

氏 名 岡部 佑紀

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1896 号

学位授与の日付 平成29年3月24日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Synthesis, Properties and Catalytic Activities for CO₂
Reduction of Porphyrins and Porphyrin Complexes Bearing
 π -Conjugated Substituents

論文審査委員 主 査 教授 江原 正博
准教授 正岡 重行
准教授 榎山 儀恵
准教授 鈴木 敏泰
准教授 田中 大輔 関西学院大学

論文の要旨

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

太陽光等の再生可能エネルギーを貯蔵・輸送可能な化学エネルギーへと変換する技術の開発はエネルギーの有効利用に向けた重要な課題である。とりわけ、高効率な CO₂還元技術の開発は現在人類が抱えるエネルギー問題・環境問題いずれの解決にも大きく貢献できる点で大きな注目を集めている。一方、金属ポルフィリン錯体は CO₂還元反応に対する触媒として機能することが報告されている。さらにポルフィリン錯体は骨格上の *meso* 位へ種々の置換基を導入することで、その物理的性質のチューニングが可能であるという点でも優位性を有している。実際にこのようなポルフィリン錯体の特性を利用し、酸性・塩基性、電子供与性・電子求引性を有する置換基の導入により、その触媒能を変化させられることが報告されている。ポルフィリン骨格のチューニングの手法の 1 つとして特異な光・電子物性を示す広い π 共役系を有する置換基の導入が考えられる。しかしながら、このような置換基を導入した金属ポルフィリン分子を用いた CO₂還元に関してはほとんど研究例が存在していなかった。そこで本研究では、ポルフィリン骨格に種々の π 共役置換基を導入した新たな金属ポルフィリン錯体を合成し、得られた錯体の電子状態と CO₂還元反応に対する触媒活性の変化を調査することとした。

本博士論文は、序論に引き続き第 1 章において、種々の置換基を *meso* 位へ導入したポルフィリン分子の合成並びに物性に関して報告している。置換基としては、フェロセニル、アントラセニル基等を選択し、置換基に応じた合成法の確立を行うとともに、得られた分子の分光測定及び電気化学測定を行うことで、置換基の導入が分子の電子状態に与える影響に関して議論している。

第 2 章では、第 1 章で得られた知見を基に π 共役置換基を導入したポルフィリンならびに金属ポルフィリンの合成・物性・CO₂還元特性に関して報告している。 π 共役置換基としては、フェニル(**Ph**)、ピレニル(**Py**)、ビフェニル(**PPh**)、ピレニルフェニル(**PPy**)基を選択した。それぞれ対応するアルデヒドとピロールとをプロピオン酸またはジクロロメタン中で縮合させポルフィリン骨格を形成した後、DMF または NMP 中で塩化鉄四水和物との反応により鉄錯体を合成することに成功している。得られたフリーベースポルフィリン

(**H-Ph**, **H-Py**, **H-PPh**, **H-PPy**) の 1,2-ジクロロベンゼン (*o*-DCB) 中における紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、全ての構造において **H-Ph** よりもレッドシフトしている事が確認された。鉄錯体も同様の傾向を示し、鉄挿入による Q 帯の減少が見られた。フリーベースポルフィリン (**H-Ph**, **H-Py**, **H-PPh**, **H-PPy**) の *o*-DCB 中の Ar 雰囲気下での電気化学 (CV) 測定を行ったところ、それぞれポルフィリン環の酸化還元由来する 2 つの可逆波が観測された。また、鉄ポルフィリン錯体 (**Fe-Ph**, **Fe-Py**, **Fe-PPh**, **Fe-PPy**) についても同様の測定を行ったところ、中心金属の鉄由来する Fe(III) から Fe(0) までの 3 つの可逆な酸化還元波が得られた。いずれの化合物も置換基に依存した電位の大きなシフトは見られなかった。鉄錯体に関しては CO₂ 雰囲気下での CV 測定を行い、CO₂還元能についても調査した。全ての錯体において Fe(I) から Fe(0) の還元に伴い、電気化学的 CO₂還元反応による触媒電流が観測された。また Ar 雰囲気下 DMF 中の CV を測定したところ、*o*-DCB 中と

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

比較してより大きな触媒電流が観測され、ピレニル基を有する錯体 **Fe-Py** において、もっとも大きな触媒電流が観測された。置換基に由来した酸化還元電位の変化がほとんどないことを考量すると、触媒電流値の変化は、置換基導入による活性中心の電子的性質の変化ではなく、立体的に嵩高く疎水的なピレニル基により触媒中心付近の疎水空間が形成されることで基質である CO_2 濃度が増大したことに由来していると考えられる。

第 3 章では、第 2 章で行った研究成果を礎に、触媒中心付近への疎水空間の積極的構築を目指し研究を行った。本研究では、疎水空間を導入するための手法として、ポルフィリン分子の自己集合によりフレームワーク構造を構築することを考えた。そのために、自己集合状態の制御ユニットとしてピレン部位を用いることとした。 π 平面置換基の一つであるピレンは非共有結合性の相互作用により規則性の高い構造体へと集積しうる興味深い分子である。すなわち、ピレン部位を触媒分子に導入できれば、室温での自己集合により強固なフレームワーク構造が構築でき、疎水性空間を有した触媒材料の構築が可能であると予想される。これらの知見に基づき、ポルフィリン分子に対しピレン部位がフェニレン架橋を介して導入された 4 回対称性を有する分子(**H-BPPy**)を新たに設計した。**H-BPPy** の合成は、対応するアルデヒドとピロールとの縮合反応、並びに引き続く **DDQ** による酸化反応により行った。さらに **H-BPPy** を酢酸コバルト四水和物と共にマイクロウェーブ条件で加熱し、中心金属としてコバルトイオンを有する錯体 **Co-BPPy** を得た。**Co-BPPy** の電気化学測定を行ったところ、 CO_2 雰囲気下で触媒電流が観測されたため CO_2 還元触媒として機能することが示唆された。そこで次に、**Co-BPPy** を用いたフレームワークの構築に関して検討を行った。**Co-BPPy** は末端に導入した *tert*-ブチル基の効果により各種有機溶媒に高い溶解性を示したため、THF とヘキサンの二層系拡散法により結晶化を試みたところ、良好な単結晶が得られた。得られた結晶のパッキング構造を確認したところ、9.03、8.64 Å の空孔を有するフレームワークを形成することがわかった。空孔は疎水性で、そのサイズが CO_2 の分子サイズよりも充分に大きいため CO_2 濃縮チャネルとしての機能が期待される。

以上の結果を総括し、本研究では種々の π 共役置換基を有するポルフィリン分子及び金属ポルフィリン錯体の合成を達成するとともに、その電子的性質ならびに CO_2 還元に対する触媒能を明らかにした。また CO_2 還元の進行に有利に働くと予想される疎水空間を積極的に導入した構造体の構築にも成功したと結論付けている。

Summary of the results of the doctoral thesis screening

太陽光等の再生可能エネルギーを貯蔵・輸送可能な化学エネルギーへと変換する人工光合成技術の開発はエネルギーの有効利用を考える上で極めて重要である。とりわけ、高効率な二酸化炭素(CO₂)還元技術の開発は現在人類が抱えるエネルギー問題・環境問題いずれの解決にも大きく貢献できる点で大きな注目を集めている。本学位論文では、CO₂を一酸化炭素(CO)へと高効率で変換可能な触媒材料の開発を目的とし、金属ポルフィリン錯体を研究対象の中心に据えた触媒開発基礎研究についてまとめている。論文の概要は以下の通りである。

第1章では、*meso*位に種々の置換基を導入した各種ポルフィリン並びに鉄ポルフィリン錯体の合成および物性に関して報告している。置換基としては、電子供与・求引、 π 共役、酸化還元能を有する6種類を選択した。それぞれの置換基の性質に応じた分子の合成法を確立し、また合成したポルフィリンならびに鉄ポルフィリン錯体は、¹H NMR測定、元素分析および単結晶X線構造解析により同定を行っている。さらに得られた分子に関して分光測定及び電気化学測定を行い、置換基の導入が分子の電子状態に与える影響に関して議論している。

第2章では、第1章で得られた知見を基に π 共役置換基を導入したポルフィリンならびに金属ポルフィリンの合成・物性・CO₂還元特性に関して報告している。 π 共役置換基としては、フェニル(**Ph**)、ピレニル(**Py**)、ビフェニル(**PPh**)、ピレニルフェニル(**PPy**)基を選択した。これらの置換基を*meso*位に導入したポルフィリン分子に関して、条件を十分に検討し目的分子の合成が達成されている。更に、鉄イオンとの反応によりすべてのポルフィリン分子について、対応する鉄ポルフィリン錯体が得られている。ポルフィリン分子ならびに金属ポルフィリン錯体に関して、その電子状態を紫外可視吸収スペクトル測定およびアルゴン雰囲気下での電気化学測定により検討している。その結果、 π 共役置換基がポルフィリン骨格の電子状態に与える影響は小さいことが示された。一方、鉄ポルフィリン錯体に関しては、CO₂雰囲気下での各種電気化学測定も併せて行い、これらの錯体が電気化学的条件下でCO₂還元反応を触媒することを明らかにしている。生成物としてはCOが主成分として得られている。また、CO₂還元触媒能は導入した置換基に応じて大きく変化することも見出された。上述の通り置換基に由来した電子状態の変化はそれほど大きくないことから、CO₂還元触媒能の変化は、立体的に嵩高く疎水的なピレニル基により触媒中心付近に疎水空間が形成されることで、基質であるCO₂の濃度が活性点近傍で増大したことに由来するものであると結論付けている。

第3章では、第2章で行った研究成果を礎に、触媒中心付近への疎水空間の積極的構築を目指し研究を行った。この目的に合致した触媒分子を新規にデザインし、複数の合成経路を検討し、最終的に目的分子の合成に成功している。得られた触媒分子の電気化学測定を行い、CO₂還元触媒として機能することを示すデータを得ている。また、触媒分子を用いた分子の自己集積化についても検討を行っている。その結果、CO₂の濃縮場として機能しうる疎水性空間を有したフレームワーク構造が構築されていることを明らかにしている。

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

以上のように、本学位論文では、CO₂還元触媒機能を有する新規金属ポルフィリン錯体の創出に成功した。また分子構造と触媒活性の相関に関する調査がなされており、学術的意義は十分に大きいと認められる。以上より、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。