

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	鴨川 径		審査員主査： Chief Examiner	近藤 美欧

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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(diimine)(CO)₃L]型錯体は、水中および有機溶媒中のいずれにおいても CO₂ を CO へ選択的に還元し、低濃度 (1~10%) の CO₂ 雰囲気下でも高い光触媒活性を示す。しかし、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は十分得られていない。これらの反応機構に関する情報の不足が、より優れた CO₂ 還元光触媒システムの開発の障害となっている。そこで本博士論文研究では、Re(I)錯体触媒による CO₂ 還元反応の機構を解明し、その機構研究に基づいてより優れた新規光触媒システムの開発を目指した。

第 1 章では、CO₂ 還元光触媒における反応機構研究の重要性と課題を指摘し、本研究の意義と目的を述べた。

第 2 章では、*pump-probe* 法を用いた時間分解赤外分光測定 (TR-IR) や RIPT (Randomly Interleaved Pulse Train) 法を用いた時間分解可視分光測定、電気化学測定によって、Re(I)触媒を Ru(II)レドックス光増感とエチレン鎖で架橋した Ru(II)-Re(I)超分子光触媒 **RuC2Re** の一電子還元種 (**RuC2(Re)⁻**) の生成過程と反応性を調べた結果を述べた。その結果、**RuC2(Re)⁻** は二つの過程で生成することが明らかとなった。最初の過程では、³MLCT 励起状態にある Ru 光増感錯体の BIH による還元的消光と、それに続く Re 触媒部への分子内電子移動が進行する。この反応は、光励起後 60 ナノ秒以内に完了した。次の過程は、犠牲還元剤 BIH の一電子酸化種 BIH⁺ が脱プロトン化されることで生じた BI⁻ による基底状態の **RuC2Re** の還元である。この過程は、前段階の過程に比べて遅く、光励起後数十マイクロ秒程度で完了した。

第 2 章において、光励起後かなり長い時間の変化を追跡する必要があることが明らかになったので、第 3 章では、数十ミリ秒の時間分解能を有し、光励起後数分にわたる測定が可能な Rapid-scan FT-IR 法を用いた TR-IR 測定を行った。*in situ* FT-IR 分光測定や液体クロマトグラフィー分析に加え量子化学計算を併せて用いることで、二電子目の還元過程から CO 放出に至るまでの中間体の構造や反応速度など、光触媒反応機構の全容が明らかとなった。2 章と 3 章の研究によって、**RuC2Re** による CO₂ 還元光触媒反応の機構の全容が明らかとなり、Ru(II)-Re(I)超分子光触媒のさらなる高機能化に寄与する二つの知見を得た。①**RuC2Re** 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 触媒部への分子内電子移動反応は、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。②Re 触媒部が二電子還元されたのちに生成するカルボン酸錯体中間体およびカルボン酸エステル錯体中間体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。

①は分子内電子移動反応が光触媒サイクルの律速過程ではないことを意味している。そこで第 4 章の研究では、*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 **RuC2PhC2Re** を合成し、その光触媒活性と分子内電子移動速度を **RuC2Re** と比較した。**RuC2PhC2Re** の分子内電子移動速度は、**RuC2Re** よりも二桁遅かったが、**RuC2PhC2Re** は **RuC2Re** よりも高い光触媒耐久性を示した。これらの結果は、CO₂ 還元光触媒活性を低下させることなく、Ru(II)-Re(I)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明確に示している。

第 5 章では、②の問題を解決するため、Ru 光増感部の還元電位を負側に、Re 触媒部の還元電位を正側にシフトさせた新規 Ru(II)-Re(I)超分子光触媒を開発した。その結果、Ru 光増感部が発エルゴニック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 **RuC2Re** よりも高い量子収率と CO 生成速度を示した。

第 6 章では、ピピリジン配位子の 6 位に置換基を有する *fac*-Mn^I(diimine)(CO)₃L⁺型錯体を触媒、アルコールをプロトン源及び CO₂ 捕集配位子として用いた CO₂ 還元光触媒反応について述べた。適切な置換基とアルコールを選択することで、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。

第 7 章では、本研究の成果を総括し、今後の展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学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。

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	鴨川 径		審査員主査： Chief Examiner	近藤 美欧	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The multi-electron reduction of CO₂ using visible light is a promising strategy for addressing both energy and environmental challenges. Among the reduction products of CO₂, CO serves as a valuable intermediate in organic synthesis. Thus, the development of durable photocatalysts capable of selectively converting CO₂ to CO is of significant interest. *fac*-[Re(diimine)(CO)₃L]ⁿ⁺ complexes selectively reduce CO₂ to CO in both aqueous and organic solvents, exhibit high (photo)catalytic activity even under low CO₂ concentrations (1–10%). However, the reaction mechanisms, particularly intermediate structures and kinetic parameters, remain insufficiently understood, hindering further catalyst improvements. In this doctor thesis, the author investigates the reaction mechanisms of photocatalytic CO₂ reduction by the Re complex and explores new photocatalytic systems based on these mechanistic insights.

In Chapter 2, time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy, transient absorption spectroscopy, and electrochemical measurements were used to analyze the one-electron reduction processes of the Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts **RuC2Re**, which consists of a Ru(diimine)₃²⁺ redox photosensitizer and a Re catalyst.

In Chapter 3, TR-IR measurements using the rapid-scan FT-IR method were conducted, that provides a temporal resolution of several tens of milliseconds and allows measurements over several minutes after photoexcitation. By integrating *in situ* FT-IR spectroscopy, liquid chromatography analysis, and quantum chemical calculations, the overall photocatalytic CO₂ reduction reaction mechanism by **RuC2Re** was clarified.

In Chapter 4, a supramolecular photocatalyst, **RuC2PhC2Re**, incorporating a long bridging ligand composed of a *p*-phenylene ring and an ethylene chain, was synthesized. Its photocatalytic activity and intramolecular electron transfer rate were compared with those of **RuC2Re**. Although the intramolecular electron transfer rate of **RuC2PhC2Re** was two orders of magnitude slower than that of **RuC2Re**, **RuC2PhC2Re** exhibited higher photocatalytic durability.

In Chapter 5, novel Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts were developed in which the reduction potential of the Ru unit was shifted to a more negative value, while that of the Re unit was shifted to a more positive value. As a result, the Ru photosensitizer unit was able to exergonically reduce long-lived intermediates, leading to a newly developed supramolecular photocatalyst that exhibited a higher quantum yield and CO generation rate than **RuC2Re**.

In Chapter 6, the catalytic activity of *fac*-Mn^I(diimine)(CO)₃Lⁿ⁺ complexes, in which substituents were introduced at the 6-position of the bipyridine ligand, was evaluated for photocatalytic CO₂ reduction. Alcohols were employed as both proton donors and CO₂-capturing ligands. By selecting appropriate substituents and alcohols, photocatalytic activity comparable to Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts was achieved without the use of noble metals.

Chapter 7 summarizes the findings of this study and discusses future research directions.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).