

(様式3)

## 博士論文の要旨

氏 名 石見 輝

論文題目 Design and Construction of Water Oxidation Systems via Rational Assembly of Molecular Catalysts

昨今の環境問題やエネルギー問題の観点から、持続可能な社会の実現のためのクリーンなエネルギー生産の需要が高まっている。中でも、水の酸化反応( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ )は、地球上に豊富に存在する水を原料として、化学燃料などの生産に必要なプロトンや電子の供給源として利用できる反応であることから、極めて重要な反応である。天然においてこの反応は、光化学系 II と呼ばれるタンパク質が担っており、温和な条件での高効率な反応が実現していることが知られている。活性中心の酸素発生複合体(oxygen evolving complex: OEC)は、電荷やプロトン・基質である水を輸送するアミノ酸残基に囲まれており、このような複雑な構造が高効率な反応の鍵であると考えられる。一方、金属錯体を基盤とした水の酸化反応触媒系では、活性中心の構築や電極上への担持が主たる関心であり、OEC の周囲の環境を模倣した例は非常に少ない。そこで本研究では、酸素発生反応の高効率化を目的に、触媒活性中心の周囲の環境に着目した新たな酸素発生触媒システムの構築について研究を行った。

本博士論文では、序論に引き続き第 1 章で、電解重合によるコバルト 4 核錯体ポリマーの電気化学的酸素発生反応について報告している。水の酸化反応を触媒することが報告されているキューバン型コバルト 4 核錯体を活性中心に、ホール輸送効果をもつカルバゾールを配位子に導入した金属錯体触媒モジュールを新規に合成した。合成した錯体の電気化学特性を調査するためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、カルバゾールが酸化された後から次第に電流値が増大していく挙動が観測され、電極上に堆積物が生じていることが明らかとなった。この堆積物について、紫外可視近赤外分光測定・走査電子顕微鏡測定・エネルギー分散型 X 線分析により詳細に調査したところ、酸化条件下でのカルバゾールの二量化によりコバルト錯体が電極表面上で重合していることを示唆する結果が得られた。また、赤外分光測定およびリン酸イオンとコバルトからなる無機物による対照実験から、生成したポリマーがもとのコバルト錯体の構造を維持していることが確認された。コバルト錯体ポリマーの電荷輸送能を調査するために、コバルト錯体ポリマーを生成させた電極を作用電極として用いた電気化学的インピーダンス測定を実施した。その結果、同じ活性中心の構造を持つポリマーでない錯体と比較して小さな電荷移動抵抗値が得られ、コバルト錯体ポリマーが高い電荷輸送能を持つことが判明した。水の酸化反応に対する触媒能を調査するために、緩衝液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、中性条件で触媒反応を示す大幅な電流値の増加が観測された。同様の条件で定電位電解を実施し、気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、90%を超えるファラデー効率で酸素の発生が確認されたことから、コバルト錯体ポリマーが水の酸化反応を触媒することを明らかにした。また、ポリマーでない錯体を担持させた対照実験から、重

合したカルバゾールの存在が触媒反応に不可欠であることが判明し、金属錯体触媒へ電荷輸送能をもつ材料を導入することが触媒活性の向上に有効な手段であることを示すことができた。

第2章では、第1章の設計をルテニウム錯体に拡張した系について報告している。水の酸化反応を触媒することが報告されているルテニウム単核錯体を活性中心に、カルバゾールを配位子に導入した金属錯体触媒モジュールを新規に合成した。電気化学特性を調査するためにサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、カルバゾールの酸化に伴う電流値の増加が確認され、合成したルテニウム錯体についても電極上での重合が示唆された。得られたポリマーは、紫外可視近赤外分光測定および赤外分光測定により詳細な分析を行い、ポリマーがカルバゾールの二量化により生成していること、もとのルテニウム錯体の構造を維持していることが確認された。電荷輸送能を調査するために、電気化学的インピーダンス測定を行ったところ、電荷移動抵抗の大幅な減少が確認された。同様の活性中心の構造をもつポリマーでない錯体と比較しても、小さな電荷移動抵抗を示すことから、得られたポリマーが高い電荷輸送能を持つことが明らかになった。水の酸化反応に対する触媒能を調査するために、緩衝液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、中性条件で触媒反応を示す大幅な電流値の増加が観測された。同様の条件で定電位電解を実施し、気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、酸素の発生が確認されたことから、ルテニウム錯体ポリマーも水の酸化反応を触媒することを明らかにした。また、ポリマーでない錯体を担持させた対照実験から、重合したカルバゾールの存在が触媒反応に不可欠であることが判明した。したがって、電荷輸送材料としてカルバゾールを配位子に導入する設計が様々な錯体に対して有効であることを実証した。

第3章では、コバルト4核錯体の非共有結合を利用した超分子フレームワーク触媒について報告している。相補的アレーン-パーフルオロアレーン(Ar-Ar<sup>F</sup>)相互作用部位を有する配位子を導入したコバルト4核錯体を新規に合成した。この錯体をクロロホルム-ペンタン溶媒から結晶化させ、その構造を単結晶X線回析により分析した。その結果、Ar-Ar<sup>F</sup>相互作用を介した多孔性のフレームワーク構造をとり、基質の効率的な取り込みが期待される構造であることが明らかとなった。また、SQUEEZEプログラムを用いた詳細な解析の結果、細孔の空隙率は60%を超えることも明らかとなった。得られた結晶の触媒活性を評価するために、結晶を電極上に担持した状態で緩衝液中のサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、電流値の増加が確認されたことから、電気化学的に水の酸化を触媒することが示唆された。

以上の結果を総括し、本研究では金属錯体触媒を戦略的に集積化することで、OECに倣った活性中心の周囲の構造を構築する手法の確立、ならびにその解析に成功したと結論付けている。