

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)



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)				
論文調査委員	主 査	九州大学	職名	教授	氏名 酒井 健
	副 査	九州大学	職名	教授	氏名 大場 正昭
	副 査	九州大学	職名	教授	氏名 佐藤 治

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

地球温暖化や気候変動などの諸問題の解決に向け、天然の光合成を模倣する人工エネルギー変換系の開発は極めて重要な研究課題となっている。その中でも、四電子の移動を伴う酸素発生過程 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; WO) の加速的進行を促すことのできる酸素発生触媒 (WOC) の学理探求と解明が必要不可欠となっている。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る一方で、実用化に向けた研究目標として触媒耐久性の向上が重要視されている。本研究(多伊良夏樹氏)は、有機化合物を配位環境に有する WOC が過激な酸化条件下において酸化分解して CO_2 を発生するのに対し、ポリオキソメタレート型 WOC (POM 型 WOC) が金属酸化物を配位環境に有し、酸化分解に対する耐性が極めて高い点に着目し、独創性の高い研究を展開した。本研究の研究では、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 ($[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$, **Co-POM-Mo**) に着目することで WO 反応の律速過程として知られる O-O 結合過程の反応機構の解明に加え、触媒活性制御要因の解明に成功し、本博士論文にその詳細な成果内容を取りまとめている。本論文は、8 章からなり、一章では研究背景を述べ、二章では化合物の合成と同定を述べ、三章ではコバルトポリモリブデン酸触媒の速度論的解析と活性評価を述べ、四章ではコバルトポリモリブデン酸触媒の電気化学的な機構解析と活性評価を述べ、五章及び六章ではコバルトポリモリブデン酸触媒の同位体標識法による反応解析を述べ、七章ではコバルトポリモリブデン酸触媒の酸素発生過程の理論的考察を述べ、最終章では総括を述べている。

第三章一節では、**Co-POM-Mo** と温和な犠牲酸化剤として知られる $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (**Ru^{III}**) の混合による化学酸化を駆動力とした WO 反応の速度論的研究成果を取りまとめている。ストップフロー分光光度法を用い、**Co-POM-Mo** と **Ru^{III}** による WO 反応の各種条件下における速度データを収集し、Eyring プロットを作成し、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 ($\Delta S^\ddagger = 20\text{-}40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、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*-12M 過程) であることを初めて明らかにしている。

第三章二節では、**Co-POM-Mo** 及びコバルト二核 POM ($[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_{10}]^{6-}$, **Co₂-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** の化学酸化による均一系での活性評価結果を取りまとめている。まず、ストップ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** 及び **Co₂-POM-Mo** では O-O 結合形成過程

は単分子過程で、**Ru-bda(pic)₂** (bda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate, pic = 4-picoline) 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、触媒濃度 16 μM 以下の条件において **Co-POM-Mo** 及び **Co₂-POM-Mo** は **Ru-bda(pic)₂** の触媒回転頻度 (TOF) を上回る高い触媒活性を示す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示している。

第四章一節では、ホウ酸緩衝溶液中における均一系での電気化学測定法により **Co-POM-Mo** の酸化還元電位を見積もり、pH-電位図を作成することで、酸化過程の解析を試み、触媒反応が進行する pH 領域において酸化電位が pH に逆比例することを示した。その傾きは n 電子酸化 n プロトン脱離に対する理論値である -0.059 と良い一致を示し、酸化過程に伴いプロトンが脱離するプロトン共役電子移動 (PCET) を経て反応が進行することを明らかにした。さらに、軽水素溶媒中及び重水中における触媒電流を比較し、触媒反応に関する速度論的同位体効果 ($\text{KIE} = 3.7$) を見積もった。 KIE が比較的大きいことから、プロトンと電子が協奏的に移動する CPET (Concerted Proton-Electron Transfer) 過程を経て活性種が生成する反応であることを結論付けている。

第四章二節では、疎水性の WOC である **THpACo-POM-Mo** ((THpA)₃[Co^{III}Mo₆O₂₄H₆], THpA = tetraheptylammonium)、**Ru-bda(isq(OMe)₂)₂** (isq(OMe)₂ = 6,7-dimethoxy-isoquinoline) をそれぞれ Nafion 及び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よる修飾電極を作製することで、不均一系での電気化学的な活性評価を行った。**THpACo-POM-Mo** を担持させた修飾電極の Nafion 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示した。さらに、**THpACo-POM-Mo** 及び **Ru-bda(isq(OMe)₂)₂** 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促進することを見出した。この結果は、電極上への触媒の固定化が、**Ru-bda(isq(OMe)₂)₂** の二分子会合による O-O 結合過程を抑制する一方で、**THpACo-POM-Mo** の単分子過程による O-O 結合過程への影響は少なく WO 反応が迅速に進行することを示している。

第五章及び第六章では、速度論的解析により支持された i -I2M 過程の妥当性を検証するために、同位体標識法を用いた反応機構解析を行った。まず、¹⁷O 標識水を添加後の **Co-POM-Mo** の ¹⁷O-NMR シグナル強度の増大から水交換反応の動力的研究に取り組み、POM 骨格内の 2 個のモリブデンを架橋した酸素 ($\mu_2\text{-O}$) 及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、¹⁸O 標識水 (49% ¹⁸O) 中において WO 反応を行い ¹⁶O₂、¹⁶O¹⁸O 及び ¹⁸O₂ の生成比を GC-MS によって定量し、触媒反応メカニズムの解明を試みた。モンテカルロシミュレーションによる網羅的な反応解析を行った結果、 i -I2M 過程を経由する酸素発生反応とコバルト及び 2 個のモリブデンを架橋した架橋酸素原子 ($\mu_3\text{-OH}$) と溶媒である水の交換反応がおおよそ 2:1 の割合の頻度因子で進行する反応モデルを仮定することにより、実験値が良く再現できることを明らかにした。

第七章では、実験的手法により明らかにした i -I2M 過程に関し、DFT 計算を用いた綿密な反応機構解析を行い、1 電子酸化の後、**Co-POM-Mo** 骨格内の酸素原子にスピンの局在化した Co^{III}-O[•]種の生成を示す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 CPET 過程を経て、2 電子酸化体が生じ、**Co-POM-Mo** が i -I2M 過程が進行することを明らかにした。

以上、本研究は最低分子量の POM 型 WOC に着目し、非燃焼型酸素発生触媒における O-O 結合形成過程がクラスター骨格内で進行することを世界的にも初めて提唱、並びに実証することに成功している。これらの研究成果は、新種の酸素発生触媒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顕著な研究成果と言える。

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。