



Title	Construction of an Unconventional CO ₂ /HCOOH Cycle Based on Pentanuclear Metal Complexes
Author(s)	赤井, 拓哉
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92860
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 (赤井拓哉)	
論文題名	Construction of an Unconventional CO ₂ /HCOOH Cycle Based on Pentanuclear Metal Complexes (五核金属錯体を用いた新規CO ₂ /HCOOHサイクルの構築)
論文内容の要旨 近年問題視されている地球温暖化や化石燃料の枯渇に対する解決策として、地球上に豊富に存在し、温室効果ガスとして知られる二酸化炭素 (CO₂) を有効利用し、化学原料や燃料を生成する技術の開発は極めて重要である。この文脈において、CO₂を変換する反応、及びその生成物を利用する反応の触媒開発は魅力的である。CO₂変換反応の代表例としては、CO₂還元反応が知られている。CO₂還元反応の生成物には有機合成におけるC1ソースとして有用な一酸化炭素CO (CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → CO + H₂O) や、化石燃料に代わる液体水素キャリアとして近年注目されているギ酸HCOOH (CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → HCOOH) などがある。また、水素キャリアであるギ酸は脱水素化反応 (HCOOH → H₂ + CO₂) によって水素を取り出すことができる。本博士論文では、CO₂をCOやギ酸へ還元する反応、及びギ酸の脱水素化反応に対する触媒開発を行った。 上述の反応は、一般に小分子変換反応として知られ、複数の電子を移動させることや適切な共有結合の生成、解離を効率的に行うことが要求される。したがって、これらの過程を促進するための適切な触媒の開発が求められる。天然では、金属酵素がこれらの高難度な小分子変換反応を、常温で効率的に触媒している。これらの酵素は、活性中心に多核金属錯体を含み、この多核金属錯体が反応において重要な役割を果たしている。より具体的には、多核構造による柔軟な電子移動能や近接する金属中心による協奏的な結合生成・解離能である。したがって、人工的な触媒開発に当たっても、多核金属錯体の利用は有用な戦略の一つになると期待される。 上記のコンセプトをもとに当研究室では以前に、五つの鉄イオンと六つの有機配位子から構成される鉄五核錯体 ([Fe₅(bpp)₆O]³⁺、Fe5、Hbpp = 3, 5-ビス(2-ピリジル)ピラゾール) が水の四電子酸化を高効率で触媒し、酸素を生成することを見出している。この錯体においては、多核構造により優れた多電子移動能が、近接する配位不飽和部位の存在により迅速な酸素-酸素結合形成反応が達成されている。この結果を受け私は、この五核分子足場は小分子変換に対する触媒として有用であると考えた。以上の観点から、本博士論文では五核金属錯体を基盤とした、二酸化炭素有効利用のための触媒システムの構築に関する研究を行った。 第1章では、金属イオン置換によるCO₂還元触媒の開発を行った。優れた水の酸化触媒であるFe5の金属イオンをコバルトイオンに置換した、新規コバルト五核錯体 ([Co₅(bpp)₆OH]³⁺、Co5) を合成し、そのCO₂還元能について調査した。電気化学測定から、Co5は還元側に3つの可逆的な酸化還元波を示し、優れた多電子還元特性を有することが示唆された。この結果を受けて、Co5のCO₂還元能を調査したところ、光照射下において生成物としてCOやギ酸が得られたことから、Co5が光化学的CO₂還元触媒として機能することが示された。 第2章では、Co5の光化学的ギ酸脱水素化能について調査した。光照射によりCo5はギ酸を脱水素化し、水素とCO₂を生成することを見出した。また第1章の結果と合わせて、Co5はCO₂の二電子還元によるギ酸生成と、ギ酸の脱水素化による水素・CO₂生成からなる新規CO₂/HCOOHサイクルを構築することを見出した。また、反応機構解析の結果は、Co5の一電子還元体が、反応における重要な活性種として機能することを明らかにした。そして、Co5のギ酸脱水素化能は、同様の条件下で進行する他の触媒と比較して最も高い触媒回転頻度 (TOF = 229 h⁻¹) を示した。 第3章では、五核金属錯体への金属イオン置換によるCO₂/HCOOHサイクルの効率的な触媒の開発を行った。金属イオンとして銅イオンを含む銅五核錯体 ([Cu₅(bpp)₆OH]³⁺、Cu5) を合成し、その光化学的ギ酸脱水素化能及び、CO₂還元能を調査した。Cu5は光化学的にギ酸の脱水素化を触媒し、水素を生成することを見出した。Cu5のより正の第一還元電位は、活性種の形成をより容易にし、Co5よりも優れた触媒性能を示すことを明らかにした。また、Cu5は光化学的CO₂還元を触媒し、Co5と比較してより高い活性及び、選択性でギ酸と水素を生成することを見出した。以上の結果より、CO₂/HCOOHサイクルに対する触媒能の向上を達成した。 以上より、本博士論文では五核金属錯体がCO₂の有効利用に関する効果的な触媒として機能することを明らかにした。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (赤 井 拓 哉)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教授 正岡 重行
	副 査	教授 伊東 忍
	副 査	教授 菊地 和也
	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 鳶巣 守
	副 査	教授 平野 康次
	副 査	教授 塚本 守
	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 本論文で学位申請者は、五核金属錯体を基盤とした、二酸化炭素有効利用のための触媒システムの構築に関する研究に取り組んでいる。特にCO₂をCOやギ酸へ還元する反応、及びギ酸の脱水素化反応に対する触媒開発を行っている。 第1章では、金属イオン置換によるCO₂還元触媒の開発を行っている。優れた水の酸化触媒である鉄五核錯体の金属イオンをコバルトイオンに置換した、新規コバルト五核錯体（[Co₅(bpp)₆OH]³⁺、Co5、Hbpp = 3, 5-ビス(2-ピリジル)ピラゾール）を合成し、そのCO₂還元能について調査している。電気化学測定から、Co5は還元側に3つの可逆的な酸化還元波を示し、優れた多電子還元特性を有することが示唆される。この結果を受けて、Co5のCO₂還元能の調査を行い、照射下において生成物としてCOやギ酸が得られたことから、Co5が光化学的CO₂還元触媒として機能することを明らかにしている。 第2章では、Co5の光化学的ギ酸脱水素化能について調査している。照射によりCo5はギ酸を脱水素化し、水素とCO₂を生成することを明らかにしている。また、第1章の結果と合わせて、Co5はCO₂の二電子還元によるギ酸生成と、ギ酸の脱水素化による水素・CO₂生成からなる新規CO₂/HC00Hサイクルを構築することを見出している。また、反応機構解析の結果は、Co5の一電子還元体が、反応における重要な活性種として機能することを明らかにしている。そして、Co5のギ酸脱水素化能は、同様の条件下で進行する他の触媒と比較して最も高い触媒回転頻度（TOF = 229 h⁻¹）を示すことも明らかにしている。 第3章では、五核金属錯体への金属イオン置換によるCO₂/HC00Hサイクルの効率的な触媒の開発を行っている。金属イオンとして銅イオンを含む銅五核錯体（[Cu₅(bpp)₆OH]³⁺、Cu5）を合成し、その光化学的ギ酸脱水素化能及び、CO₂還元能を調査している。触媒能評価の結果は、Cu5は光化学的にギ酸の脱水素化を触媒し、水素を生成することを明らかにしている。Cu5のより正の第一還元電位は、活性種の形成をより容易にし、Co5よりも優れた触媒性能を示すことも明らかにしている。また、Cu5は光化学的CO₂還元を触媒し、Co5と比較してより高い活性及び、選択性でギ酸と水素を生成することも見出している。以上の結果より、CO₂/HC00Hサイクルに対する触媒能の向上を達成している。 以上のように、本論文は五核金属錯体がCO₂還元反応とギ酸脱水素化反応から構築される新規CO₂/HC00Hサイクルに対する効果的な触媒として機能することを示した意義深い研究である。本研究で得られた知見は、多核金属錯体を用いたCO₂有効利用に関する触媒開発のさらなる発展につながると期待される。 よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。		