

# 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）

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 系単分子光水素生成デバイスの合成と機構的研究)			
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	教 授	恩田 健
	副 査	九州大学	准教授	小澤 弘宜

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

太陽光を利用したクリーンエネルギーの生産及び貯蔵法の開発は、化石燃料の枯渇や環境問題への対応策として日々その重要性を増している。中でも特に、太陽光を利用した水からの水素生成技術は、その製造及び消費過程において CO<sub>2</sub> 等の温室効果ガス排出を伴わず、循環型社会の実現に必要な不可欠な技術であるため注目されている。同技術は地域依存性が比較的少ないエネルギー貯蔵技術でもあり、エネルギー資源の地域依存性を是正する手法にもなり得ると考えられている。更には、海水の淡水化及び汚水の浄化技術への転用も期待され、大規模な設備や電気エネルギーを必要としない点において、特に発展途上国等での需要も見込まれる技術である。

光水素生成システムに用いられる触媒は多岐に渡るが、中でも単分子光水素生成デバイスは、色素や水素生成触媒等の機能性部位を同一分子内に集約した構造を特徴とする分子群である。その触媒活性は、架橋配位子の選択や置換基等の導入により容易かつ緻密に制御する事が可能である事から、実用化が特に有望視されている光水素生成技術の一つである。

本論文は、より高活性な RuPt 系及び Pt 系単分子光水素生成デバイスの開発を目的とし、その光誘起電子移動反応を構造変化又は置換基導入によって制御し、詳細に解析した研究成果をまとめたものである。その内訳及び審査結果について、以下に示す。

第一章及び第二章では RuPt 系単分子光水素生成デバイスの活性向上を目的として、Ru-5-Pt 及び RuMVPt の研究開発に取り組んだ成果がまとめられている。RuPt 系単分子光水素生成デバイスは色素(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して有し、Ru-5-Pt は色素と触媒部位を架橋する配位子の結合位置を従来の光水素発生デバイスとは異なる様式とすると同時に、RuMVPt は置換基としてメチルビオロゲン誘導体を導入することにより、従来型の光分子デバイスとは大きく異なる概念を取り入れ、光誘起分子内電子移動のより精密な制御を試みたものである。Ru-5-Pt の系においては従来の RuPt 系単分子光水素生成デバイスには見られない特異的な水素生成挙動が観測され、白金触媒部位の光化学に基づく新たな触媒機構により水素生成が進行している事を明らかにした。一方 RuMVPt の系においては、メチルビオロゲン誘導体の導入に伴う光誘起電子貯蔵能の付与に成功し、電子貯蔵数は単分子当たり 0.6 電子程度で平衡に達する事を明らかにした。更に、水素生成反応の光応答性について詳細な検討を行うことにより、貯蔵した電子が暗所下における水素生成反応を駆動するという新現象の確認にも成功した。その触媒回転数(TON)はそれぞれ TON = 0.8 / 6h(Ru-5-Pt)、TON = 0.4 / 5h (RuMVPt)に留まったも

の、その光反応機構の解明を目指し、分光学的及び電気化学的手法を用いて詳細に検討した結果より、双方の系において架橋配位子の構造変化に起因する白金錯体部位の  $\pi^*$  軌道の著しい不安定化を誘発すると同時に、それに伴う光誘起分子内電子移動の抑制をもたらすことを明らかにした。これらの結果は、RuPt 系単分子光水素生成デバイスにおける、架橋配位子精密設計による機能性付与の有用性や光誘起分子内電子移動に与える影響の重要性を指摘するものであり、今後のデバイス設計指針を提供する極めて価値ある成果と言える。

第三章では Pt 系単分子光水素生成デバイスにおける可視光吸収能の改善を目的とし、新たにアミンドナー部位を導入した PtCl(DMAT)の研究開発に取り組んだ成果をまとめている。PtCl(DMAT)は水中において 510 nm 付近に ILCT 由来の光吸収を示し ( $\epsilon_{510} = 13700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )、その光水素生成反応中における耐久性は従来の系と比べ、著しく向上している事を明らかにしている (TON = 82 / 30h)。一方その光水素生成挙動について精査した結果、反応初期 20 分間において PtCl(DMAT)は従来の系とほぼ同等の水素生成挙動を示すことを明らかにした。これらの光水素生成挙動に関連して、光学フィルター等を用いた詳細な検討を行うことにより、PtCl(DMAT)における ILCT 吸収帯は光水素生成反応に関与しないことを明らかにした。さらに、アミンドナー部位導入に伴い Cl 配位子の結合状態が安定化していることを明らかにした。光水素生成反応を 3 時間行った後の溶存錯体種について、分光学的手法、電気化学的手法及び対照実験により詳細な解析を行ったところ、一部(25%程)は Cl-配位子の熱力学的及び光化学的な脱離に伴う配位子交換反応によって EDTA 及びその分解物が配位した錯体を形成し、大部分(75%程)は Cl-配位子を保持していることも示され、光水素生成反応条件下においても、PtCl(DMAT)における Cl 配位子の安定化を示す結果を得る事に成功した。一方、光学フィルターを用いた実験から、全光照射 3 時間後においては  $\lambda > 480 \text{ nm}$  の光を用いた場合においても光水素生成反応が進行することを明らかにした。PtCl(DMAT)自体は  $\lambda > 480 \text{ nm}$  の光照射下においては水素生成触媒能を示さないことも本研究によって見出され、従来の系においては不活性とされていた光生成物についても触媒活性が認められることが示された。これらの結果は、Pt 系単分子光水素生成デバイスにおける触媒耐久性の向上について従来とは大きく異なる設計指針を与える、価値のある成果と言える。

以上の結果は、単分子光水素生成デバイスをはじめとする分子系触媒開発において、新たな設計指針を与えるものであり、極めて重要な研究業績であると認められる。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。