

Development of Photosynthetic Molecular Devices Enabling Multi-Electron Storage and Their Application in Hydrogen Generation from Water

北本, 享司

<https://doi.org/10.15017/1654653>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



氏 名 : 北本 享司

論文名 : Development of Photosynthetic Molecular Devices Enabling Multi-Electron Storage and Their Application in Hydrogen Generation from Water

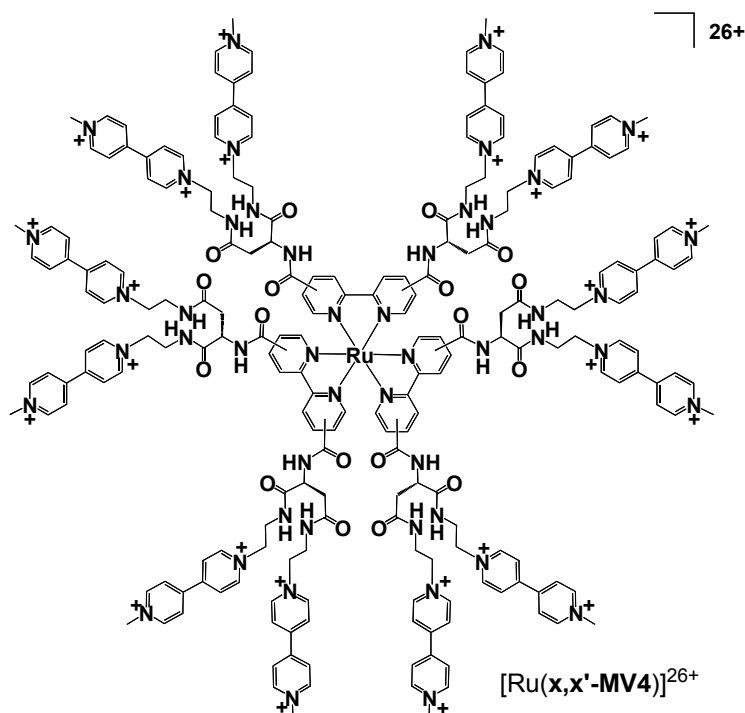
(光多電子貯蔵機能を示す分子システムの開発、及び水からの光水素生成反応への応用)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化などの環境問題が深刻化しており、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学的エネルギーに変換することのできる人工光合成システムの開発が進められている。その中でも、水の可視光分解による水素製造法は環境に負荷を与えることなくクリーンエネルギーを製造できる点で重要視されている。天然の光合成は、単一の色素サイトを用いた光誘起電子移動を繰り返し行い、生成した複数の高エネルギー電子、及び正孔を効率よく貯蔵するシステムを構築している。このような複数の電子、及び正孔を光化学的に貯蔵する人工システムの構築は、水からの水素生成、及び酸素発生反応のような多電子反応を効率よく促進する上で重要となる。これまでに、光多電子貯蔵機能を示す人工システムの報告例はいくつかあるものの、生体系のように、単一の色素サイトを用い、逐次的に複数の電子を移動させ、貯蔵する分子システムの構築例は非常に少ない。また、このような光多電子貯蔵系を水素生成反応へ応用した研究例は更に希少である。そこで、本研究では、単一の色素、及び複数の電子アクセプターから成る光多電子貯蔵分子デバイスを合成し、光化学的な水素生成反応への応用を試みた。

本研究では、単一のトリス（ビピリジン）ルテニウム ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) 誘導体に対し、電子アクセプターであるメチルビオローゲン (MV^{2+}) を 12 個導入した $[\text{Ru}(\text{x}, \text{x}'\text{-MV4})]^{26+}$ ($\text{x} = 4, 5$) を合成し、その光多電子貯蔵機能について検討した。これらの錯体に対し、犠牲還元試薬である EDTA 存在下、酢酸緩衝溶液中 ($\text{pH} = 5.0$) で可視光照射を行ったところ、 $\text{MV}^{\bullet+}$ 種の形成に起因する吸収スペクトルの増大が確認された。スペクトル解析の結果、 $\text{MV}^{\bullet+}$ の二量体 ($\text{MV}^+)_2$ の優先的な形成を伴い、一分子当たり 7–8 電子の貯蔵が起こる事が明らかとなった。また、水素生成触媒である白金コロイド共存下では水素生成反応が促進されることが明らかとなった。興味深いことに、水素生成速



度は電子貯蔵速度に対して一次の相関を示すことが明らかとなった。この結果から、電子貯蔵速度を向上させることが、より高効率な光水素生成系を構築する上で重要となることを見出した。

次に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に対し、ビオローゲン部位をそれぞれ 2、4、8 個導入した分子デバイス $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{4,4'}\text{-MV2})]^{6+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{4,4'}\text{-MV4})]^{10+}$ 、及び $[\text{Ru}(\text{bpy})(\mathbf{4,4'}\text{-MV4})_2]^{18+}$ を合成し、その光多電子貯蔵機能について研究を行った。その結果、導入したアクセプター数の増加に伴い、電子貯蔵速度、及び最大電子貯蔵数が増大することが確認された。これらの錯体に対し、ナノ秒過渡吸収過渡吸収スペクトルの測定を行い、電荷分離状態の寿命について評価したところ、電子アクセプター数が増加するにつれ、長寿命化することが明らかになった。この結果は、電子受容サイト間の電子マイグレーション効果により、電荷分離状態の長寿命化が達成されたことを示している。

一方、ジクロロ（ビピリジン）白金 ($\text{PtCl}_2(\text{bpy})$) 誘導体に複数のビオローゲンを導入した各種分子デバイス $[\text{PtCl}_2(\mathbf{4,4'}\text{-MV2})]^{4+}$ 、 $[\text{PtCl}_2(\mathbf{4,4'}\text{-MV4})]^{8+}$ 、及び $[\text{PtCl}_2(\mathbf{5,5'}\text{-MV4})]^{8+}$ の単一分子光水素生成触媒機能についても評価をおこなった。EDTA 共存下、酢酸緩衝溶液中 ($\text{pH} = 5.0$) において可視光照射を行った結果、いずれの錯体も光水素生成反応を促進することがわかった。触媒回転数 (TON) は 14–27 に達し、従来の単一分子光水素生成触媒 ($\text{TON} = 3\text{--}4.1$) に比べて、格段に高い触媒活性を示すことを明らかにした。また、これら白金錯体による光水素生成反応中の吸収スペクトル変化を測定したところ、 $\text{MV}^{\bullet+}$ 種に帰属される吸収帯の増大が確認された。それに加え、EDTA 共存下におけるナノ秒過渡吸収スペクトルの測定においても、やはり $\text{MV}^{\bullet+}$ の生成が確認された。以上の結果から、これらの錯体は、光電子貯蔵機能、及び水素生成触媒機能を併せ持つ多重機能性の光水素生成分子デバイスであることを明らかにした。

しかしながら、これらの錯体は $\text{PtCl}_2(\text{bpy})$ 色素に由来する MLCT 吸収帯の吸収係数が比較的小さく ($\lambda_{\text{max}} = 386\text{--}388\text{ nm}$, $\varepsilon = 2300\text{--}3800\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)、改善の余地を残していた。そこで、吸収係数の増大を目的として、ジクロロ（ジフェニルビピリジン）白金 ($\text{PtCl}_2(\text{dpbpy})$) 部位を有するビオローゲン集積錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{dpbpyMV4})]^{8+}$ を設計し、その光水素生成触媒機能を評価した。その結果、 $[\text{PtCl}_2(\text{dpbpyMV4})]^{8+}$ ($\text{TON} = 35$) は $[\text{PtCl}_2(\mathbf{4,4'}\text{-MV4})]^{8+}$ ($\text{TON} = 18$) に比べ、高い触媒活性を示すことが示された (図 1)。また、水素発生反応の作用スペクトルについて検討したところ、 $[\text{PtCl}_2(\text{dpbpyMV4})]^{8+}$ の吸収スペクトルと非常によく一致することが示された。このことから、光水素生成反応は $\text{PtCl}_2(\text{dpbpy})$ 色素部位の ${}^3\text{MLCT}$ 状態を経由して進行することが明らかとなった。この結果はより高活性な光水素生成触媒を開発する上で重要な指針を与えるものである。

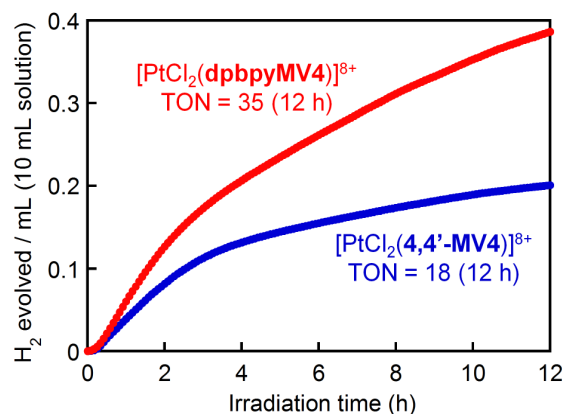
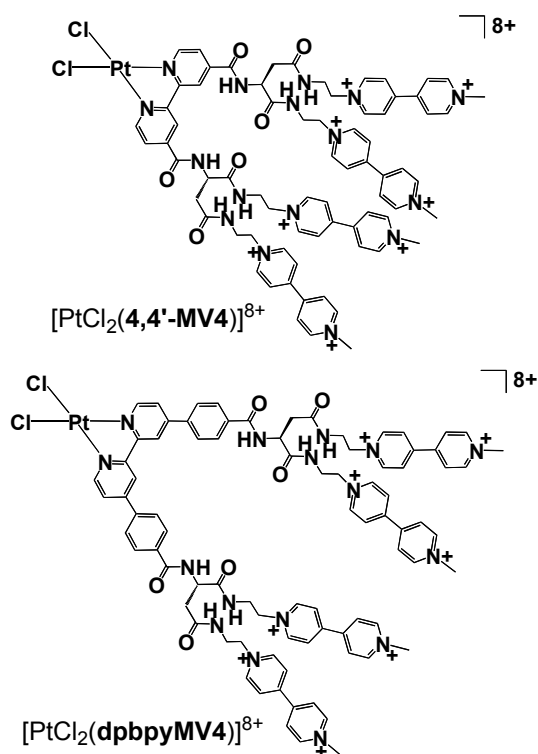


図 1. $[\text{PtCl}_2(\mathbf{4,4'}\text{-MV4})]^{8+}$ 、及び $[\text{PtCl}_2(\text{dpbpyMV4})]^{8+}$ の光水素生成触媒挙動