

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)	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	鴨川 径	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	近藤 美欧	教授	石内 俊一	教授
	審査員	河野 正規	教授	石谷 治	特任教授
		火原 彰秀	教授		
		大島 康裕	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

CO₂の二電子還元生成物であるCOは様々な有機化合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、分子光触媒を用いたCO₂還元光触媒反応の意義、光触媒反応の機構研究の重要性とRe(I)触媒の有用性について説明した。

第2章では、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** の一電子還元種の生成過程を、*pump-probe* 法を用いた時間分解赤外分光 (TR-IR) 測定や Randomly Interleaved Pulse Train 法を用いた過渡吸収測定、電気化学測定等によって調べた結果を述べた。

第3章では、Rapid-scan FT-IR 法を用いた TR-IR 測定や、*in situ* FT-IR 測定、液体クロマトグラフィー分析、量子化学計算を用いることで明らかとなった **RuC2Re** の一電子還元種の後続過程、すなわち二電子目の還元からCO放出に至るまでの過程について述べた。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ンの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。