



Title	Effects of the Reaction Field on the Electrochemical CO ₂ Reduction Catalyzed by Metal Porphyrin Complexes
Author(s)	小杉, 健斗
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88017
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (小杉健斗)

論文題名

Effects of the Reaction Field on the Electrochemical CO₂ Reduction Catalyzed by Metal Porphyrin Complexes
(金属ポルフィリン錯体を用いた電気化学的二氧化碳還元における反応場の効果)

論文内容の要旨

昨今人類が直面しているエネルギー・環境問題の解決に向けて、二酸化炭素 (CO₂) を効率的に資源化する技術の開発に対する重要性がますます高まっている。これは、このような技術がCO₂を炭素源とした化学エネルギーや化学原料を生み出す理想的な炭素循環システムの創出につながる可能性を秘めているためである。この文脈において、電気化学的CO₂の還元反応は、CO₂をより高いエネルギーを有した有用な物質に変換できる点で極めて魅力的である。但し、CO₂は化学的に非常に安定であるために、より高いエネルギーを有する化学種に還元することは容易でない。そのため、電気化学的CO₂還元を効率的に促進する触媒の開発が強く求められている。その中でも特に金属錯体を用いた触媒開発は近年大きな注目を浴び、盛んに研究が行われている。

高効率な電気化学的CO₂還元触媒の開発に向けて、本博士論文では次に示す2つの要素が重要であると考えた。第一の要素は、優れた活性中心を用いることである。優れた活性中心とは、(i)高い活性、(ii)高い選択性、そして(iii)反応中に分解しない堅牢さの3つを満たすものを指す。第二の要素は、活性中心近傍の環境(反応場)を積極的に制御することである。反応場は、生体反応においてその効率に顕著に影響する。例えば一酸化炭素デヒドロゲナーゼでは、活性中心の近傍にアミノ酸残基が精密配置し、効率的な電子移動やプロトン移動、中間体の安定化を実現している。したがって人工的な電気化学的CO₂還元反応においても、反応場の効果は重要であると期待される。

上記の背景を踏まえ、本博士論文では金属錯体触媒における反応場の制御に立脚した高活性CO₂還元系の構築を行うこととした。特に「第二配位圏修飾」と「反応媒体(溶媒)」という2つの戦略に基づく反応場の制御を目的とした。本目的を達成するため、金属錯体触媒として、鉄ポルフィリン錯体に着目した。本錯体は電気化学的CO₂還元反応(CO₂+2H⁺+2e⁻→CO+H₂O)に対する最も優れた物質群の1つであり、上述した優れた活性中心の条件(i)~(iii)を満たす。加えて、メソ位への化学修飾が容易であるため、その構造や電子状態、物性を精緻に制御可能である。すなわち、活性中心の第二配位圏を直接的に制御することができるという利点も併せ持つ。

第1章では、第二配位圏修飾による反応場制御を行った。メソ位にヒドロキノン部位を有する新規鉄ポルフィリン錯体、5,10,15-トリフェニル-20-(2,5-ジヒドロキシフェニル)ポルフィリン鉄(III)塩化物(**Fe1**)を設計・合成した。電気化学測定から、**Fe1**は電気化学的にCO₂を還元し、COを生成することが明らかになった。同様の条件においてヒドロキノン部位を持たない鉄ポルフィリンは触媒活性を示さなかった。また、量子化学計算によって、ヒドロキノン部位のOH基が水素結合を介して反応中間体を安定化し、CO₂還元の過電圧低下に寄与することが示された。

第2章では、反応媒体(溶媒)に注目し、シンプルな構造を有する鉄ポルフィリン錯体、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン鉄(III)を用いて電気化学的CO₂還元反応に対する溶媒の影響を調査した。アセトニトリルを溶媒として用いてCO₂雰囲気下で電気化学測定を行った結果、他の溶媒系と比較して反応活性と選択性が劇的に向上することが示された。また、分光電気化学測定によって、溶媒が反応機構に影響することが示唆された。さらに、触媒回転頻度(TOF)を算出すると、その値は7.3×10⁶ s⁻¹であり、既報の高活性CO₂還元触媒のTOF値を上回ることがわかった。この成果は、電気化学的CO₂還元反応において溶媒の効果が極めて重要であることを示すものである。

第3章では、銅錯体を用いた高活性CO₂還元システムの構築に取り組んだ。第2章までに得られた知見に基づいて、メソ位に電子吸引基を有する銅ポルフィリン錯体、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポルフィリン銅(II)(**CuTPFP**)を触媒として選定した。電気化学測定によって、アセトニトリル中で**CuTPFP**は電気化学的にCO₂を還元し、COを生成することが判明した。TOFは過電圧0.85 Vで最大値の1.46×10⁶ s⁻¹に達し、既存の銅錯体触媒のTOF値(1.15 s⁻¹)を大きく上回った。また、低過電圧領域(過電圧0.17 V)におけるTOFは1.77×10³ s⁻¹であり、触媒ターフェルプロットから、この過電圧領域において多くの高活性CO₂還元触媒のTOF値を上回ることがわかった。本成果により、銅錯体を基盤とする高活性な電気化学的CO₂還元反応系を構築するための新たな戦略が提供された。

以上を総括し、本博士論文では電気化学的CO₂還元反応における反応場の効果の重要性を明らかにしたと結論づけた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小 杉 健 斗)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教授 正岡 重行
	副 査 教授 菊地 和也
	副 査 教授 藤塚 守
	副 査 教授 茶谷 直人
	副 査 教授 木田 敏之
	副 査 教授 松崎 典弥
	副 査 教授 安田 誠
	副 査 教授 生越 専介
	副 査 教授 鷹巣 守
	副 査 教授 伊東 忍
	副 査 教授 家 裕隆
	副 査 教授 芝田 育也
論文審査の結果の要旨	
<p>本論文で学位申請者は、金属錯体触媒における反応場の制御に立脚した高活性二酸化炭素(CO₂)還元系の構築に取り組んでいる。特に「第二配位圏修飾」と「反応媒体(溶媒)」という2つの戦略に基づく反応場の制御を目的としている。本目的達成のために、金属錯体触媒として金属ポルフィリン錯体に注目している。</p> <p>第1章では、第二配位圏修飾による反応場制御を行っている。メソ位にヒドロキノン部位を有する新規鉄ポルフィリン錯体、5,10,15-トリフェニル-20-(2,5-ジヒドロキシフェニル)ポルフィリン鉄(III)塩化物(Fe1)を設計・合成している。電気化学測定から、Fe1は電気化学的にCO₂を還元し、COを生成することを明らかにしている。同様の条件においてヒドロキノン部位を持たない鉄ポルフィリンは触媒活性を示さないことも見出している。また、量子化学計算によって、ヒドロキノン部位のOH基が水素結合を介して反応中間体を安定化し、CO₂還元の高電圧低下に寄与することを明らかにしている。</p> <p>第2章では、反応媒体(溶媒)に注目し、シンプルな構造を有する鉄ポルフィリン錯体、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン鉄(III)を用いて電気化学的CO₂還元反応に対する溶媒の影響を調査している。アセトニトリルを溶媒として用いてCO₂雰囲気下で電気化学測定を行うことで、他の溶媒系と比較して反応活性と選択性が劇的に向上することを明らかにしている。また、分光電気化学測定によって、溶媒が反応機構に影響することを見出している。さらに、触媒回転頻度(TOF)が$7.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$であり、既報の高活性CO₂還元触媒のTOF値を上回ることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、銅錯体を用いた高活性CO₂還元システムの構築に取り組んでいる。第2章までに得られた知見に基づいて、メソ位に電子吸引基を有する銅ポルフィリン錯体、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポルフィリン銅(II)(CuTPFP)を触媒として選定している。電気化学測定によって、アセトニトリル中でCuTPFPは電気化学的にCO₂を還元し、COを生成することを明らかにしている。TOFは過電圧0.85Vで最大値の$1.46 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$に達し、既存の銅錯体触媒のTOF値($1.15 \text{ s}^{-1}$)を大きく上回ることを見出している。また、低過電圧領域(過電圧0.17V)におけるTOFは$1.77 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$であり、触媒ターフェルプロットから、この過電圧領域において多くの高活性CO₂還元触媒のTOF値を上回ることも明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文は高活性電気化学的CO₂還元反応系の構築における反応場の重要性を示した意義深い研究である。本研究で得られた知見は、金属錯体触媒を用いた電極触媒反応系のさらなる発展につながることを期待される。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>	