

氏名	久 司 美 登
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第152号
学位授与の日付	平成7年9月28日
学位授与の要件	数物科学研究科 構造分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Activation of Carbon Dioxide by Metal-Sulfur Clusters ～金属硫黄クラスターによる二酸化炭素の 活性化～
論文審査委員	主査 教授 花 崎 一 郎 教授 田 中 晃 二 教授 宇理須 恆 雄 助教授 山 下 敬 郎 教授 磯 邊 清（大阪市立大学）

これまで、様々な金属錯体がCOやHCOO⁻の生成を伴う電気化学的、光化学的CO₂還元を触媒することが示されており、CO₂は金属上で活性化されると考えられている。低原子価金属上へのCO₂の求電子的攻撃により形成されるMetal-η¹-CO₂錯体([M-CO₂]ⁿ⁺)はプロトン供給可能な反応系ではプロトン化を受けてHCOO⁻やCO生成への前駆体である[M-C(O)OH]⁽ⁿ⁺¹⁾⁺や[M-CO]⁽ⁿ⁺²⁾⁺を形成する。(式1)

一方、プロトン源が存在しない反応系では、Metal-η¹-CO₂錯体は別のCO₂への酸素原子移動反応を起こし[M-CO]²⁺とCO₃²⁻を与える事も知られている。(式2)

その結果、非水溶媒での金属錯体触媒による電気化学的CO₂還元ではCO₂の還元的不均化反応(Reductive Disproportionation)によるCOとCO₃²⁻生成が起こりやすくなる。(式3)

式1、式2から予想されるように金属イオン上ではCO₂からCOへの変換がスムーズに進行するため、金属錯体触媒によるCO₂還元でのシュウ酸等のC2化合物生成(式4)

は困難であると考えられる。そのうえCO₂のカップリング反応による触媒を用いないシュウ酸生成反応は、E(CO₂/CO₂⁻)=-2.21V(vs. SCE)とかなり負の標準酸化還元電位を示すため熱力学的には起こりにくいプロセスである。事実、金属錯体触媒を用いた均一系のCO₂還元での反応生成物はこれまでCOかHCOO⁻に限られている。

本研究の目的はCOやHCOO⁻生成を伴わない新しいCO₂還元反応を見だし、CO₂の活性化に対して新たな概念を創出することである。本論文では金属硫黄クラスターを用いることにより、均一系触媒による電気化学的CO₂還元反応において初めて達成した選択的シュウ酸生成について述べる。

最近、我々の研究グループでは[Fe₆Mo₂S₈(SEt)₉]⁵⁻の架橋硫黄原子上で活性化されたCO₂とチオエステルとの反応における触媒的α-ケト酸生成反応を報告している。第2章では、この反応機構を明らかにするため2電子還元されたFeMoSクラスター[Fe₆Mo₂S₈(SR)₉]⁵⁻(R=Et and Ph)とCO₂との相互作用を検討した。FeMoSクラスターの還元体とCO₂との相互作用を電解条件下で観察するため新たに電解IRセルを開発した。電解条件下で赤外吸収スペクトルを測定するための電気化学セル(電解IRセル)は可視紫外吸収スペクトル測定用OTTLEセル(Optically Transparent Thin-Layer Electrode)を参考に新しく開発した。電解IRセルは一組のKBrの窓板に電極を組み込んだパラフィルム(R)製のスペーサーをはさみこむことにより作成した。電極系は3電極方式を採用し金メッシュの作用電極と白金線の対電極とを薄層内に配置しルギン管で参照電極を薄層から隔離した。CO₂飽和CD₃CN中-1.50Vで(Bu₄N)₃[Fe₆Mo₂S₈(SPh)₉]の定電位電解を行ないなが

ら赤外スペクトルを観測すると1678と1641cm⁻¹に[Fe₆Mo₂S₈(SPh)₉]⁵⁻に付加したCO₂のV(CO₂)と帰属される強い吸収が現れた。これらの吸収は-0.80Vで再酸化する過程で完全に消滅した。さらに、CO₂飽和CH₃CN中-1.50Vで(Bu₄N)₃[Fe₆Mo₂S₈(SPh)₉]の定電位電解を続けると触媒的にシュウ酸が生成していることがわかった。

次に、FeMoSクラスター[Fe₆Mo₂(μ₃-S)₈(SR)₉]³⁻(R=Et and Ph)に加えて、CH₃CN中でM₃S₂クラスター([(CoCp)₃(μ₃-S)₂]²⁺と[(MCp*)₃(μ₃-S)₂]²⁺(M=Rh and Ir)を触媒とする電気化学的CO₂還元反応を検討した。これらの3種類のM₃S₂クラスターの2電子還元体は電気化学的CO₂還元反応においてCOやHCOO⁻の生成を伴わない選択的シュウ酸生成反応(式4)をスムーズに触媒することが明らかとなった。

第3章では([(CoCp)₃(μ₃-S)₂]²⁺のCO₂還元触媒能について検討した。CO₂雰囲気下、-1.50Vで定電位電解により調製した([(CoCp)₃(μ₃-S)₂]²⁺はシュウ酸生成反応(式4)触媒能をもたず電解中に分解してしまう。それに対して、-0.70Vで定電位電解により調製した([(CoCp)₃(μ₃-S)₂]⁰は電流効率80%でシュウ酸生成反応をスムーズに触媒した。水中(pH=0, 25度)でのH₂C₂O₄の標準酸化還元電位が-0.475V(vs. NHE)であることを考慮すると、-0.70Vで調製した([(CoCp)₃(μ₃-S)₂]⁰によりシュウ酸が生成する反応系の開発は熱力学的にも注目に値する。

第4章では、シュウ酸生成の中間体として、[(RhCp*)₃(μ₃-S)₂]⁰とCO₂の1:2付加体の形成を直接的に観測したことについて述べる。CO₂飽和CD₃CN中、[(RhCp*)₃(μ₃-S)₂](BF₄)₂の-1.50Vでの定電位電解しながら赤外吸収スペクトルを測定すると1680、1633、及び1605cm⁻¹の3つの新たな吸収帯の出現が観測された。0Vにおける電解溶液の再酸化操作で、1680と1605cm⁻¹の2つの吸収帯は完全に消滅したが、シュウ酸のν(CO₂)に帰属される1633cm⁻¹の吸収帯は減少せず残った。活性種の赤外吸収スペクトルにおける2つのν(CO₂)吸収帯の出現は、シュウ酸が[(RhCp*)₃(μ₃-S)₂]⁰上において活性化された2分子のCO₂のカップリング反応により生成した事を示している。

第5章ではM₃S₂クラスターを用いた電気化学的CO₂還元におけるシュウ酸生成反応の活性種と反応機構について述べる。[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂(CH₂CN)]⁺の組成をもつ赤色の結晶が、-1.50Vでの[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂]²⁺を触媒とする電気化学的CO₂還元におけるシュウ酸生成の活性種として単離できた。

[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂(CH₂CN)]⁺の組成をもつこの活性種は、x線構造解析の結果、溶媒のCH₃CNに起因すると思われる直線状のCH₂CNが末端の炭素で[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂]⁺のCp*配位子の一つに結合し、その結果生じたCp*CH₂CN配位子はη⁴モードでイリジウムに配位している、[(IrCp*)₂(IrCp*CH₂CN)(μ₃-S)₂]⁺であることが判明した。[(IrCp*)₂(IrCp*CH₂CN)(μ₃-S)₂]⁺においては、一つのη⁵-Cp*がη⁴-Cp*CH₂CNに置き変わったことにより部分的にIr-SやIr-Ir結合の伸びがみられた。このようなIrの配位不飽和性の増加と骨格の歪みによる空間の増大で、[(IrCp*)₂(IrCp*CH₂CN)(μ₃-S)₂]⁺では[Ir, Ir]、あるいは[Ir, S]への2分子のCO₂の求電子的な攻撃が可能と考えられる。したがって、[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂]²⁺を触媒とする-1.50Vでの電気化学的CO₂還元反応では[(IrCp*)₂(IrCp*CH₂CN)(μ₃-S)₂]⁺がシュウ酸生成の活性種であると推測される。

本研究では、M₃S₂骨格をもつ一連の金属硫黄クラスター(M=Ir, Co, Rh)が電気化学的CO₂還元反応においてCO₂の還元的不均化反応(式3)を伴わず選択的シュウ酸生成(式4)

触媒として有効であり、均一系反応におけるCO₂から O₂CCO₂⁻へのスムーズな変換は金属-硫黄クラスター上の [M、M]あるいは [M、S]で補足された2分子のCO₂のカップリング反応によって可能であることを初めて明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は金属硫黄クラスターを用いた二酸化炭素の電解還元反応により、炭素-炭素結合生成を目指して、シュウ酸などのC₂化合物を合成する可能性を追及したものである。著者はまず、金属クラスターとCO₂との相互作用を検討するため赤外吸収測定用セルを制作し、これを用いて[Fe₆Mo₂(S)₈(SPh)₉]⁵⁻に付加したCO₂によると思われる吸収を見出した。しかしながら、解離した配位子とCO₂の相互作用に妨害されて明確な結果は得られなかった。ついで、このような妨害を避けるため、[(CoCp)₃(μ₃-S)₂]²⁺の様なM₃S₂型クラスターについて検討した。その結果、まず[(CoCp)₃(μ₃-S)₂]²⁺を触媒として用いると、高い電流効率でシュウ酸が生成することを見出した。また、[(RhCp*)₃(μ₃-S)₂]⁰を触媒とした場合の赤外スペクトルの測定から、2個のCO₂分子が触媒と結合して反応することによりシュウ酸が生成していることを結論づけた。さらに、[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂]²⁺を触媒として用いると、[(IrCp*)₃(μ₃-S)₂(CH₂CN)]をシュウ酸生成の活性種として単離することができることを明らかにした。これについてX線構造解析をおこない、Ir-SやIr-Irの結合距離が伸びていることを見出した。このために、この活性種中では金属原子の不飽和性が増加するとともに、骨格の歪が大きくなり、CO₂のIr-IrあるいはIr-S結合への付加が容易になっていると推論した。

本研究は、金属クラスターを触媒として用いたCO₂の電解還元反応において、COやCO₃²⁻としてではなく、シュウ酸をはじめとするC₂化合物の合成を効率よく行うという研究の一環として遂行されたものであるが、赤外吸収スペクトルを試料溶液を電解しながら測定するセルを工夫して測定に成功し、また、X線構造解析によって中間活性種の構造を決めるなど、実験的な事実を積み重ねることによって、金属-硫黄クラスターの金属-硫黄、あるいは金属-金属結合に付加した2個のCO₂分子のカップリングによることを明らかにした。このような点で、本研究は着実な実験技術と考察によってこの研究分野にあらたな知見をもたらしたものとして評価できる。学位の授与に相当する論文であると判定する。

口述試験は、学位論文の記述にしたがって研究成果を発表し、試験委員が随時質問を行うというかたちで約3時間にわたって行われた。発表は十分に準備された図表等を用いて本研究の重要な点を明確に説明し、満足すべきものであった。本論文の中心をなす成果のうち、とくに新しい発見である、2個のCO₂が錯体に付加してシュウ酸をつくるという反応機構について興味もたれ、試験委員の間から多くの質問、意見が出された。これらの議論の中には現状で答の得られない点も少なくなかったが、久司君は不明な点は不明としたうえでこれらの質問にも的確に答え、十分な基礎的知識と理解力を持っていることを示した。公開発表においても、明快、かつ要点を整理した発表を行い、とくに問題はなかったと思われる。また、論文は日本語で書かれているが、試験結果、および、発表された報文から見て外国語の能力についても問題ないと思われる。以上の点から、久司美登君は学位授与に相当する基礎学力、発表能力を身につけていると判断する。