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

Synthesis and Mechanistic Investigations of New RuPt- and Pt-based Photo-hydrogen-evolving Molecular Devices

宮地, 勝将

https://hdl.handle.net/2324/1931704

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）

（様式３）

氏　　名　：宮地　勝将

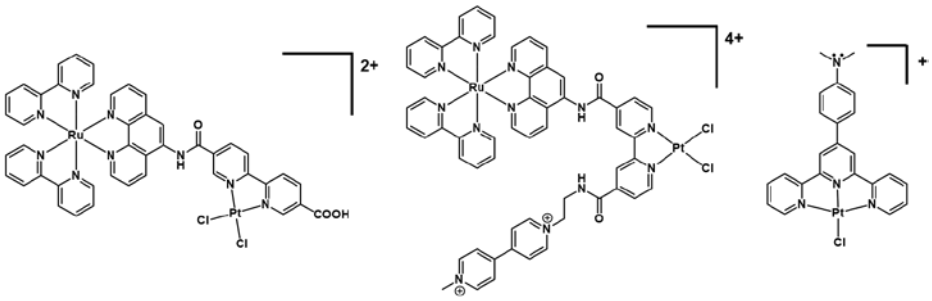
論 文 名　：Synthesis and Mechanistic Investigations of New RuPt- and Pt-based Photo-hydrogen-evolving Molecular Devices
(新規 RuPt 系及び Pt 系単一分子光水素生成デバイスの合成と機構的研究)

区　　分　：甲

論 文 内 容 の 要 旨

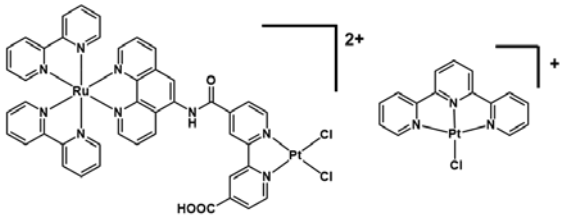
近年、化石燃料の枯渇や環境問題への対応策として太陽光を利用したエネルギー生産及びその貯蔵方法が盛んに研究されている。その中でも水からの光水素生成は、水素製造及び使用過程において排出物が水のみである点から、循環型社会の実現における重要な技術として注目されている。更に、太陽光レベルの光量で水から水素を得る技術は、地域依存性の少ない海水の淡水化及び汚水の浄化技術への転用も期待され、発展途上国等における需要も見込まれている。このように社会の更なる発展に必要不可欠な技術であるにも関わらず、依然として実用に耐えうる光水素生成触媒システムは開発されていない。その一因として、光水素生成反応の鍵となる光誘起電子移動反応の理解や制御が依然不足している事が挙げられる。そこで本研究では、単一分子光水素生成デバイスの研究開発に着目した。単一分子光水素生成デバイスとは色素と水素生成触媒、双方の機能を併せ持つ単一の分子を指す。通常の分子系光水素生成システムでは色素や水素生成触媒の他に、必要に応じて電子伝達剤等が添加され１つの系を構築している。その為、分光学的解析等を行う際に種々の構成要素を考慮する必要があり、本来分子系が有する解析の容易性という利点を幾分阻害してしまう現状がある。一方、単一分子光水素生成デバイスを用いる場合、前述の様に必要となる機能を同一分子中に集約する事が出来、その光誘起電子移動反応については分光学的手法によって詳細かつ簡便に解析する事が可能となる。そこで本研究では、RuPt 系及び Pt 系単分子光水素生成デバイスの構造変化又は置換基導入によって光誘起電子移動反応を制御し、その詳細な解析を試みた。本研究における主な研究対象である **Ru-5-Pt**、**RuMVPt** 及び **PtCl(DMAT)**についてその分子構造を以下に示す。

Ru-5-Pt 及び **RuMVPt** は **RuPt** をヒントに開発した RuPt 系単分子一光水素生成デバイスであり、色素(Ru(II)錯体)と水素生成触媒(Pt(II)錯体)がアミド結合を介して繋がった構造を特徴とする。**Ru-5-Pt** においては色素と触媒部位を架橋する配位子の結合位置を、**RuMVPt** においては置換基としてメチルビオロゲン誘導体を導入する事で分子内電子移動を制御し、活性に及ぼす影響について評価した。**Ru-5-Pt** と **RuMVPt** の両者について触媒活性の低下が確認され、



Ru-5-Pt　　**RuMVPt**　　**PtCl(DMAT)**

触媒回転数(TON)はそれぞれ TON = 0.8 / 6h(**Ru-5-Pt**)、TON = 0.4 / 5h (**RuMVPt**)であった(TON = 5 / 5h、**RuPt**) (図１)。 活性低下の原因について分光学的及び電気化学的手法で検討した結果、どちらの分子デバイスについても白金錯体部位の π*軌道が **RuPt** に比べて著しく不安定化し、光誘起分子内電子移動が熱力学的に不利となることが明らかとなった。特に **Ru-5-Pt** については水素生成が全く起こらないと予測される程、大きく π*軌道が不安定化していることが確認された。それにも関わらず、実際に観測された水素生成量は **RuMVPt** のそれと遜色ない量であった。その要因について検討したところ、白金錯体部位のみの光化学が関与する光誘起電子移動によって光水素生成反応が進行していること、つまり **RuPt** とは異なる光水素生成機構によって水素生成が進行することが明らかとなった。



RuPt **PtCl(tpy)**

一方、**PtCl(DMAT)** は Pt 系の単分子光水素生成デバイスで、Pt 錯体自体が光増感部位として機能するという特徴をもつ。この分子の類縁体である **PtCl(tpy)**は 450 nm 以上の長波長領域に吸収帯がなく、可視光を触媒反応に利用することが殆ど出来ないという問題点があった。太陽光エネルギー変換の観点からも光源は可視光であることが望ましく、可視光吸収能の改善が求められていた。そこで本研究では、**PtCl(tpy)**にアミンドナー部位を導入した **PtCl(DMAT)**を開発し、配位子由来の新たな吸収帯を導入することで錯体の可視光吸収能の改善を試みた。**PtCl(DMAT)**の吸収スペクトルを測定したところ、分子設計に合致する 510 nm 付近の強い可視光吸収が確認された(ε_{510} = 13700 M^{-1} cm^{-1})。更に、光水素生成触媒能を評価したところ活性のみならず耐久性についても劇的な向上が認められ、TON は 30 時間で 82 に達した。更に、**PtCl(DMAT)** の系では主な光水素生成過程が二種類存在することが明らかとなった。光反応初期の 20 分程度は **PtCl(tpy)**と同等の活性を示すにに対し、その後 **PtCl(tpy)**が活性を失う一方で **PtCl(DMAT)**は水素生成速度を徐々に増し、4 時間程度で反応は最速となり、その後は徐々に減衰していくという挙動が確認された(図１)。この光水素生成挙動に関し、分光学的手法、電気化学的手法及び対照実験等でより詳細な解析を行ったところ、**PtCl(DMAT)**では熱力学的及び光化学的な Cl^-脱離に伴う配位子交換反応によって EDTA が O^-で配位した錯体を形成する事が示された。同様の錯体は **PtCl(tpy)**系においても存在する事が確認されていたが、**PtCl(tpy)**の EDTA 付加体は反応不活性である事が報告されている。これに関連し、**PtCl(DMAT)**の水中における会合体形成挙動を分光学的に解析した結果から **PtCl(DMAT)**は 1 μM 程度の濃度域においても会合体を形成していることが明らかとなった。この結果から **PtCl(DMAT)**の会合定数を解析的に決定する事にも成功し、**PtCl(DMAT)**では **PtCl(tpy)**に比べて強く会合体形成を行う事が明らかとなった。これらの結果は、従来 Pt 系光水素生成触媒において重要な中間体である考えられてきた白金二核錯体の関与を強く支持するものであり、光水素生成触媒反応の理解を深めるにあたり価値のある成果を収めた。

以上、本研究は RuPt 系及び Pt 系の単一分子光水素生成デバイスにおいて詳細な機構解析に成功し、今後のデバイス設計に新たな指針をもたらす極めて重要な成果となった。

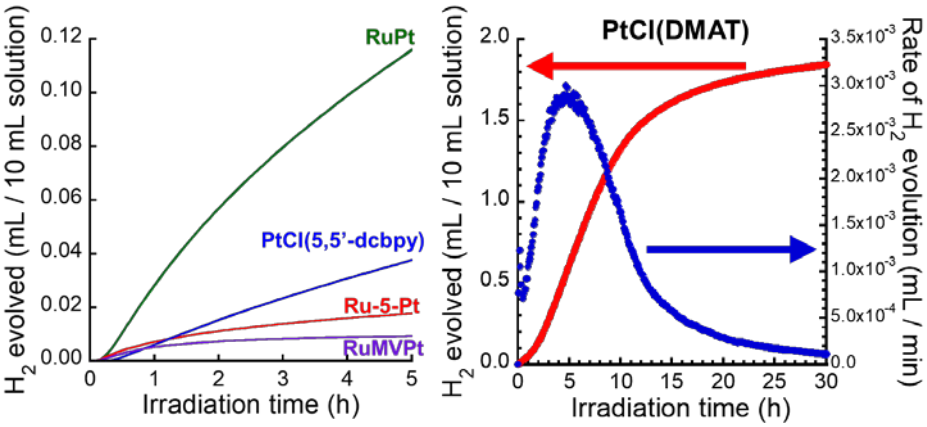


図 1. RuPt 系及び Pt 系単分子光水素生成デバイスの光水素生成挙動（錯体濃度:0.1 mM、pH5.0、20°C、30 mM EDTA 共存下）