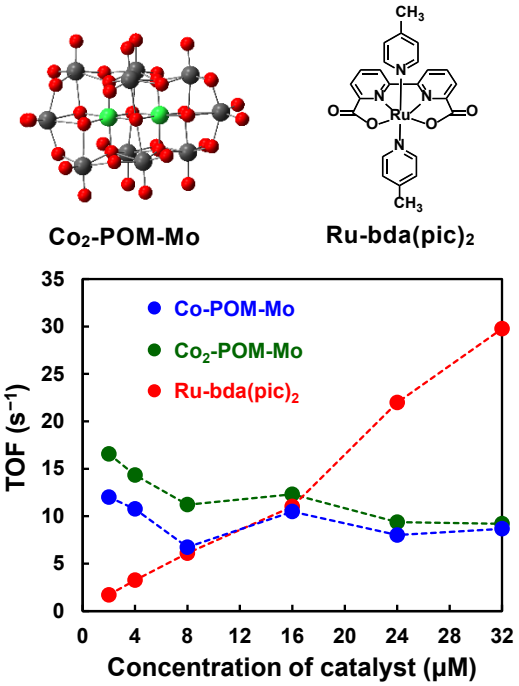

図 3. 各 WOC における TOF の触媒濃度依存性

以上、本研究は最低分子量の POM 型 WOC に着目し、クラスター型 WOC における分子内 O-O 結合過程および分子性 WOC における O-O 結合形成機構とその活性相関を明らかにするものであり、新規 WOC の開発に留まらず種々の分子性触媒を開発する上で、重要な指針を与える成果である。