

審査の結果の要旨

氏名 山口 晃

本論文において、学位請求者(山口晃)は自然界のエネルギー変換系や生体内酵素の機能性に着目した普遍元素からなる多電子移動触媒の創生について論じ、鉄硫化鉱物、酸化マンガン鉱物からなる CO_2 還元、酸素発生触媒の開発ならびに触媒反応場の構築を目的とする研究発表を行った。本論文は以下の5章から構成されている。

第1章では、研究の背景、目的、及び概要が論じられており、その中で普遍元素を用いた多電子移動反応の重要性および自然界のエネルギー変換場における鉱物の役割、ならびに生体内酵素との関連について言及することにより、本論文の研究の意義づけが明確にされている。

第2章では、深海海底における初期生命の発生時に、現在の CO_2 還元酵素と類似の構造を有する鉄硫化物が CO_2 からの有機物合成を行っていたという既存のモデルに基づき、鉄硫化物の CO_2 還元触媒としての優位性を論じるとともに、電気化学的な CO_2 還元触媒能の検討を行った。その結果、鉄硫化物中に反応中間体のエネルギーを制御可能な異種遷移金属イオンや窒素含有分子等を添加することで、活性の向上を達成した。この章ではまた、得られた CO_2 還元生成物の電位依存性の結果と鉄硫化物の水素貯蔵能、ならびに熱水と海水の間に存在する化学ポテンシャル勾配により生じた電流が深海海底における生態系を支えているという既存のモデルを統合することで、海底熱水噴出孔付近での初期生命発生時における有機物合成という、異なる分野に関して得られた新たな知見についても論じている。すなわち、熱水と海水の pH 差が4以上ならば深海海底の鉄硫化物上において CO_2 還元が進行可能であり、またその pH 差が減少した場合には鉄硫化物内部に貯蔵された水素が放出されることでそれを補償するというモデルを提唱した。これは、既存のモデルでは説明が不十分であった海底熱水噴出孔付近での初期生命発生時における有機物合成の持続性に関して解決の糸口を提供するモデルである。

第3章では、自然界光合成過程におけるマンガンからなる酸素発生活性中心と人工酸化マンガン材料の酸素発生能の差異に着目し、また酸化マンガン鉱物の酸素発生電極触媒としての利用に向け、分光電気化学的手法による *in situ* 観察による表面における酸素発生反応の活性支配因子の検討を行った。その結果、反応の中間体として働く電極表面上の $Mn(3+)$ の配位子が、中性領域と塩基性領域において異なることを明らかにした。この結果と既存のモデルを統合することで、中性領域における酸化マンガン上酸素発生反応時においては、生体内酵素とは異なり、プロトン移動が律速過程に関与していないことを見出した。これを踏まえ、酸-塩基反応則に則り律速過程においてプロトン移動誘起が可能な窒素含有芳香環に代表される塩基を添加することにより、活性の向上を達成した。また、異なる酸解離定数を有する塩基の誘導体を用いることで、律速段階中におけるプロトン移動の制御を可能とした。水の同位体を電解質として用いた際における速度論的同位体効果の検討や強制対流による局所 pH の変化を抑えた条件下での塩基添加効果の検討より、上記でみられた活性の向上が律速段階中におけるプロトン共役電子移動の誘起に由来することが示された。

第4章では、第3章にて検討を行った酸化マンガン系酸素発生触媒を実際の触媒反応系に適用するにあたり、生体内酵素中におけるタンパク質の機能から着想を得た、電子、プロトン輸送のマネジメントを行い、かつ酸化マンガン触媒を活性化可能な光吸収中心を有する反応場の構築が検討されている。具体的には電子、プロトン伝導性を有するポリオキシメタレートと架橋構造を有するポリマーを混合した膜サンプルを作成した上で、 $Ce(3+)$ ならびに $Co(2+)$ を反応させることで光電荷移動錯体の構築を試みた。ラマン測定ならびに紫外可視分光吸収測定により、可視光照射に伴う Ce/Co からポリオキシメタレートへの金属間電荷移動遷移が確認された。電気化学的手法によりサンプル中の Co 部位は系を光励起した際に酸化マンガン触媒を活性化するに足る酸化力を有する正孔を生成することが可能であることが見出され、実際に光電気化学的手法により Co からポリオキシメタレートへの金属間電荷移動遷移、ポリオキシメタレートから電極への電子の授受、 Co サイトから酸化マンガン触媒への正孔の移動といった効率的な電子の輸送ならびに触媒系の駆動が確認された。

第5章では、本研究の総括、及び、今後の展望が論じられている。

以上の内容から、本論文は普遍元素を用いた多電子移動触媒の設計に向け、生体内酵素の高活性の物理化学的起源を考察し、それを人工系へと適用するという今後の材料開発における重要な指針を提供するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。