

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CO2還元反応の機構研究を基盤とする新規金属錯体光触媒の開発
Title(English)	
著者(和文)	鴨川径
Author(English)	Kei Kamogawa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第246号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:近藤 美欧,河野 正規,火原 彰秀,大島 康裕,石内 俊一,石谷 治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第246号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

CO₂還元反応の機構研究を基盤とする新規金属錯体光触媒の開発

鴨川 径 (指導教員 近藤 美欧)

【序論】

可視光を利用した CO₂ の多電子還元は、エネルギー問題や環境問題を一挙に解決する技術となる可能性がある。特に、CO₂ の二電子還元生成物である CO は様々な有機物の合成に利用される有用な中間体であるため、高い耐久性で CO₂ を選択的に CO へ還元できる光触媒の開発が望まれている。*fac*-[Re^I(diimine)(CO)₃L]ⁿ⁺型錯体は CO₂ を高選択的に CO へ還元する触媒として、さまざまな光触媒反応に利用されている。当研究室では、この Re

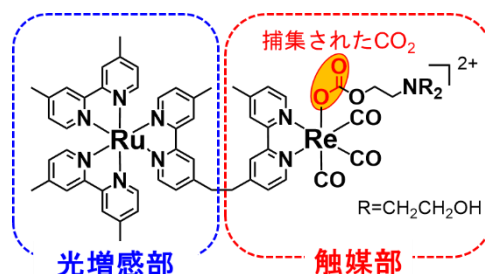


Figure 1. 超分子光触媒 **RuC2Re**

錯体とレドックス光増感剤である Ru(diimine)₃²⁺型錯体をアルキル鎖により連結した Ru(II)-Re(I)超分子光触媒を開発した。Re 錯体触媒部はトリエタノールアミン (TEOA) 共存下において、効率的に CO₂ を捕集して炭酸エステル錯体を形成する (Figure 1)。この CO₂ 捕集反応により、Ru(II)-Re(I)超分子光触媒は 10%程度の低濃度 CO₂ 雰囲気下でも、純粋な CO₂ 雰囲気下での光触媒活性を維持するという特異的な光触媒能を示す。実用的な CO₂ 供給源である排ガス中の CO₂ 濃度が数%から数十%であることを考慮すると、この CO₂ 捕集能を活用した光触媒反応は、太陽光を利用して排ガスに含まれる CO₂ を直接資源化するための技術に繋がる可能性がある。このように魅力的な光触媒活性を示す Ru(II)-Re(I)超分子光触媒であるが、反応中間体の構造や素過程の速度論などの反応機構に関する情報が十分に得られていない。光触媒反応に関する機構論的な知見は、従来の光触媒の欠点を改善し、より優れた光触媒を設計するために必要不可欠である。

そこで本研究では、まず超分子光触媒 **RuC2Re** による CO₂ 還元反応機構の全容を解明した。この研究により明らかになった中間体の構造や反応速度に基づいて Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の分子構造を改良することで、光触媒活性を向上させた。さらに Re(I)錯体と似た配位構造を有する卑金属 Mn(I)錯体を触媒として用いることで、Re(I)錯体触媒を用いた系に匹敵する活性を示す光触媒システムを開発することに成功した。

【結果と考察】

1. RuC2Re による CO₂還元反応の機構解明

時間分解赤外・可視分光法などの分光測定や電気化学測定、液体クロマトグラフィー分析、量子化学計算などを併せ用いることで、**RuC2Re** による CO₂ 還元反応機構を解明した。Figure 2 には、明らかになった中間体の構造と各過程の反応速度を示す。まず **RuC2Re** は、光誘起電子移動反応によって Re 触媒部の一電子還元種 **RuC2(Re)** に変換された。続いて **RuC2(Re)** は、サブ秒の時間スケールで構造変化した後、二つ目の電子を受け取ってカルボン酸錯体 **RuC2Re(COOH)** へと変化した。一電子目の還元は光励起後数十μs 以内に完了するが、二電子目の還元を含む後続過程はこの光電子移動反応よりかなり遅い反応である。

生成した $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{COOH})$ は、二つの競合する後続過程で分解した。主には、 CO と OH^- が放出され RuC_2Re が回復する反応が進行した。この反応において、反応中間体は観測されなかった。また副反応として、 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{COOH})$ の一部が OH^- のみを放出してテトラカルボニル錯体 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{CO})$ へと変化し、さらに TEOA の求核付加を受けて速やかにカルボン酸エステル錯体 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{CO}-\text{TEOA})$ に変換された。

これらカルボン酸錯体 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{COOH})$ とカルボン酸エステル錯体 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{CO}-\text{TEOA})$ は反応性が低く、光触媒反応中に蓄積することが分かった。

2. CO_2 還元反応機構に基づいた新規 Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の開発

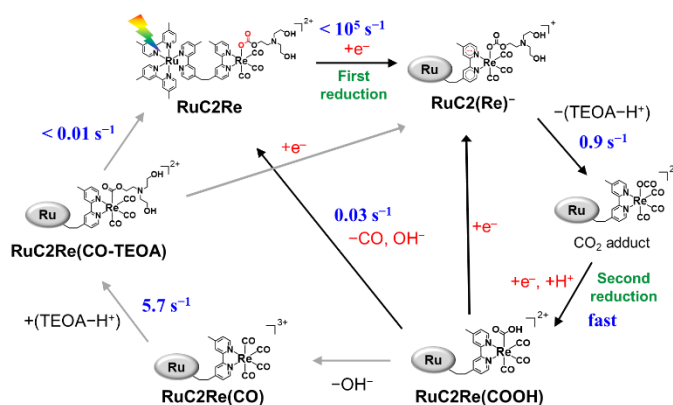


Figure 2. RuC_2Re による CO_2 還元反応機構

これらカルボン酸錯体 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{COOH})$ とカルボン酸エステル錯体 $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{CO}-\text{TEOA})$ は反応性が低く、光触媒反応中に蓄積することが分かった。

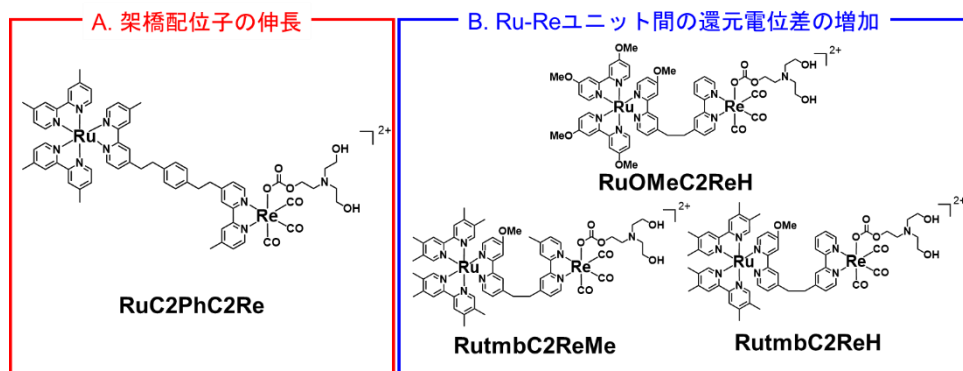


Figure 3. 新規 Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の構造

1 で述べた反応機構研究によって、 RuC_2Re における分子内電子移動反応、すなわち一電子還元された Ru 光増感部から Re 触媒部への電子移動反応が、Re 触媒部の一電子還元種の後続過程よりも圧倒的に速く進行することが示された。この結果は、 CO_2 還元光触媒活性を低下させることなく、超分子光触媒の光増感部と触媒部間の距離を伸長できることを示唆している。そこで、*p*-フェニレン環とエチレン鎖からなる長い架橋配位子を有する超分子光触媒 $\text{RuC}_2\text{PhC}_2\text{Re}$ を合成し、その光触媒活性と分子内電子移動速度を、一つのエチレン鎖のみで繋がった RuC_2Re と比較した (Figure 3A)。 $\text{RuC}_2\text{PhC}_2\text{Re}$ の Ru 光増感部から Re 触媒部への分子内電子移動速度 ($k_{\text{et}} = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) は、 RuC_2Re ($k_{\text{et}} = 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) よりも二桁遅かったが、 $\text{RuC}_2\text{PhC}_2\text{Re}$ を用いたシステムの方が RuC_2Re よりも高い光触媒耐久性を示した ($\text{TON}_{\text{CO}} = 3880$ ($\text{RuC}_2\text{PhC}_2\text{Re}$)、2700 (RuC_2Re))。

Re 触媒部が二電子還元されたのちに生成する $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{COOH})$ と $\text{RuC}_2\text{Re}(\text{CO}-\text{TEOA})$ は反応性が低いため光触媒反応中に蓄積する。これが光触媒反応の速度を規定してしまう。そこで、これら中間体の蓄積を抑制するため、Ru 光増感部と Re 触媒部の還元電位をそれぞれ負側と正側にシフトさせた新規 Ru(II)-Re(I)超分子光触媒を合成した (Figure 3B)。 RuC_2Re における Ru 光増感部と Re 触媒部の還元電位差は 0.03 eV であったが、新たに合成した超分子光触媒では最大で 0.16 eV へと拡大し、Re 触媒部に対する Ru 光増感部の 1 電子還元種の還元力が増加した。その結果、Ru 光増感部が発エルゴンの的に長寿命中間体を還元できるようになり、新たに開発した超分子光触媒は RuC_2Re よりも高い量子収率 (Φ_{CO}) と CO 生成速度を示した。

3. Mn 錯体を触媒として用いた低濃度 CO₂ の CO への選択的光触媒還元反応

$fac-[Mn^I(diimine)(CO)_3L]^{n+}$ は $fac-[Re^I(diimine)(CO)_3L]^{n+}$ と同じ低スピン d_6 錯体であり、近年 CO₂ の電気化学還元触媒としてよく研究されている。Mn は地球上に豊富に存在するため、コストや大規模応用の観点から注目される。しかしながら、Mn(I)錯体触媒を用いた光触媒反応系では、Mn 錯体の中間体が光分解してしまうことが問題となっていた。

そこで本研究では、Mn 錯体の diimine 配位子の 6 位に様々な置換基(R)を導入し、アルコール(XOH)をプロトン源及び CO₂ 捕集配位子として用いた (Figure 4)。

適切な置換基とアルコールを選択することで高い光触媒活性が発現した。有機光増感剤である **4DPAIPN** (Figure 4) を用いた場合、高い耐久性 (TON_{CO} = 8770) と選択性 (CO 生成選択性 > 99.9%)、量子収率 (Φ_{CO} = 16.8~40.0%) で CO が生成した。また、低濃度 (10%) CO₂ 雰囲気下でも、純粋な (100%) CO₂ 雰囲気下で行った反応の約 9 割の CO 生成速度を示した (Figure 5; TOF_{CO} = 6.03 min⁻¹ (100%)、5.31 min⁻¹ (10%))。このように、適切な構造を有する Mn(I)触媒と有機光増感剤 **4DPAIPN** を用いることで、Ru(II)-Re(I)超分子光触媒に匹敵する光触媒活性を希少金属不使用で実現した。

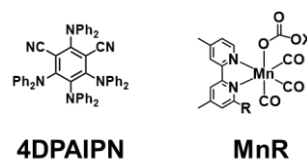


Figure 4. Mn(I)錯体と **4DPAIPN** の構造

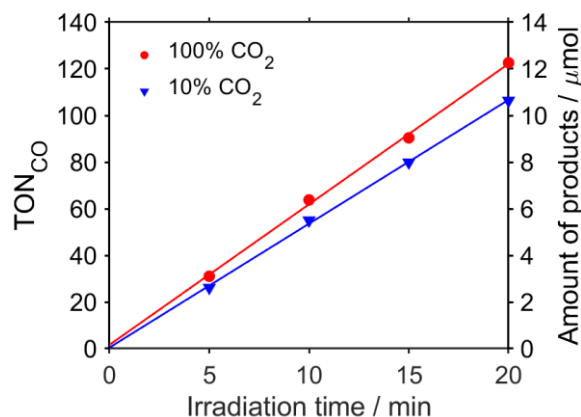


Figure 5. Mn 錯体(0.05 mM)、**4DPAIPN** (0.05 mM)、アルコール XOH(3.78 M)、ジイソプロピルエチルアミン (1vol%)を含む DMSO 溶液に、100%CO₂ (●)または 10%CO₂ (▼) 雰囲気下で 450-520 nm (λ_{max} = 477 nm)の LED 光を照射したときの CO 生成量の経時変化。

【報文目録】

1. **K. Kamogawa**, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, Y. Yamazaki, Y. Tamaki and O. Ishitani, “Mechanistic study of photocatalytic CO₂ reduction using a Ru(II)–Re(I) supramolecular photocatalyst. *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9682-9693.
2. **K. Kamogawa**, A. Santoro, A. M. Cancelliere, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, F. Puntoriero, S. Campagna, Y. Tamaki and O. Ishitani, “Highly Efficient Supramolecular Photocatalysts for CO₂ Reduction with Eight Carbon–Carbon Bonds between a Ru(II) Photosensitizer and a Re(I) Catalyst Unit”. *ACS Catal.*, 2023, **13**, 9025-9032.
3. **K. Kamogawa**, Y. Kato, Y. Tamaki, T. Noguchi, K. Nozaki, T. Nakagawa and O. Ishitani, “Overall reaction mechanism of photocatalytic CO₂ reduction on a Re(I)-complex catalyst unit of a Ru(II)–Re(I) supramolecular photocatalyst”. *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 2074-2088.

【講演目録】

1. **K. Kamogawa**, Y. Kato, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, T. Noguchi, Y. Tamaki, O. Ishitani, “Mechanistic investigation of CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst”, *the International Conference on Carbon Dioxide Utilization ICCDU2023*, Bari Italy, July 2023. (**Best Poster Communication Award (First Prize)受賞**)
2. **K. Kamogawa**, Y. Kato, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, T. Noguchi, Y. Tamaki, O. Ishitani, “Mechanistic insights into a photocatalytic reaction of CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst”, *the Annual Meeting on Photochemistry 2023*, Hiroshima Japan, Sep. 2023. (**Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Presentation Prize (Elsevier), 最優秀学生発表賞(口頭)受賞**) [他 16 件 (うち受賞 3 件, 招待講演 1 件)]