

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Mn(II)ジイミントリカルボニル錯体を中核としたCO ₂ の捕集および光触媒的還元反応
Title(English)	
著者(和文)	小泉博基
Author(English)	Hiroki Koizumi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11029号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,前田 和彦,河野 正規,木口 学,後藤 敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11029号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		小泉 博基	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
		石谷 治		教授		後藤 敬	教授
	審査員	前田 和彦		准教授	審査員		
		河野 正規		教授			
		木口 学		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、“Mn(I)ジイミントリカルボニル錯体の中核とした CO₂ の捕集および光触媒的還元反応”と題し、次の 4 章からなっている。 第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的について述べている。CO₂ 還元光触媒研究の現状と問題点を詳細に紹介し、その中で低濃度の CO₂ 雰囲気下にて光触媒反応を進行させることの重要性について述べている。この点における、Re(I)アルコキンド錯体への直接的な CO₂ 捕集反応を CO₂ 還元へと応用することの優位性を示すとともに、この反応に関する課題を示している。その後、本研究の目的が、中心金属や配位子の置換基が及ぼす影響の系統的かつ定量的な評価と、CO₂ 捕集能を有する Mn(I)錯体の光触媒系における触媒特性およびその機構解明であることを述べている。 第 2 章「Mn(I)、Re(I)および W(0)を用いた CO₂ 捕集反応」では、トリエタノールアミン(TEOA)を含む N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液中における脱プロトン化された TEOA 付加錯体(TEOA 錯体)の生成反応、およびこの錯体から進行する CO₂ 捕集反応に対して、中心金属およびビピリジン配位子上の置換基が及ぼす影響を述べている。すなわち、電気的性質の異なる置換基を有する三種類の置換ビピリジン(2,2'-ビピリジンもしくは、その 4,4'-ジブromo、4,4'-ジメトキシ置換体)を配位させた Mn(I)、Re(I)および W(0)トリカルボニル錯体を用い、それぞれの錯体の DMF 錯体と TEOA 錯体間の配位子交換反応、および TEOA 錯体による CO₂ 捕集反応における平衡定数を実験的に求めることで、中心金属は両反応に、置換基は主に配位子交換反応に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。さらに、得られた平衡定数から算出したギブズ自由エネルギー変化と DFT 法により求めた計算値を比較検討し、計算により求めた CO₂ 捕集能を表す全反応のギブズ自由エネルギー変化が、実験値とよく一致することを示している。すなわち、本研究で考案した計算的手法により、金属アルコキンド錯体による CO₂ 捕集能が推定できることを明らかにしている。 第 3 章「CO₂ を捕集した Mn(I)錯体を触媒として用いた光触媒 CO₂ 還元反応」では、CO₂ 捕集能を示した Mn(I)ビピリジン錯体を中心に、これを触媒として用いた光触媒的 CO₂ 還元反応に関して詳細に検討した結果について述べている。Mn(I)錯体に加え、Os(II)錯体を光増感剤、ベンズイミダゾール誘導体を犠牲還元剤として用いて DMA-TEOA 混合溶液中にて CO₂ 光還元反応を行ったところ、ギ酸が高選択的に生成することを明らかにしている。さらに赤色域の長波長光 (λ>620 nm) を照射することで、より短波長域の光 (λ>480 nm) を照射した場合と比べ、ギ酸生成の触媒回転数 (TON_{HCOOH}) は 40 倍以上に向上することを示している。この耐久性の違いは、長波長光照射時には Mn-Mn 結合の解裂が優先的に進行し、これが CO₂ 還元に関与するのに対し、短波長光を照射すると Mn(I)錯体からの脱 CO 配位子が進行するため触媒機能が消失してしまうためであることを明らかにしている。本光触媒系に対して、アルゴンにより 10%まで濃度を希釈した CO₂ (10%CO₂) を基質として用いることで低濃度 CO₂ の還元反応を試みている。10%CO₂ 雰囲気下においても、光触媒反応におけるギ酸生成の高い選択性は維持され、純粋な CO₂ 雰囲気で行った光触媒反応の約 90%の反応量子収率を示すことを示している。ビピリジン配位子の 6,6'位にメチルもしくはメシチル基を導入した場合でも、10%CO₂ 雰囲気下にて高いギ酸生成の選択性と 50-70%程度の反応量子収率が維持される。様々な反応条件下において測定した <i>in situ</i> 紫外可視および赤外吸収スペクトルの詳細な解析により、Mn(I)錯体触媒による CO₂ 還元反応機構を追求し、低濃度 CO₂ 下における高量子収率の要因を推定している。 第 4 章では、本研究の成果を総括し、今後の展望について考察を行っている。 以上要約すると、本論文では、中心金属や置換基が CO₂ 捕集反応に及ぼす影響を明らかにするとともに、その CO₂ 捕集能を DFT 計算によって推定できることを明らかにしている。また、CO₂ 捕集能を有する Mn(I)錯体の触媒特性、低濃度 CO₂ 雰囲気下での反応性、さらにその反応機構を解明している。以上の成果は理化学上貢献することが大きく、本論文は、博士（理学）論文として十分に価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。