

氏名	有馬 弘晃
学位の種類	博士(理学)
報告番号	甲第589号
学位授与年月日	2022年3月31日
学位授与の要件	学位規則(昭和28年4月1日 文部省令第9号) 第4条第1項該当
学位論文題目	<b>Studies on Oxygen Reduction Catalysis of Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes</b> (二核コバルトポリピリジル錯体の酸素還元触媒能に関する研究)
審査委員	(主査) 松下 信之 (立教大学大学院理学研究科教授) 森本 正和 (立教大学大学院理学研究科教授) 和田 亨 (立教大学大学院理学研究科教授)

## I. 論文の内容の要旨

### (1) 論文の構成

本論文は、二核コバルト錯体の酸素還元触媒能とその反応機構に関する研究について纏められている。1章では序論として、燃料電池や好気性生物の呼吸を例に酸素還元反応の重要性を述べるとともに、これまでに報告された酸素還元反応を触媒する遷移金属錯体を紹介している。先行研究における四電子還元反応の選択性を向上させる分子設計と照らし合わせ、本研究で合成した二核コバルト錯体の特徴と本論文の目的について述べられている。2章では、キサントン、アントラキノ、アントラセンで架橋された二核コバルト錯体の合成、および二核コバルト錯体の酸素還元反応に対する触媒活性の評価と架橋構造が与える影響、その反応機構について述べられている。3章では、二座配位子上にヒドロキシ基を導入した二核コバルト錯体の合成と、低酸濃度条件下における二核コバルト錯体の酸素還元触媒能について説明されている。4章では、総括として本論文における研究成果を纏めるとともに、その意義について述べられている。

### (2) 論文の内容要旨

酸素の四電子還元反応は燃料電池のカソード反応であり、また好気性生物の呼吸における還元過程でもあることから、エネルギー変換の観点から最も重要な化学反応の1つである。酸素の二電子還元による過酸化水素の副生はエネルギー変換効率を低下させることから、触媒には高い四電子還元選択性が求められる。これまでに酸素還元触媒として様々な遷移金属錯体が報告されているが、高い反応選択性と反応速度を実現し、かつ反応機構を解明した研究はない。本研究では、比較的剛直な構造で架橋した二核コバルト錯体を合成し、架橋構造のわずかな違いが反応選択性と反応速度に大きな影響を与えることを明らかにした。さらに、反応中間体の架橋ペルオキシ配位子近傍にヒドロキシ基を導入することによって、低酸濃度条件下でも高い触媒活性を実現した。本論文では、これらの錯体構造が触媒活性に及ぼす影響を詳細に検討し、さらに反応速度解析と電気化学測定の結果に基づいて合理的な反応機構が提案されている。

[2章 Effects of bridging structures on oxygen reduction catalysis of dinuclear cobalt polypyridyl complexes (二核コバルトポリピリジル錯体の酸素還元触媒能に対する架橋構造の影響)]

1章の Introduction (序論) に続き、先行研究における酸素の四電子還元選択性を向上させる分子設計指針を踏まえ、本研究で開発した二核コバルト錯体触媒の特徴を説明している。単結晶 X 線構造解析、ラマンスペクトルおよび密度

汎関数理論 (DFT) 計算により、キサテンで架橋された二核コバルト錯体 (**1**) は溶液中で 2 つのコンフォメーションをとることを明らかにした。フェロセン類を還元剤に用いた酸素還元反応 (Fukuzumi–Guilard 法) により、キサテン、アントラキノン (**2**)、アントラセン (**3**) で架橋された二核コバルト錯体の触媒能を評価したところ、錯体 **1** が最も高い触媒回転頻度 ( $\text{TOF} = 6.8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ) と四電子還元選択性 (96%) を示した。これまでに同様の方法で評価された触媒のなかでは錯体 **1** の TOF は最も高い。反応速度解析の結果から、反応中間体である  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  への  $\text{O}_2$  の付加が律速段階であることが分かった。電気化学測定の結果から、pH 1.0 の水中では 0.30 V (vs. SCE) 以下の電位で酸素還元反応が進行し、四電子還元選択性はそれぞれ 97% (錯体 **1**)、89% (錯体 **2**)、86% (錯体 **3**) であった。さらに錯体 **1** と **3** は可視光照射により、酸素還元反応の重要な中間体である  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH}_2)_2]^{4+}$  を生成した。 $\text{O}_2$  存在下において  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{OH}_2)_2]^{4+}$  と  $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)]^{4+}$  は平衡にあり、錯体 **3** に比べて錯体 **1** はその平衡が  $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)]^{4+}$  側へ偏っていた。以上の結果から、キサテン構造のわずかな柔軟性が  $\text{Co}^{\text{II}}$  中間体への  $\text{O}_2$  付加を加速し、架橋ペルオキシ中間体を安定化することで、錯体 **1** の高い反応速度と四電子還元選択性をもたらすことを明らかとした。

[3 章 Effect of proton relay on oxygen reduction reaction catalyzed by dinuclear cobalt polypyridyl complexes (二核コバルトポリピリジル錯体が触媒する酸素還元反応におけるプロトンリレーの効果)]

酸素還元反応を触媒する単核金属錯体では、水素結合が可能な置換基が反応中間体であるヒドロペルオキシ錯体を安定化し、四電子還元選択性を向上させることが知られている。しかし、架橋ペルオキシ錯体を經由して酸素還元反応を触媒する二核錯体では、このような置換基効果について検討した報告はない。本研究では、2 章において最も高い触媒活性を示したキサテン骨格を架橋部位とし、ビピリジンの 6,6' 位 (**4**) と 4,4' 位 (**5**) にヒドロキシ基を導入した二核コバルト錯体を合成し、酸素還元反応における置換基効果について検討した。Fukuzumi–Guilard 法を用いて触媒活性を評価したところ、低酸濃度 (1.0 mmol L<sup>-1</sup>) の溶液では錯体 **4** の TOF ( $2.0 \text{ s}^{-1}$ ) は錯体 **1**、**5** の 100 倍近い値であった (**1**:  $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , **5**:  $2.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )。錯体 **4** の酸塩基平衡および酸化還元挙動から、ヒドロキシ基が  $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$  の架橋ペルオキシ配位子へプロトンリレーすることによって、プロトン共役電子移動 (PCET) 過程を加速することが分かった。これらの結果に基づいて反応機構を提案し、錯体 **1**、**4**、**5** の触媒活性の違いを合理的に説明した。

以上、本論文では精密に設計された二核コバルト錯体触媒を用いた酸素還元反応について詳細な検討を行い、反応選択性と反応速度を向上させる分子設計に新たな指針を示した。

## II. 論文審査の結果の要旨

### (1) 論文の特徴

酸素の四電子還元反応は、天然および人工系におけるエネルギー変換の根幹をなす反応である。これまでも酸素還元反応を触媒する遷移金属錯体が報告されているが、その多くは好気性生物の呼吸において酸素還元反応を触媒する **Cytochrome c** の活性中心をモデルとしたポルフィリン錯体であり、生物無機化学的な見地からの研究が多い。本研究は生物無機化学から脱却し、高反応選択的な酸素の四電子還元触媒の分子設計指針を確立することを目的としている。比較的固い構造で架橋された二核コバルトポリピリジル錯体が酸素還元反応に対して高い触媒活性を示すことを明らかにした。なかでも、わずかな柔軟性有するキサnten骨格で架橋された二核コバルト錯体が、これまでに報告されている錯体触媒の中でも最高の反応速度を示した。反応速度解析と電気化学測定、分光測定を用いて詳細な検討を行い、反応機構の律速段階を解明した。さらに、ピピリジン配位子上にヒドロキシ基を導入することで、低酸濃度条件下において高活性を示す錯体触媒を開発した。以上のように、精密な分子設計により高活性な触媒を開発したばかりでなく、反応機構を解明し、酸素還元触媒の分子設計における要点を明らかにした研究である。

### (2) 論文の評価

本論文において申請者は、二核コバルト錯体の構造を精密に制御することによって、酸素の四電子還元反応に対して高い反応速度と選択性を示す錯体触媒の開発に成功した。キサnten、アントラキノ、アントラセンで架橋した二核コバルト錯体を用いた化学的な酸素還元について反応速度解析を行い、キサntenのわずかな柔軟性が四電子還元選択性と高反応速度をもたらすことを解明した。キサnten架橋錯体の架橋ペルオキシ構造を単結晶 X 線構造解析により決定し、ラマンスペクトル測定と DFT 計算から溶液中では2つのコンフォメーションをとることを明らかにした。錯体触媒の酸塩基平衡と酸化還元挙動について詳細な検討を行い、合理的な反応機構を提案している。さらに、二座配位子上にヒドロキシ基を導入することによって、低酸濃度条件下でも高い活性を示す触媒を開発した。これらの結果は、エネルギー・環境問題を解決する上で重要な酸素還元触媒の分子設計に新たな指針を示すものであり、錯体化学や触媒化学分野の発展に大きく貢献するものである。

以上の評価より、博士学位論文審査委員会は、本論文が博士学位論文として十分な学術的価値を有するものと結論した。