

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 鎌田 健司

論文題目 Development of Catalytic Reduction of CO₂
 Using Self-Photosensitized Noble Metal Complexes
 with Tetradentate PNNP Ligands
 ((PNNP)型四座配位子を有する自己光増感型の
 貴金属錯体を用いた二酸化炭素の
 触媒的還元反応の開発)

論文審査担当者

主査	名古屋大学物質科学国際研究センター	教授	博士(工学)	斎藤 進
委員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所			
		教授	博士(工学)	伊丹 健一郎
委員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所			
		教授	博士(工学)	山口 茂弘
委員	名古屋大学大学院理学研究科	教授	博士(工学)	荘司 長三

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

二酸化炭素 (CO₂) の光還元反応は、太陽光エネルギー変換による炭素資源再利用という観点で将来的に、資源・エネルギー問題の解決に資する科学技術である。CO₂ を効率的に光還元するこれまでの均一系の光触媒系では、光増感剤と触媒の二種類の金属錯体が必要であった。一方、自己光増感型の CO₂ 還元錯体 (分子) 触媒であれば単独 (一種類) の単核錯体で CO₂ の光還元触媒系を構築できる。しかし、単独で単核の金属錯体は光耐久性、光吸収効率 (量子効率)、電子移動効率、ギ酸選択性の面で不十分だったことに加えて、ほぼ全ての関連する光還元系では有機溶媒中での反応であった。水中での光還元反応も視野に入れて申請者はこれら既存の問題点を克服しうる自己光増感型の単核・単独 CO₂ 光還元錯体触媒を開発している。

まず申請者は、PNNP 型四座配位子を有する新規なイリジウム錯体 ((PNNP)Ir 錯体) を開発し、特にその配位子であるピピリジン (bpy) 部位に嵩高い 2,4,6-トリメチルフェニル (Mes) 基を導入した錯体を用いた場合に、最も高い光耐久性と触媒活性を示す高効率な CO₂ の可視光還元反応に成功している。高温・高 H₂ 圧条件下でも長時間触媒活性を保つ頑健な水素化触媒である (PNNP)Ir 錯体は、照射下においても触媒活性を長時間維持し、CO₂ 光還元において高い触媒回転数 (TON) >10,000 を示した。反応量子収率 (QY) は 49% である。従来の自己光増感型 CO₂ 光還元錯体触媒と比較して TON は二桁向上し、QY は世界最高値である。加えて立体的および電子的な性質が異なる 4 種類の (PNNP)Ir 錯体を合成のうえ CO₂ 光還元における触媒活性と反応機構を調査している。質量分析により、bpy の還元による触媒失活が立体効果によって抑制されることを証明した。各種スペクトル測定および電気化学測定によって、光励起錯体が還元的に消光されて生成した一電子還元種 Ir(II)種と CO₂ が反応すると HCO₂H が生成し、Ir-H 結合から脱プロトン化して形成された Ir(I)種と CO₂ が反応すると一酸化炭素 (CO) が生成することを見出した。配位子(bpy)PCH₂ 基の水素原子の酸性度が高いことを対照実験によって確認し、このプロトン性 CH₂ 水素とヒドリド性 IrH 水素が CO₂ へと移動する外圈型の水素移動機構によって CO₂ が HCO₂H に還元されると提案している。

さらに申請者は、水溶液中で CO₂ 光還元反応を目指し、タンパク質と (PNNP)Ir 錯体を組み合わせる人工金属酵素の開発にも取り組んだ。酵素のヘム結合部に変異を加えたエルシニア菌由来のヘム獲得タンパク質に人工的に内包された (PNNP)Ir 錯体を人工金属酵素触媒として用い CO₂ の可視光還元を行なった結果、HCO₂H の生成 (TON ~18) を少量だが確認している。

続いて申請者は、新規な自己光増感型 (PNNP)ルテニウム (Ru) 錯体を用いた CO₂ 可視光還元反応の開発に取り組んでいる。塩基存在下、(PNNP)Ru 錯体を加熱処理することで CO₂ 還元活性の高い光触媒を実現した。触媒誘導期の短縮にも成功し、144 時間の光照射でも触媒活性を失わない特徴を顕在化させ、CO と HCO₂H 生成に関する合計の TON は ~800 に達し既存の Ru 錯体触媒の性能を大きく上回った。各種分析によって (PNNP)Ru 触媒の光物性および電気化学的物性を明らかにし、立体的に嵩高い PNNP 配位子によって分子修飾する頑健な錯体の分子設計が光励起寿命の短い Ru 錯体においても効果的だったことが示されている。

最後に申請者は、嵩高い PNNP 配位子をもつ新規な (PNNP)オスミウム (Os) 錯体を合成のうえ用い、可視光全波長吸収型 CO₂ 還元反応の開発に取り組んでいる。Bpy 系配位子をもつ Os 錯体は、同様の Ir 錯体や Ru 錯体と比較し広範な長波長光を吸収できる知見を利用して、(PNNP)Os 錯体の CO₂ 光還元反応における触媒活性を詳細に調査した。その結果、全波長可視光域のみならず赤色光 ($\lambda=630$ nm) や緑色光 ($\lambda=525$ nm) をそれぞれ単独で用いると高 CO 選択的 (~99%) に CO₂ 光還元が進行することを証明した。当該 (PNNP)Os 錯体は、赤色光単独で駆動する自己光増感型の CO₂ 光還元錯体触媒としては世界最初の例である。

以上の研究成果は、炭素資源問題やエネルギー問題の一部解決へとつながる CO₂ 化学変換のための実用的な触媒的還元法を提供しただけでなく、CO₂ 光還元に関与する自己光増感型の配位子-金属骨格の新しい分子設計指針を学術的に提示し、今後さらに高性能 (高活性・高光耐久性・高持続性) な CO₂ 光変換触媒の発展に貢献しうるものである。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。