

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲 第	号
------	---	-----	---

氏 名 若林 拓

論 文 題 目 Experimental and *In Silico* Investigations of Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using (PNNP)M-Type Base Metal Complexes

((PNNP)M 型卑金属錯体を用いた CO<sub>2</sub> 光還元反応の実験的および *in silico* 開発)

### 論文審査担当者

主 査	名古屋大学学際統合物質科学研究機構	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	九州大学先導物質化学研究所	准教授 博士(工学)	塩田 淑仁

## 論文審査の結果の要旨

枯渇資源のみに依存しない持続可能社会の実現に向けて、熱力学的に安定かつ速度論的に不活性な二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を還元によってよりエネルギー豊富なギ酸 ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) や一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) などの炭素資源へと変換し、燃料や基幹化学原料、およびファインケミカルとして有効活用することが求められている。申請者は種々の PNNP 型四座配位子を有する卑金属錯体である (PNNP)Fe 錯体および (PNNP)Cr 錯体と光エネルギーを吸収する有機光増感剤とを組み合わせ、 $\text{CO}_2$  光還元反応を実験的に開発した。さらに *in silico* 理論計算化学によって得られた記述子 (説明変数) と実験結果を機械に学習させ、 $\text{CO}_2$  光還元法に有効な卑金属錯体触媒を予測するための機械学習モデルを提案している。

申請者はまず、PNNP 型四座配位子を有する鉄錯体 Mes-(PNNP)Fe を開発している。貴金属を含む光増感剤の存在下において、Mes-(PNNP)Fe は  $\text{CO}_2$  光還元反応に対してほとんど触媒活性を示さない。一方で塩基による活性化処理を Mes-(PNNP)Fe に施すことによって、 $\text{CO}_2$  から  $\text{CO}$  への変換反応の触媒活性が劇的に向上し、触媒の耐久性も大幅に改善されている。また、過渡吸収分光法を用いて光増感剤の光励起に基づく光誘起電子移動過程を詳細に調べており、犠牲還元剤から光増感剤を経由して触媒分子まで電子が移動する各過程の反応速度定数を求め触媒作用機序の一端を明らかにした。

続いて申請者は、フェロセニル基で化学修飾された PNNP 型四座配位子を有するクロム錯体 Fc-(PNNP)Cr を開発している。Fc-(PNNP)Cr は有機光増感剤の存在下、 $\text{CO}_2$  から  $\text{HCO}_2\text{H}$  への変換反応を触媒し、その触媒回転数 (TON) は 1000 以上である。その反応機構に関して各種分光測定および量子化学計算を用いて詳細に調べたところ、フェロセニル基が Fc-(PNNP)Cr の光励起状態において電子供与基としてはたらき、電子不足な Cr 中心の電子密度を増加させていることが示唆された。また、Fc-(PNNP)Cr 分子は有機光増感剤分子と会合体を形成することによって実質 1 分子となり、その 1 分子の HOMO から LUMO への効率的な光誘起電子移動を実現している。触媒サイクルでは、リン配位子が Cr 中心から一時的に解離し錯体外部から金属中心への効率的なプロトン輸送をリレーする。これによって Cr 中心のプロトン化による Cr ヒドリド形成や Cr カルボキシラートからのギ酸形成の活性化エネルギーを大きく下げ、複数の円滑な反応経路を誘導したと結論づけている。

最後に申請者は、12 種類の (PNNP)M 錯体 (M=Cr および Fe) と 15 種類の有機光増感剤を組み合わせた 180 種類の触媒系に関して網羅的に  $\text{CO}_2$  光還元反応を行いその化学実験結果を、機械学習法を用いて解析することによって触媒構造と触媒性能の関係性を調査している。量子化学計算によって得られた錯体触媒および有機光増感剤の物性値を学習データ (説明変数) として用いることで、実験化学的に得られた生成物である  $\text{HCO}_2\text{H}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  の TON を高精度で予測する「教師あり」機械学習モデルを構築した。得られた機械学習モデルを解析、利用することによって、触媒活性および生成物選択性に影響を及ぼす錯体触媒および有機光増感剤の物性値を実験化学的な結果に頼らずに予測することにも成功した。

以上の研究成果は、貴金属の触媒に頼りがちであったこれまでの  $\text{CO}_2$  光還元反応分野に、地表上に豊富な卑金属の触媒を提供し、新たな分子触媒の設計指針を提示するものである。合理的に設計された四座配位子によって化学修飾された構造的に頑健な卑金属錯体を用いることで、より安価で実用的な  $\text{CO}_2$  の炭素資源化法の可能性を上げたとともに、再生可能エネルギーの化学エネルギーへの効率的な変換法の発展にも大きく貢献している。

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。