

Synthesis and Characterization of Hybrid Molecular Systems Designed for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water

林, 樹

<https://hdl.handle.net/2324/1931705>

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	林 樹			
論 文 名	Synthesis and Characterization of Hybrid Molecular Systems Designed for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water (白金ターピリジン誘導体および鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体の合成および光水素発生触媒機能)			
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	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

近年、化石燃料の枯渇、及びその使用に伴う膨大な二酸化炭素の排出に起因する地球温暖化問題が年々深刻化しており、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学的エネルギーへ変換する人工光合成に注目が集まっている。特に、水素ガスは燃焼しても水しか生成しないクリーンエネルギー源であることから、化石燃料の代替エネルギーとして注目されている。しかしながら、水素ガスは天然ガスの水蒸気改質法により工業的に製造される状況にあり、水素を生成する際に大量のエネルギーを消費するのに加え二酸化炭素の排出を伴う。このような背景のなか、水を可視光で分解し、高効率で水素ガスを生成することのできる触媒系の開発が強く求められている。生態系では、ヒドロゲナーゼと呼ばれる金属酵素が水素の可逆的な変換を触媒することが知られている。その中枢を担う[FeFe]ヒドロゲナーゼの活性中心には、鉄硫黄クラスター (H-クラスター) が存在し、その鉄二核ユニットにはカルボニル (CO) やシアン酸イオン (CN) が複数配位している。本論文では、光増感機能及び水素発生触媒機能を併せ持つ光水素発生分子デバイスに着目し、可視光を利用可能な高活性分子性触媒の開発を目標として行った研究成果についてまとめている。本研究 (林樹氏) の研究では、光増感作用と水素発生触媒作用を併せ持つことが知られる白金ターピリジン誘導体に電子アクセプター部位を導入することで光水素触媒活性の大幅な向上を達成し、その水素発生触媒反応機構を明らかにした。さらに、[FeFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体を水素発生反応活性中心とする単一分子光水素発生分子デバイスを設計し、その触媒活性評価を行った。その内訳及び審査結果について以下に示す。

第一章では、電子伝達部位であるメチルビオローゲン (MV^{2+}) 部位を白金ターピリジン錯体に導入した新規白金ターピリジン誘導体 $[PtL^{2+}-Cn-MV^{2+}]^{4+}$ ($n = 1, 3, 4$) について新規に合成を行い、その光水素発生触媒特性の評価を行った。まず、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中において電気化学評価を行ったところ、 $[PtL^{2+}-Cn-MV^{2+}]^{4+}$ の白金ターピリジン部位とビオローゲン部位が近接した還元電位を有し、一段階二電子の還元過程を示すことが明らかとなった。一方、 $pH = 5.0$ の酢酸緩衝溶液中に $[PtL^{2+}-Cn-MV^{2+}]^{4+}$ を溶解し、犠牲還元試薬 EDTA の存在下光の照射を行ったところ水素発生が確認された。その 12 時間の光水素生成実験の結果得られた触媒回転数 ($TON = 21.5 \sim 25.2$) は従来の白金ターピリジン誘導体より著しく高く、単一分子光水素生成デバイスとして優れた触媒特性を示すことが示された。一方、同様の実験条件において光照射下における吸収スペクトルの時

間変化を測定したところブロードな吸収帯の生成が観測され、ビオローゲン部位の電子貯蔵に伴う一電子還元種 $MV^{\bullet+}$ の生成が明らかとなった。また、その反応機構解析から本錯体の第一還元電位を駆動力とする二電子還元種からの水素生成は進行せず、その後続の光化学過程により生成する三電子還元種が水素生成反応を駆動するという興味深い知見が得られた。

次に、従来の白金ターピリジン錯体 $[PtCl(tpy)]^+$ は、可視域の吸光係数が小さいため十分に可視領域の光を水素生成反応に利用できないという問題点があった。そこで、ターピリジン配位子骨格に電子供与性基として知られるメトキシ基やメチルチオ基を有するフェニル基を導入した複数の白金ターピリジン誘導体を合成し、その水素生成触媒特性を評価した。400 nm 以上の可視光照射による光触媒効果を検討したところ、5 時間の光水素生成実験の結果 $TON = 1.3-1.5$ が得られ、本白金錯体触媒は $[PtCl(tpy)]^+$ ($TON = 0.1$) に比べ、優れた水素生成触媒特性を示すことが明らかとなった。これは、電子供与性基を導入することで可視域の吸収帯が長波長シフトするとともに、新しい配位子内電荷移動遷移 (ILCT) 吸収帯の発現によって可視域の最大モル吸光係数が $[PtCl(tpy)]^+$ より 12 倍以上に増大した結果に起因すると考えられる。さらに、光学フィルターを用い 430 nm 以上の光を用いて同様の実験を行った結果、その触媒耐久性は大幅に向上し短波長の光が錯体触媒の劣化を促進していることが示された。

さらに、光増感剤 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 、電子伝達剤 MV^{2+} 、及び犠牲還元試薬 EDTA からなる光水素生成分子システムにおいて、ジホスホン酸イオンで架橋した白金二核錯体 $[Pt_2(\mu-POP)_4]^{4+}$ ($POP = \text{pyrophosphite}^2-$) の水素生成触媒特性を評価した。その結果、二核錯体である $[Pt_2(\mu-POP)_4]^{4+}$ が極めて高い水素生成触媒活性を示すことを見出した ($TON = 70 / 5 \text{ h}$)。しかしながら、その水溶液中における安定性が低いことが判明したため、分子性水素発生触媒としての有用性は低いと結論付けた。

第二章では、より優れた光水素発生触媒システムの創出を目的とし、鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体を水素発生触媒中心とした単一分子光水素発生デバイスの開発を行った。鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体は比較的大きな水素発生過電圧を持つことから、有効な単一分子光水素発生デバイスの報告例は少ない。一方、シラフルオレン光吸収部位を有する鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体 (**FeFe_1**) が高エネルギーの紫外線を用いた光水素生成触媒反応を促進することが報告されている。そこで、TD-DFT 計算法を利用し、より長波長領域の光を吸収可能なシラフルオレン誘導体を有する鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体 **FeFe_2** を設計し合成を行った。その吸収スペクトルを測定したところ、導入したメトキシ基がシラフルオレン誘導体の HOMO エネルギー準位を上昇させ、極大吸収波長が約 30 nm 長波長シフトし、その吸収端が 320 nm まで拡張されることを見出した。一方、**FeFe_2** の光増感部位と類似の構造を持つ誘導体は 320 nm の励起光に対し 385 nm に極大を持つ蛍光を示すのに対し、**FeFe_2** が全く発光を示さないことが判明した。この結果は、鉄二核錯体部位へのエネルギー移動による失活が促進されたためであると考察した。次に、これらの錯体の光水素発生触媒特性を、テトラヒドロフラン (THF) 中、犠牲還元試薬トリエチルアミン (TEA)、及びトリフルオロ酢酸 (TFA) 存在下で 300-400 nm の光を照射することで評価を行った。その結果、**FeFe_2** は **FeFe_1** よりも高い触媒活性を示すものの、それらの TON は 0.09 (**FeFe_2**) 及び 0.03 (**FeFe_1**) と極めて低いことが判明した。一方、水銀灯 (254 nm) を用いた光水素発生実験中、本鉄二核錯体の吸収スペクトル変化、及び発光の増強が見出され、高エネルギーの紫外線による錯体触媒の分解が無視できないことを突き止めるに至った。

以上述べたように、本博士論文では光増感作用と水素発生触媒作用を併せ持つ光水素発生デバイスについて多角的な研究を展開し、同分野の発展に貢献する種々の価値ある成果を収めた。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。