九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Synthesis and Characterization of Novel Mixed-valence Triruthenium Water Oxidation Catalysts

坪ノ内, 優太

https://hdl.handle.net/2324/1931703

出版情報：九州大学, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

KYUSHU UNIVERSITY

（様式６－２）

氏　　名	坪ノ内　　優太
論　文　名	Synthesis and Characterization of Novel Mixed-valence Triruthenium Water Oxidation Catalysts （新規混合原子価ルテニウム三核錯体の合成及び酸素発生触媒機能）
論文調査委員	主　査　　九州大学　　教授　　酒井　健 副　査　　九州大学　　教授　　大場　正昭 副　査　　九州大学　先導物質化学研究所　　教授　　佐藤　治

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

地球規模のエネルギー・環境問題を背景として、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する人工光合成に期待が寄せられている。人工光合成において、水素を始めとした有用な還元生成物を生産するために必要となる電子は水からの酸素発生反応から供給することが理想とされている。つまり、高活性な酸素発生触媒の開発が人工光合成系の構築において極めて重要である。天然の光合成では、太陽光エネルギーを駆動力として酸素発生複合体（OEC）が 100 s^{-1} を超える極めて高い触媒回転頻度（TOF）で酸素発生反応を促進している。その触媒活性中心にはオキソ架橋 Mn 四核錯体が存在する。多核構造内に酸素発生に必要な四つの正孔を効率的に貯蔵し、オキソ架橋配位子（O^{2-}）は Mn^{IV} や Mn^{V} の高原子価状態の安定化に寄与している。これまでに OEC の構造や機能を模倣したオキソ架橋多核錯体の開発が進められてきたが、合成が容易且つ光反応系で高い触媒活性を示す例は極めて少ない。本論文は、分子性酸素発生触媒として報告例が多い Ru 錯体に着目し、そのオキソ架橋多核錯体の合成と得られた錯体の光化学的及び電気化学的な反応系での酸素発生触媒機能に関する研究成果をまとめたものである。以下に本論文の内訳及び審査結果を示す。

第一章では、分子状酸素を酸化剤として用いた革新的合成手法によって新規混合原子価 Ru 多核錯体の開発及び同定を行い、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$（bpy = 2,2’-bipyridine）を増感剤とした光反応系における触媒活性を評価した。既報のオキソ架橋 Ru 錯体の多くは、安定な Ru^{II} 単核錯体を強力な酸化剤で処理することで得られるが、酸化剤を必要とするため反応制御が難しく合成収率が低いことが欠点であった。そこで本章では、まず溶液中における Ru^{II} 単核錯体の空気酸化を利用したオキソ架橋多核錯体の定量的合成に着手した。種々の Ru^{II} 単核錯体についてその酸化挙動を検討した結果、アニオン性配位子 bda^{2-}（H_2bda = 2,2’-bipyridine-6,6’-dicarboxylic acid）を有する酸素発生錯体触媒 $Ru^{II}(bda)(pic)_2$（**RuM**, pic = 4-picoline）が水溶液中、空気酸化を受けオキソ架橋混合原子価 Ru 三核錯体$\{[Ru^{III}(bda)(pic)_2(\mu\text{-}O)]_2Ru^{IV}(pic)_2(H_2O)_2\}^{2+}$（**RuT**）へ定量的に変換されることを見出した。これは分子状酸素のみを酸化剤としたオキソ架橋 Ru 多核錯体の合成に成功した初の報告である。

RuT の水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー（CV）測定では、酸素発生に起因する触媒電流が観測され、その繰り返し掃引では CV の形状に変化は見られなかった。このことから **RuT** はその三核構造を保持したまま酸素発生触媒として作用することが明らかとなった。$[Ru(bpy)_3]^{2+}$を光増感剤、$Na_2S_2O_8$ を犠牲酸化剤に用いた光酸素発生系において **RuT** の錯体触媒能を評価した結果、触媒回転数（TON = 610）、TOF = 0.90 s^{-1} と極めて高い触媒活性が確認された。これらの値は既報の錯体触媒と比べても極めて大きく、**RuT** は高活性な酸素発生触媒に分類することができる。また、

RuT は酸素発生触媒を有するオキソ架橋三核錯体の最初の報告例となった。酸素発生の初速度は **RuT** 濃度に対し一次の相関を示した。酸素発生反応の律速段階が O－O 結合形成過程であると推定されることから、**RuT** は単分子過程で酸素を生成することが判明した。さらに、本章において **RuT** の一電子酸化体の単離とその結晶構造解析に成功した。中央の Ru が疑似対象心であることから、$Ru^{IV}Ru^{IV}Ru^{III}$種ではなく Ru オキソ骨格に電子が広く非局在化した$Ru^{3.5+}Ru^{IV}Ru^{3.5+}$種であると結論付けた。本研究は、OEC の構造に着想を得たオキソ架橋 Ru 三核錯体の定量的合成に世界に先駆けて成功し、その光酸素発生系における高い触媒活性を明らかにした点で価値ある成果と言える。

二章では、より詳細な **RuT** の触媒反応機構の解明を目的として、種々の電気化学的測定に着手した。分光学的 pH 滴定及び電位-pH 図から、pH ＝7.5 の水溶液中、$Ru^{III}Ru^{IV}Ru^{III}$ 種は中央の Ru に配位している二つの水分子からそれぞれ H^+が脱離したジヒドロキソ種として存在し、これがオキソ/ヒドロキソ $Ru^{IV}Ru^{IV}Ru^{IV}$ 種を経由してオキソ/ヒドロキソ $Ru^{IV}Ru^{V}Ru^{IV}$ 種へと酸化されることを明らかにした。定電位電解酸素定量と速度論的同位体効果に関する実験により、$Ru^{IV}Ru^{V}Ru^{IV}$ 種がさらに一電子酸化され生成した $Ru^{4.5+}Ru^{V}Ru^{4.5+}$種のオキソ部位への水分子の求核攻撃を鍵反応として酸素発生が進行することが示された。電解 200 分間のファラデー効率（FE）は 97 %、TON = 625 であり、**RuT** が優れた耐久性を有することも明らかとなった。さらに、分光電気化学測定によって、触媒反応中間体である、$Ru^{IV}Ru^{IV}Ru^{IV}$ 種及び $Ru^{IV}Ru^{V}Ru^{IV}$ 種の検出にも成功している。最後に、電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）法を用い、**RuT** が酸化ルテニウム等の不均一系触媒へと分解することなく、分子性触媒として作用することを実証した。本章では、高活性な分子性酸素発生触媒 **RuT** の反応機構を明らかにした。上記の通り、**RuT** 内の三つの金属中心が段階的に酸化され、高酸化状態の Ru オキソ種の生成を起点として酸素発生が進行しており、その反応プロセスは天然 OEC の酸素発生触媒反応と非常に類似していると言える。

以上の結果は、人工光合成の実現において必要不可欠である高活性且つ高耐久性酸素発生触媒の設計指針を与えるものであり、卓越した研究業績と認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。