

Controlling the Reactivity and Selectivity of Transition Metal Molecular CO₂ Reduction Catalysts by Frontier MO Engineering

坂口, 雄人

<https://hdl.handle.net/2324/6787412>

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 : 坂口雄人

論文名 : Controlling the Reactivity and Selectivity of Transition Metal Molecular CO₂ Reduction Catalysts by Frontier MO Engineering
(フロンティア軌道工学による分子性 CO₂ 還元触媒の活性制御機構の開発)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

人類の産業活動に伴い大量排出される二酸化炭素 (CO₂) による地球温暖化や化石燃料の枯渇が危惧される中、光エネルギーを利用した CO₂ 還元反応に大きな注目が集まっている。CO₂ 還元反応は反応に関与する電子とプロトン数により様々な反応生成物が存在する上に、プロトン還元反応に伴う水素生成が副反応として競合する。そこで、CO₂ 還元反応を促進する分子性触媒開発においては、中心金属の電子状態や配位子の構造を制御することにより、高い生成物選択性と触媒活性を両立することが強く望まれる。金属錯体触媒を用いた CO₂ 還元反応では、CO₂ 分子の π^* 軌道に対して求核攻撃するために十分な電子密度が必要であり、一般的には充填された (d_{z^2})² 軌道の電子を用いて CO₂ と相互作用することで CO₂ 還元反応を駆動することが知られている。しかしながら、(d_{z^2})² 軌道の電子はプロトンの 1s 軌道と容易に相互作用するため水素生成反応を同時に駆動し、生成物の選択性に影響を与えることが近年示され、CO₂ 分子の π^* 軌道と選択的に相互作用する金属錯体の分子軌道の制御が不可欠であることが示唆された。しかしながら、錯体化学の観点から金属錯体と CO₂ 分子との軌道相互作用を詳細に検討した分子設計はこれまで行われてこなかった。そこで本研究では、平面構造とは異なる特異な構造を有する金属錯体とその分子軌道に注目し、光化学的 CO₂ 還元反応系の構築、および詳細な機構的研究による触媒活性制御機構の解明を試みた。

第一章では、12 員環という小さな環構造を有するジアザピリジノファンを配位子に持つ第一遷移金属錯体 (**M-dapp**; M = Fe, Co, Ni) に注目し、貴金属フリーな光化学的 CO₂ 還元反応系の構築、および電気化学、分光学的手法を用いた触媒反応機構の解明を行った。各 dapp 錯体の CO₂ 還元反応に対する触媒活性を評価するため、光増感剤 **Cu-PS**、および犠牲還元剤 BIH (1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzol[d]imidazole) の *N,N*-ジメチルホルムアミドとトリエタノールアミンとの混合溶液に、CO₂ 雰囲気下で可視光を照射した際のガス生成物を測定した (図 1)。その結果、**Ni-dapp** は不活性である一方、**Fe-dapp** および **Co-dapp** は CO₂ 還元反応に対して触媒活性を示し、CO を生成することを明らかにした。**Co-dapp** は

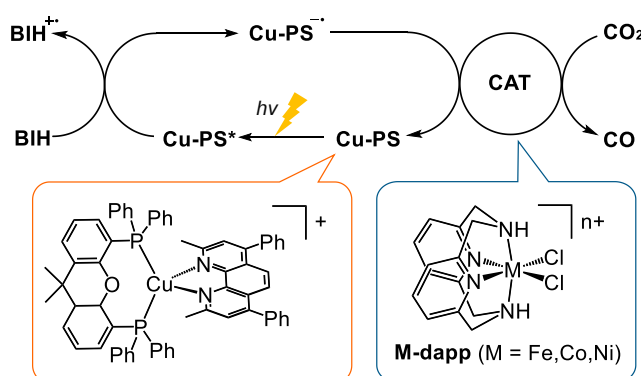


図 1. **Cu-PS** と **M-dapp** を用いた光化学的 CO₂ 還元反応系の概略図

反応初期の反応性は最も高いものの、約 2 時間の照射で活性を失った一方で、**Fe-dapp** は約 8 時間にわたって継続的に触媒反応を駆動し、高い安定性を示したことから、**Fe-dapp** に注目し研究を行った。実験条件の最適化を行い、**Fe-dapp** を用いて触媒回転数 $\text{TON}_{\text{CO}} = 565$ 、CO 生成に対する選択性 84% を達成し、高選択性かつ高活性な光化学的 CO_2 還元反応系を構築することに成功した。

示された光化学的 CO_2 還元反応について、サイクリックボルタンメトリー (CV) により **M-dapp** の酸化還元過程を検討し、本反応における触媒活性種の同定を試みた。 CO_2 雰囲気において、 M(II/I) の還元過程と協奏的に触媒電流が観測されたことから、低原子価 M(I) 種の生成が CO_2 付加反応に対する活性種となることが示された。

第二章では第一章で示された CO_2 付加過程および後続過程について、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた詳細な反応機構解析を試みた。想定しうる反応中間種に対して計算を行い、**Fe-dapp** および **Co-dapp** の反応性の違いが、 M(I) 中間種に CO_2 が付加する際の活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) の違いに由来するものであることを見出した。重要なこととして、 CO_2 付加中間体は CO_2 が金属中心に side-on で配位した構造が最も安定であり、後続のプロトン付加反応に優位に寄与していることが示された。さらに、**Fe-dapp** および **Co-dapp** の場合、複数の分子軌道が協奏的に CO_2 に対して相互作用することで CO_2 付加中間体を形成する、新たな触媒反応機構を明らかにした。また、後続反応についても計算を進め、触媒サイクルの解明に成功した (図 2)。また、**Ni-dapp** および **Co-dapp** については、 M(I)(dapp)(CO) 種 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) が反応の行き止まり種として反応系中に存在することが強く示唆された。

第三章では第二章で見出された複数の分子軌道による CO_2 分子への相互作用の効果をより高める分子設計として、ナフチリジン架橋部位を有するコバルト二核錯体 (**Co₂DPEN**) を合成し、光化学的 CO_2 還元反応に対する触媒活性評価を行った (図 3)。光増感剤 *fac*- Ir(ppy)_3 、犠牲還元剤 BIH、プロトン源のトリフルオロメチルフェノール (CF_3PhOH) を含む *N,N*-ジメチルアセトアミド溶液に、 CO_2 雰囲気下で可視光を照射ところ、プロトン還元に伴う水素発生反応を伴うことなく、 CO_2 還元反応を極めて選択的に駆動し CO を生成することを見出した ($\text{TON}_{\text{Co}} = 40.6$)。また、CV、分光電気化学測定、および DFT 計算による反応機構解析の結果から、 Co(II)Co(II) 種、もしくは不均化反応により生成した Co(II)Co(I) 種が CO_2 付加反応に対する活性種であることが示唆され、また **Co₂DPEN** の 2 つの Co 中心の d 軌道と CO_2 の π^* 軌道との協奏的な相互作用によって水素発生反応が阻害されていることが明らかになった。

本博士論文は CO_2 還元反応を促進する金属錯体触媒の分子設計を行う上で、基質である CO_2 分子と金属錯体の分子軌道との相互作用を制御することの重要性を実証した。高選択的かつ高活性な分子性触媒を開発する上で、新たな指針の一つを与える研究成果である。

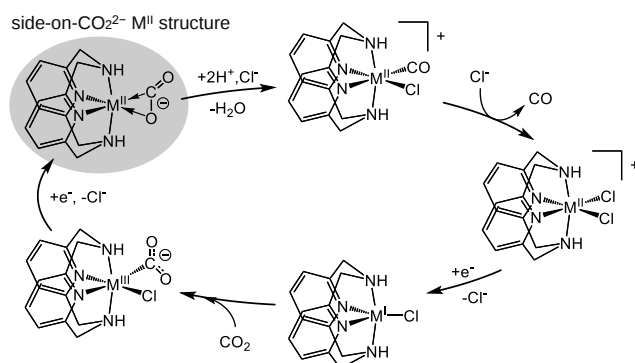


図 2. **Fe-dapp** を用いた CO_2 還元反応における触媒機構

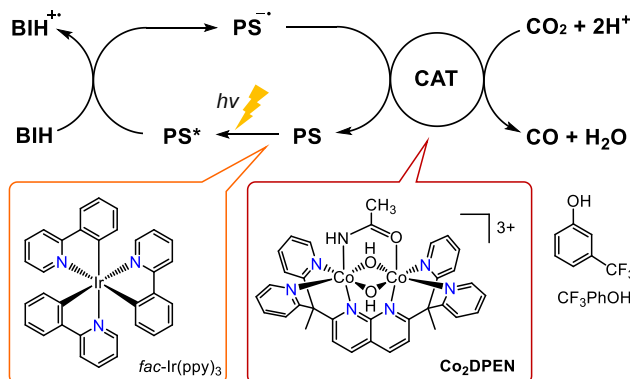


図 3. *fac*- Ir(ppy)_3 と **Co₂DPEN** 錯体を用いた光化学的 CO_2 還元反応系の概略図