

氏 名 石見 輝

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2216 号

学位授与の日付 2021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
学位規則第6条第1項該当

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

論文審査委員 主 査 山本 浩史
構造分子科学専攻 教授
小林 玄器
構造分子科学専攻 准教授
榎山 儀恵
機能分子科学専攻 准教授
草本 哲郎
機能分子科学専攻 准教授
山田 鉄兵
東京大学 大学院理学系研究科 教授
正岡 重行
大阪大学 大学院工学研究科 教授

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($\text{Ar}\cdot\text{Ar}^{\text{F}}$)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、 $\text{Ar}\cdot\text{Ar}^{\text{F}}$ 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。

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 石見 輝Thesis Title
論文題目 Design and Construction of Water Oxidation Systems via Rational Assembly of Molecular Catalysts

環境問題やエネルギー問題の観点から、近年、化学エネルギーをクリーンに生産する技術の開発に対する需要は高まる一方である。このクリーンな化学エネルギーの生産を考える上で、水の 4 電子酸化による酸素発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 、以下では単に酸素発生反応と呼称する) は、極めて重要な位置を占める。なぜならば、酸素発生反応を用いることで、地球上に豊富に存在する水を原料として、化学エネルギーの生産に必要なプロトンや電子を供給できるからである。天然において、酸素発生反応は光化学系 II と呼ばれるタンパク質によって行われ、温和な条件での高効率な反応が実現している。このとき、酸素発生反応の活性中心となる酸素発生複合体 (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いる。そして、「活性中心」近傍に存在するアミノ酸残基により「電荷伝達経路」と「物質輸送チャネル」が形成され、これら活性中心近傍の機能性ユニットの存在が高効率な反応を達成する上での一つの重要な鍵であると考えられている。一方、これまで行われてきた人工的な酸素発生触媒系の開発研究では、「活性中心」の構築にその主眼が置かれ、「活性中心」近傍への「電荷伝達経路」や「物質輸送チャネル」の合理的な配置、すなわち天然系の酸素発生反応の進行に当たって重要な要素である OEC の周囲の環境の人工的な模倣を達成した例は稀少である。上記の背景に基づき、出願者は本博士論文において、人工系における触媒活性中心の周囲の環境制御、特に「電荷伝達経路」と「物質輸送チャネル」の戦略的導入を志向した革新的酸素発生触媒システムの構築について報告している。

本博士論文では、序論に引き続き第 1 章で、「活性中心」と「電荷伝達経路」との機能統合に関して報告を行っている。まず、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設計・合成した。そして、得られた錯体のサイクリックボルタンメトリー測定において、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・赤外分光測定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、ポリマー (**Poly-1**) が形成されていることが確認された。引き続いて、電気化学的インピーダンス測定によって **Poly-1** の電荷輸送能を評価したところ、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。更に、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

一測定を実施し、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行い、反応後の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。対照実験として、ポリマーでない錯体を担持させた電極の触媒評価を行ったところ、酸素発生反応に由来する電流値はほとんど観測されなかった。以上の結果から、触媒材料中に電荷移動サイトを導入することが高効率な酸素発生反応に不可欠であることが判明した。すなわち、金属錯体触媒活性中心と電荷輸送サイトとを統合することが、良好な酸素発生触媒システムを構築する上で、重要な戦略となることが示された。

第2章では、第1章で提唱された酸素発生触媒システムの開発指針をルテニウム錯体触媒に拡張する試みについて報告している。水の酸化反応を触媒として機能することが知られるルテニウム単核錯体からなる活性中心に対し、配位子としてカルバゾールを導入した金属錯体触媒モジュールを新規に設計・合成した。この錯体を電気化学的に酸化することで、ポリマー状の材料 (**Poly-2**) が生成することが判明した。そして、**Poly-2** を各種測定により、触媒活性中心の構造が維持されていることならびに電荷移動サイトであるビスカルバゾール部位が生成することを確認している。更に、電気化学的インピーダンス測定から、電荷移動抵抗の大幅な減少が確認され、**Poly-2** が高い電荷輸送能を持つことを明らかにした。**Poly-2** の触媒能に関しては、緩衝液中でのサイクリックボルタンメトリー測定ならびに定電位電解実験により評価し、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示された。以上より、カルバゾール部位を有する金属錯体触媒の電解重合による酸素発生触媒システムの開発戦略が様々な錯体に対して有効であることが実証された。

第3章では、「活性中心」と「物質輸送チャネル」との機能統合に関して報告している。まず、コバルト4核錯体に対し、相補的アレーン-パーフルオロアレーン (Ar-Ar^{F}) 相互作用部位を有する配位子を導入した金属錯体を新規に合成・合成した。この錯体を自己集積化させたところ、 Ar-Ar^{F} 相互作用を介した多孔性のフレームワーク構造 (**FL4**) 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単結晶X線構造解析の結果から明らかとなった。また詳細な解析の結果、細孔の空隙率は50%を超えることも判明した。一方、錯体の合成条件を変化させることで、細孔を持たない構造体の構築 (**L4'**) にも成功している。**FL4** ならびに **L4'** 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。その結果、フレームワーク構造をとる **FL4** においては酸素発生に由来すると考えられる触媒電流が観測されるが、細孔を持たない **L4'** においては、触媒電流がほとんど観測されなかった。以上の結果から、活性中心と物質輸送チャネルとを合理的に複合化させることで、酸素発生触媒能が向上することが実証された。

以上述べた通り本学位論文では、酸素発生触媒の「活性中心」近傍に、「電荷伝達経路」あるいは「物質輸送チャネル」を合理的に配置する手法を確立した。さらに、得られた機能複合型材料においては、複数の機能の協奏的效果が発現し、その結果良好な触媒能がえられることを見出している。本研究により見出された戦略は、酸素発生触媒システムの開発に新たな指針を提供する極めて独創的なものであり、その学術的意義は極めて高いと認められる。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。