

Investigations of Platinum(II)-Catalyzed Hydrogen Evolution from Water toward the Development of Highly Active and Robust Molecular Catalysts

山内, 幸正

<https://doi.org/10.15017/1500441>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



氏 名 : 山 内 幸 正

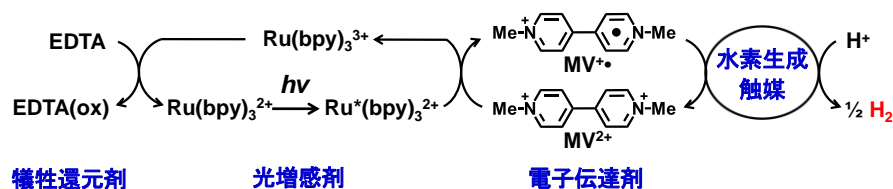
論 文 名 : Investigations of Platinum(II)-Catalyzed Hydrogen Evolution from Water toward the Development of Highly Active and Robust Molecular Catalysts
(高い触媒活性と耐久性を併せ持つ分子性触媒の開発を目指した白金錯体の水素生成触媒作用に関する研究)

区 分 : 乙

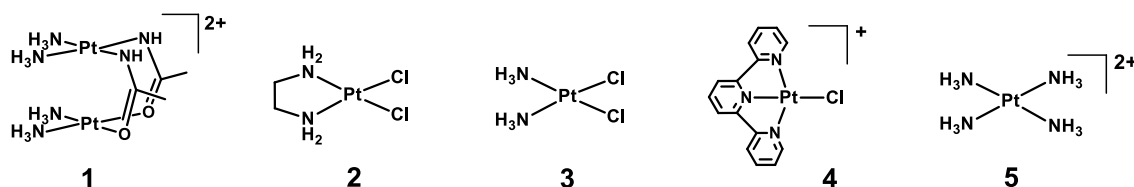
論 文 内 容 の 要 旨

(1章) 白金錯体触媒による熱的水素生成反応

水素エネルギーは、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして極めて重要視されている。可視光を駆動力とした水からの水素ガス生成反応を駆動する光反応系として、EDTA/Ru(bpy)₃²⁺/メチルビオローゲン(MV²⁺)/白金コロイド(水素生成触媒)からなる光触媒系(下図、以下多成分系と略す)が著名であり、この系に用いる分子性の水素生成触媒として白金錯体が高活性であることが報告されてきた。



しかしながら、2008年から2009年にかけて白金錯体は水素生成触媒として不活性であり、光分解による白金コロイドの生成によってのみ水素生成が進行するなどという懐疑的な見方を示す論文が相次いで報告された。そこで、本論文では白金錯体が触媒作用を示すのか否かを明らかにするため、暗所下における水素生成反応について調べた。具体的には、MV²⁺の定電位電解によって生成するMV^{+•}を各種白金錯体(1-5)の水溶液と混合し、発生する水素ガスの定量を行った。

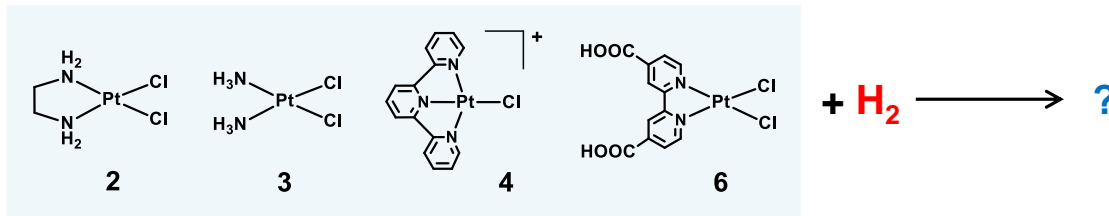


その結果、白金錯体 1-4 の存在下で触媒的な水素生成反応の進行が観測された。また、従来の光を用いた多成分系で見出されてきた活性序列 (1 > 2 > 3 > 4 ; 5 は活性を持たない) と同様の活性序列が見出されたことから、冒頭の光水素発生系で確認されてきた各種白金錯体の水素生成反応に対する分子触媒としての効果が実証された。また、錯体 3 については、反応終了後の溶液を真空凍結乾燥させ、得られる粉末試料の XPS 測定を行い、触媒反応の前後で白金コロイドの生成が無視できることも確認した。

また、本論文では、**1** が二電子一段階の水素生成反応を効率よく進行させることや、**4** は他の錯体と異なり、1 電子還元種 ($4\cdot^-$) を中間体として生成した後に水素発生反応が進行することが見出された。このように、反応機構に関する新たな洞察を得ることに成功した。

(2章) 白金錯体触媒の水素ガス雰囲気下における安定性

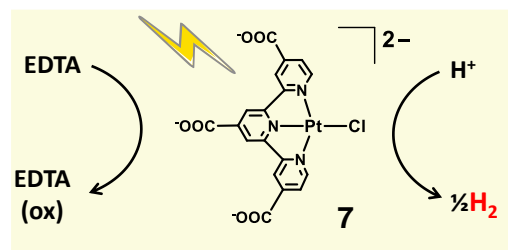
本論文では、白金錯体 **2, 3, 4, 6** と分子状水素の反応を例にとり (下図)、どのような構造を有する白金錯体が触媒反応中により高い安定性を示すかを評価することにも成功した。



その研究では、アミン系配位子を有する錯体 **2, 3** に比べ、ピリジン系配位子 **4, 6** を有する錯体の方が格段に高い安定性を持つことが明らかとなった。また、この研究は上述の光水素生成実験の条件下において、各種の白金(II)錯体が分子状水素との相互作用によって分解する反応がほぼ無視できることも示した。

(3章) 負電荷を持つクロロターピリジン白金錯体の光水素生成触媒機能

本論文では、クロロターピリジン白金骨格に3つのカルボキシレート基を有する新規白金錯体 **7** (図) が、光触媒作用と水素生成触媒作用を併せ持つ、二機能複合型単一分子光水素デバイスとして機能することについても明らかにした。低温下における、発光スペクトル及び発光減衰スペクトルの測定から、錯体 **7** が三重項励起状態を経由して光触媒作用を示すことを見出した。



次に、光触媒反応中において白金コロイド等の懸濁物を生成するか否かを、動的散乱法により評価したところ、散乱強度の増大は見られず、錯体 **7** が確かに分子性の光水素生成触媒として機能することを示した。水溶液中における電気化学測定からは、その一電子還元過程の標準電極電位が、pH に大きく依存するという結果が得られた。その電位-pH 図を作成したところ、錯体 **7** が pH > 7.0 においては、プロトンの移動を伴わない一電子還元過程を進行するのに対し、5.2 < pH < 7.0 においては、一つのプロトン移動を伴う一電子還元過程を、4.5 < pH < 5.2 においては、二つのプロトン移動を伴う一電子還元過程を駆動することを見出した。さらに、犠牲還元剤を含む錯体 **7** の水溶液について、光照射下における吸収スペクトル変化を観測したところ、各種の pH 条件において、上述の電気化学評価からも推測された3種類の一電子還元種が生成することを見出した。これらの結果は、錯体 **7** の光励起種が犠牲還元剤により還元的消光を受け、その pH に対応する一電子還元種を与えることを意味している。次に、その一電子還元種を含む水溶液を暗所下に置いたところ、一電子還元種の緩やかな消滅が観測され、また、同一の条件において、暗反応に伴う水素ガスの生成が観測された。このことから、錯体 **7** の一電子還元種からの熱的な水素生成反応が進行することを見出した。以上、本論文では、錯体 **7** が駆動する光水素生成反応の触媒反応機構を解き明かすことに成功した。