



Development of CO₂ photoreduction coupled with oxidation of phosphorus species

許, 佳生

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2025-09-25

(Date of Publication)

2027-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9292号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100498332>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 許 佳生

専 攻 化学専攻

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

Development of CO₂ photoreduction coupled with
oxidation of phosphorus species

(リン化学種を電子供与体として用いる CO₂ 光還元反応の
開発)

指導教員 松原 亮介

The increase in carbon dioxide concentration on Earth has led to global warming, which has become an urgent problem that society needs to solve. On the other hand, with the increase of human activities, fossil fuels on Earth are gradually decreasing. In order to simultaneously address these two issues, how to convert carbon dioxide into fossil fuels at a low cost has attracted widespread attention from researchers around the world. The currently reported methods have limited the large-scale application of carbon dioxide reduction due to the use of expensive metal catalysts, high-energy sources such as electricity or hydrogen. Musgrave *et al.* have reported that CO₂ can be reduced to formate using 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (**BIH**) as a reductant, but this process requires a stoichiometric amount of **BIH** and an excess amount of KBF₄. Our previous studies have shown that under visible light irradiation, using carbazole and benzimidazole as catalysts can efficiently reduce carbon dioxide to formate. Unfortunately, the sacrificial electron donor used in this reaction system is ascorbic acid, which also consumes energy during the production process, and after oxidation, the by-products generated are waste, which also imposes a certain burden on the environment.

Water is an ideal electron source to achieve artificial photosynthesis. However, as the one-electron oxidation potential of water is extremely high ($E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = +2.14 \text{ V vs SCE}$) compared to that of the employed carbazole-based photosensitizers (PSs) ($E_{\text{ox}} = +0.34 \text{ V vs SCE}$), one-electron-transfer-based PS regeneration using water is thermodynamically unfavorable. Therefore, it is necessary to develop a new strategy that bridges the gap in the one-electron oxidation potentials between reductants and PSs to enable the use of water as a terminal reductant.

In chapter 2, we propose a CO₂ reduction system that efficiently converts CO₂ to formate under visible-light irradiation, utilizing triarylphosphine as the reductant/electron source. As triarylphosphine exhibits a higher one-electron oxidation potential ($E_{\text{ox}} = +0.98 \text{ V vs SCE}$) than the Iridium-based PS, a major challenge was the difficulty in regenerating the PS in the catalytic cycle. This issue was successfully addressed by introducing **BI⁺(I)**, which work as an indispensable co-catalyst. **BI⁺(I)** facilitated electron transfer through two distinct pathways. In one pathway, they acted as HAT catalysts to promote the conversion of CO₂ radical anions to formate. In the other pathway, the formation of P–I complex enabled electron transfer via decreasing the oxidation potential of triarylphosphines. Furthermore, we found that thiol also can be an efficient co-catalyst in this reaction system. Although the reaction mechanism we

proposed has not been confirmed yet, this experiment result provides us with an alternative co-catalyst (HAT catalyst), no longer limited to $\text{BI}^+(\text{I}^-)$.

We have developed CO_2 reduction system using triarylphosphines as reductants, enabled by $\text{Ir-BI}^+(\text{I}^-)$ or Ir-thiol system. However, this reaction system requires the participation of transition metal catalysts, which is not conducive to large-scale utilization. Therefore, in chapter 3, we attempted to replace transition metal catalysts with organic photosensitizers for improvement. In our previous research, we found that carbazole has strong electron donating ability in the excited state. Based on this discovery, we attempted to introduce carbazole to CO_2 reaction system. After series of control experiments, we found that formate was obtained in high yield when a catalytic amount of *p*-toluenethiol, instead of $\text{BI}^+(\text{I}^-)$, was used in a dimethyl sulfoxide $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ mixed solvent system. In this study, aryl thiols played two distinct roles in the photocatalytic CO_2 reduction system: promoting the final conversion of CO_2 radical anions to formate via HAT, and enabling efficient regeneration of the PS through P-S bond-mediated inner-sphere electron transfer. These mechanistically separate functions contribute at different stages of the catalytic cycle. This work demonstrated a versatile thiol-mediated strategy to extract electrons from reductants with high one-electron oxidation potentials that are otherwise difficult to utilize in photocatalytic systems. Furthermore, ^{13}C -labelling experiments confirmed that the produced formate originated from carbon dioxide itself, and deuterated formate was selectively synthesized using $\text{DMSO/D}_2\text{O}$ as the solvent mixture to confirm that the exchangeable proton of the thiol species was introduced into the formate product via HAT.

Although triarylphosphine proved effective in above study, it is not an optimal choice from a practical or sustainability perspective due to its synthetic cost and potential environmental impact. Thus, our next step is to try using other cheaper and more readily available reductant instead of triarylphosphine to perform CO_2 reduction (Chapter 4). We found that phosphinates is an alternative reductant based on the literature known. Phosphinates, as byproduct of fertilizer production process, have the characteristics of non-toxicity, stability, environmental friendliness, and can be produced in large quantities. Under illumination conditions, the system we developed using phosphinates as an electron donor, enabled by carbazole-thiol or dibenzothiophene can efficiently reduce CO_2 to formate, with turn over number of 74. The control experiment shows that light and photosensitizer are necessary conditions for the reaction system. ^{13}C -labeled carbon dioxide experiment result shows that the carbon of formate comes from carbon

dioxide, which was determined by ^1H , ^{13}C NMR analysis. ^{31}P NMR indicates that phosphinates is oxidized by carbon dioxide to trivalent phosphate salts, which are a reusable byproduct.

Although the reaction mechanism remains unclear, we propose the following hypothesis based on existing experimental data. In the carbazole thiol system, the photosensitizer transitions to its excited state upon visible light irradiation and accepts an electron from the thiol, forming a corresponding carbazole radical anion. This conclusion has been confirmed by Stern-Volmer experiments. Subsequently, the generated carbazole radical anion possesses sufficient reducing potential to convert CO_2 into CO_2 radical anion. However, we cannot exclude the possibility of direct electron transfer from the excited-state photosensitizer to CO_2 , as reported in our previous work. The CO_2 radical anion then accepts a hydrogen atom from phosphinates via a HAT process, generating formate while converting phosphinates into phosphinates radical anion. Regarding the thiol co-catalyst regeneration in this system, we speculate two possible pathways: One is that traditional single-electron transfer from the phosphinates radical anion to regenerate the thiol. The other is that formation of a P-S bond between the thiol radical and phosphinates radical anion (electron-shuttle catalysis), a similar mechanism described in chapter 3, followed by inner-sphere electron transfer to regenerate the thiol. Both pathways remain unverified. Subsequent experiments will employ DFT calculations for validation. In the dibenzothiophene system, we hypothesize a similar reaction pathway. After disproportionation between its excited and ground states, dibenzothiophene generates radical anions and cations, respectively, completing the reaction cycle as described earlier. Nevertheless, we cannot rule out the possibility of dibenzothiophene decomposition during photoreaction, with its decomposition products participating in the photocatalytic process.

For now, we have achieved CO_2 reduction using triarylphosphine as a reductant enabled by Ir-**BI**⁺(**I**) system and carbazole-thiol system. Although triarylphosphine is not an ideal reducing agent, the reaction mechanism provides us with a new idea on how to overcome high oxidation potential and achieve electron transfer. In these two reaction systems, we successfully achieved electron transfer of triarylphosphine with high formate yield via formation of P-I and P-S complex, respectively. On the other hand, we have also achieved CO_2 reduction using phosphinates as a reductant enabled by carbazole-thiol system and dibenzothiophene system. These experiment result excites us because phosphinates is a side product in the synthesis of fertilizer and can be produced

in large quantities. In other words, we can convert two wastes into two high-value additional chemicals through the photoreaction system we developed. In the future, we will continue to improve the conditions of the reaction system, such as solvent, to truly apply artificial photosynthesis to industrial processes.

氏名	XU JIASHENG		
論文 題目	Development of CO ₂ photoreduction coupled with oxidation of phosphorus species (リン化学種を電子供与体として用いる CO ₂ 光還元反応の開発)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	松原 亮介
	副 査	教授	林 昌彦
	副 査	教授	立川 貴士
	副 査		
	副 査		印

要 旨

人類は産業革命以降、化石燃料に依存することで急速な文明の発展を遂げた。しかしその代償として、資源の枯渇と大気中 CO₂ 濃度の上昇による地球温暖化が深刻化し、現代社会における最重要課題となっている。これらの問題を同時に解決する手法として、CO₂ を資源化する技術が注目される。特に、太陽光エネルギーを利用して CO₂ をギ酸やメタノールなどの高エネルギー化合物へ変換する光化学的手法は、持続可能性の観点から極めて有望である。しかし従来の多くの手法は希少かつ高価な遷移金属を含む触媒や増感剤に依存しており、大規模応用や産業利用において制約となっている。

XU JIASHENG 氏の学位論文は、リン化合物を電子供与体とする新規 CO₂ 光還元反応の開発に取り組んだものである。申請者は、従来アスコルビン酸などの還元剤に依存していた CO₂ 光還元系を、産業副産物であるホスフィナートなどリン還元剤に置き換えることで、廃副産物のアップサイクルと CO₂ 資源化を同時に実現することを目指した。まず、Ir-BI⁺(I⁻)系を用いた光触媒反応を構築し、ヨウ化物の存在下で P-I 結合の形成と水素原子移動 (HAT) を鍵とする電子移動機構により CO₂ を効率的にギ酸塩へ変換できることを明らかにした。さらに、チオールを共触媒とする系を開発して電子伝達経路の多様化を図り、最終的にはカルバゾール系やジベンゾチオフェン系の有機光増感剤を用いた金属フリー反応系を確立した。本研究は、CO₂ 光還元における新たな還元剤戦略を示すとともに、廃リン化合物の高付加価値化という環境調和型化学の可能性を提示するものである。

本学位論文は、全体として 10 章から構成され、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章では、地球温暖化と化石燃料資源枯渇の現状、CO₂ 固定化・資源化の学術的意義が概説されている。続いて、光化学的 CO₂ 還元反応の歴史的背景、従来法の課題、および有機光増感剤・有機触媒を活用した金属フリー反応への展望が整理されている。さらに、リン化合物、特に産業副産物であるホスフィナートの供給源・化学的性質・既往の利用例を示し、本研究の目的と新規性が明確にされている。

第 2 章では、トリアリールホスフィンを用いた Ir-BI⁺(I⁻)系光還元反応の開発を報告している。可視光照射下で CO₂ をギ酸塩に変換する条件を探索し、P-I 結合形成と水素原子移動 (HAT) を鍵とする電子移動機構を解明した。各種対照実験、サイクリックボルタンメトリー、NMR 測定を通して、光・増感剤・ヨウ化物・ホスフィンの全てが反応に必須であることを実証している。

第 3 章では、遷移金属を用いない金属フリー条件下での CO₂ 光還元反応の構築について詳述されている。申請者は、従来 Ir 系光増感剤に依存していた反応を有機光増感剤であるカルバゾール系光増感剤に置き換えることを試みた。トリアリールホスフィンを犠牲還元剤として用いた初期検討では、光増感剤の再生が困難であり、ほとんどギ酸塩は得られなかった。しかし、チオールを共触媒として導入することで、電子移動経路が確立され、反応が大幅に促進されることを見出した。

氏名	XU JIASHENG
	第4章では、産業副産物であるホスフィナートを犠牲還元剤として用いた、金属フリー条件下での CO_2 光還元反応の開発について報告している。ホスフィナートは、リン酸製造過程で副生する安価かつ低毒性の化合物であり、環境調和的な電子供与体として期待される。本章では、まずカルバゾール系光増感剤とチオール共触媒を組み合わせた系で CO_2 光還元を試み、条件の最適化によりホスフィナートからギ酸塩への効率的変換を実現した。^{13}C 標識 CO_2 を用いた実験により、生成ギ酸塩の炭素源が CO_2 に由来することが確認され、^{31}P NMR 解析によりホスフィナートが三価リン酸塩へ酸化されることが明らかとなった。これにより、CO_2 資源化とリン副産物のアップサイクルが同時に達成される持続可能な反応系であることが示された。さらに、カルバゾール系光増感剤に加えて、ジベンゾチオフェン系光増感剤を用いた系の検討を行った。ジベンゾチオフェンは可視光吸収特性に優れ、かつ安定な光励起種を形成できることから、ホスフィナートを電子供与体とする反応系においても高い反応効率を示した。吸収・蛍光スペクトル測定、過渡吸収解析、および対照実験に基づく機構解析により、光増感剤励起状態から CO_2 への電子移動、続く水素原子移動 (HAT)、および P-S 結合形成を介した触媒サイクルが提案された。最終的に、本系では高い選択性でギ酸塩を生成し、環境負荷の低い金属フリー CO_2 光還元系としての有効性が示された。 第5章では本論文の総括及び今後の展望が、第6章から第10章では実験の詳細がそれぞれ述べられている。 本論文では、リン化合物を還元剤として活用し、金属フリーまたは低金属条件下で CO_2 を効率的にギ酸塩へ変換する新規光還元反応の開発について述べられている。特に、カルバゾール系光増感剤の高い励起状態還元力やチオール共触媒の HAT 能を巧みに利用し、従来にない電子移動経路を確立している。また、反応を進める過程で、光増感剤の再生機構、P-I 結合や P-S 結合を介した電子移動経路、CO_2 ラジカルアニオンの生成と水素化過程に関する詳細かつ体系的な機構解析を行っており、今後の人工光合成やカーボンリサイクル研究の基盤となる知見を提供している。 本論文は、リン化合物を還元剤として活用した CO_2 の光還元反応に関する重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の XU JIASHENG 氏は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。