

Experimental and *In Silico* Investigations of Photocatalytic CO₂ Reduction

Using (PNNP)M-Type Base Metal Complexes

((PNNP)M 型卑金属錯体を用いた CO₂ 光還元反応の実験的および *in silico* 開発)

名古屋大学理学研究科
物質理学専攻 (化学系)
若林 拓

二酸化炭素 (CO₂) は近年の気候変動の原因物質であるとともに、安価で豊富に存在する魅力的な炭素資源である。光エネルギーを利用して CO₂ から一酸化炭素 (CO) やギ酸 (HCO₂H) などの還元生成物を得る CO₂ 光還元反応は、化学的な CO₂ 変換手法として大きな注目を集めている。この CO₂ 光還元反応を促進する触媒系として、金属錯体を用いたものが数多く開発されている。特に近年では、触媒系の実用的な応用を見据えて、安価な卑金属からなる触媒系が盛んに開発されている。

これまでに開発されてきた卑金属錯体触媒は、ポリピリジル配位子をはじめとした窒素系多座配位子とマンガン以降の後周期 3d 遷移金属を組み合わせたものがほとんどであった。特に、リン配位子を有する卑金属錯体は不飽和結合の水素化反応などの還元反応で盛んに研究されているにも関わらず、CO₂ 光還元反応ではその報告例はごく少数にとどまっている。このような卑金属錯体の CO₂ 光還元反応への有効性を開拓するため、申請者は PNNP 型四座配位子と卑金属を組み合わせた広範な (PNNP)M 錯体群を開発し、その触媒性能を実験的、計算化学的および情報化学的な観点から詳細に調査した。

第 1 章では、PNNP 配位子と鉄 (Fe) を組み合わせた金属錯体を合成し、これを触媒として用いた CO₂ 光還元反応触媒系を開発した。光増感剤および犠牲還元剤とともに可視光を照射したところ、開発した (PNNP)Fe 触媒はわずかな触媒活性しか示さなかった。一方、塩基による活性化処理を施した結果、(PNNP)Fe 触媒は CO₂ を CO に効率的に変換し、CO と HCO₂H の触媒回転数 (TON) は合計で 397 に達した。特筆すべき点として、(PNNP)Fe 触媒による触媒反応は 72 時間持続し、この触媒耐久性は報告されている Fe 錯体触媒と一線を画するものである。リン配位子が金属中心に与える電子的および立体的影響により不安定な反応中間体が安定化したため、このような高い触媒耐久性が達成できたと我々は考えている。また、触媒系における電子移動過程について過渡吸収分光法を用いて分析した。犠牲還元剤から光増感剤を経て (PNNP)Fe 触媒に電子が移動する各過程を詳細に調査し、それぞれの反応速度定数を求めることに成功した。

第 2 章では、フェロセニル (Fc) 基を有する PNNP 配位子とクロム (Cr) からなる金属錯体を合成し、これと有機光増感剤を組み合わせた貴金属フリーの CO₂ 光還元触媒系を開発した。一般的に Cr は還元力が弱い前周期金属に分類され、我々の知る限りでは CO₂ 光還元反応に用いられた例はこれまでに存在しない。今回我々は励起状態で酸化還元応答を示す

Fc 基を PNNP 配位子の骨格に導入することによって、電子不足な Cr を強力に活性化して触媒活性を発現させることに成功した。有機光増感剤および犠牲還元剤とともに可視光を照射したところ、開発した(Fc-PNNP)Cr 触媒は CO₂ を還元し HCO₂H を高効率かつ高選択的に与えた (TON_{HCO₂H} = 1061, 82%選択性)。九州大学吉澤研究室の協力のもと量子化学計算を行い、光励起状態において Fc 基から Cr 中心へ電子が移動している様子を解明した。加えて、(Fc-PNNP)Cr 触媒と有機光増感剤からなる複合体の形成が、これらの分子間での高効率な電子移動を実現していることが明らかになった。また、触媒反応機構を実験と計算化学の両面から解明することに成功した。特筆すべき点として、触媒反応過程において(Fc-PNNP)Cr 触媒のリン配位子は金属中心から一時的に脱離した配向性基として振る舞い、反応に係る活性化エネルギーを大幅に緩和することが判明した。

第3章では、様々な(PNNP)M 型錯体と有機光増感剤からなる CO₂ 光還元反応触媒系に関して、機械学習の手法を用いて触媒性能の予測とそれに大きな影響を及ぼす要因の特定を行った。分子触媒を用いた光触媒反応や不均一系触媒を用いた CO₂ 光還元反応に対して機械学習が用いられた例はこれまでに数多く報告されているが、分子触媒を用いた CO₂ 光還元反応と機械学習を組み合わせた例は我々の知る限りこれまでに存在しない。我々は Cr と Fe を中心金属に、様々な置換基を配位子骨格にそれぞれ有する合計 12 種類の(PNNP)M 型錯体を合成した。これと 15 種類の有機光増感剤を網羅的に組み合わせた CO₂ 光還元反応触媒系の性能を実験的に測定し、合計 180 種類のデータからなるデータベースを構築した。この実験値と計算化学的に得られた各分子の物性値を訓練データに用いて機械学習を行うことで、触媒性能を高精度で予測するモデルの構築に成功した。各モデルの特徴量分析の結果から、触媒の分子軌道のエネルギー準位および光増感剤の還元力や励起状態寿命が、CO₂ 光還元反応の TON および生成物選択性を決定していることを突き止めた。TON と各種物性値の間の相関を調べることで、実験化学者の知見に頼らずにより優れた触媒設計を提案することに成功した。

以上、申請者は(PNNP)M 型卑金属錯体を用いた CO₂ 光還元反応触媒系に関して、様々な観点からその触媒性能の開拓および調査を行った。PNNP 配位子を有する Fe および Cr 錯体が高い触媒性能を示すことを明らかにしたとともに、機械学習を用いてよりよい触媒系の設計指針を提案することに成功した。