

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）

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

理学府化学専攻 林 樹

論文内容の要約

化石燃料の枯渇およびその使用による膨大な二酸化炭素の排出に基づく地球温暖化問題が深刻化し、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ための技術革新が益々重要となっている。天然の光合成の明反応では、水から複数の電子を取り出し、Z-スキームと呼ばれる二段階光励起を経由し、高エネルギー電子を取り出している。その後、複数の高エネルギー電子を用いて、NADPHを合成している。その間に生成するプロトン勾配エネルギーを利用してATPを合成し、NADPHとともに、暗反応で二酸化炭素を固定する際に利用し、太陽エネルギーを化学エネルギーへと変換している。一方、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、石油の代替エネルギーとして注目されている。生命系の水素発生反応では、ヒドロゲナーゼと呼ばれる酵素がATPをエネルギー源として、プロトンの水素ガスへと変換している。その中枢を担う鉄二核ヒドロゲナーゼの活性中心には、 $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$ 部位で架橋した鉄硫黄クラスター（H-クラスター）が存在し、カルボニルやシアン酸イオンが配位子として複数結合している。しかしながら、現在使用している水素生造法は天然ガスの水蒸気改質法であり、水素を生成する際に大量のエネルギー消費および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の開発が求められている。

本研究では、電子アクセプターであるメチルビオローゲン部位をターピリジン白金錯体に導入した新規白金ターピリジン誘導体 $[\text{PtL}^{2+}\text{-Cn-MV}^{2+}]^{4+}$, ($n = 1, 3, 4$)を合成し、その光水素発生触媒活性について検討を行った。犠牲還元試薬であるEDTAの存在下、 $\text{pH} = 5.0$ の酢酸緩衝液中で照射したところ ($350 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$)、光水素発生を確認することができた。触媒回転数 ($21.5 \sim 25.2 / 12\text{h}$)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触媒としての有用性が認められた。さらに、 $[\text{PtL}^{2+}\text{-Cn-MV}^{2+}]^{4+}$ の白金ターピリジン部位 (PtL^{2+})と MV^{2+} 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を明らかにした。光照射中、吸収スペクトルの増大が確認され、 MV^{2+} 部位に電子貯蔵による一電子還元種 $\text{MV}^{\cdot+}$ の生成が明らかとなった。しかしながら、錯体の第一還元電位を駆動力とする水素生成は進行せず、二電子還元種が水素発生を駆動するのではなく、三電子還元種が反応を駆動するという興味深い知見を得るに至った。

次に、従来の白金ターピリジン錯体 $[\text{PtCl}(\text{tpy})]^{+}$ は、可視域の吸光係数が小さいため、可視光による光水素発生反応の駆動には不向きであった。そこで、ターピリジン配位子の骨格に電子供与性基を有するフェニル基を導入した白金ターピリジン誘導体 **1**、**2**、および **3**を合成した。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し、さらに新しいILCT吸収帯の発現によっ

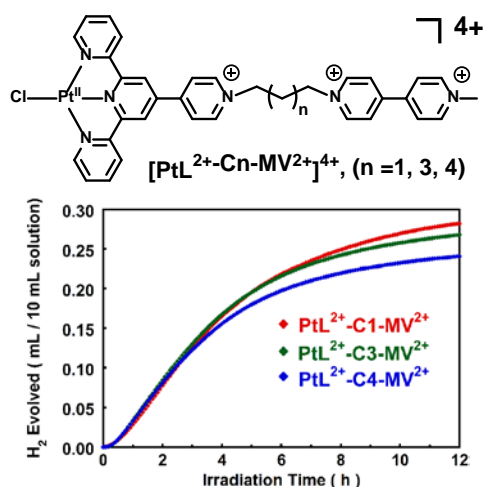
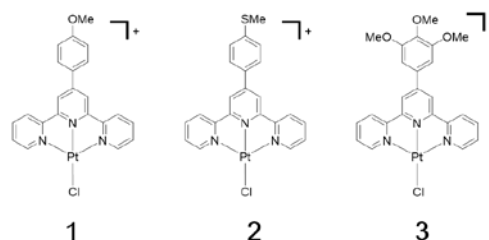


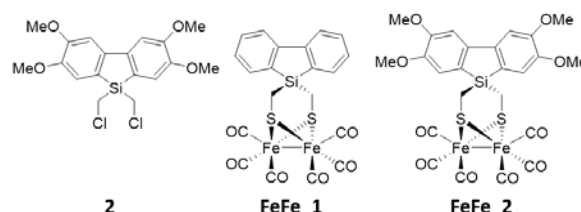
図 1. $[\text{PtL}^{2+}\text{-Cn-MV}^{2+}]^{4+}$, ($n = 1, 3, 4$)の光水素生成触媒挙動

て、可視域の最大モル吸光係数が[PtCl(tpy)]⁺より12倍以上に増大することが分かった。さらに、400nm以上の可視光照射による光触媒効果を検討したところ、**1** (TON = 1.3 / 5h) 及び **3** (TON = 1.5 / 5h) は[PtCl(tpy)]⁺ (TON = 0.1) に比べ、極めて高い活性を示した。さらに、光学フィルターY43を用い、**3** について430nm以上の光を用いて同様の実験を行った結果、短波長の光が触媒の劣化を促進していることが明らかとなった。



さらに、ジホスホン酸イオンで架橋した白金二核錯体 [Pt₂(μ-POP)₄]⁴⁺ (POP = pyrophosphite²⁻)を用い、光増感剤である[Ru(bpy)₃]²⁺、電子伝達剤である MV²⁺及び犠牲還元試薬である EDTA の存在下、pH5.0 の酢酸緩衝液中、水素生成触媒機能評価を世界に先駆けて行った。その結果、二核錯体である [Pt₂(μ-POP)₄]⁴⁺ が非常に高い触媒活性を示すことを見出した (TON = 70 / 5h)。しかしながら、溶液中における安定性が低く、かつ空気中でも加水分解しやすい性質であるため、水素発生触媒としての適性が低いと結論付けた。

第二章では、より高活性な光水素発生触媒の創出を目的とし、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触媒の開発に着手した。鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体は比較的高い水素発生過電圧を有するため、有効な単一分子光水素触媒の報告例は極めて少ない。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が高エネルギーの紫外線を用いて高い水素生成触媒活性を示した。TD-DFT 計算法を利用し、可視光を吸収できるシラフルオレン誘導体 **2** 及びその鉄二核ヒドロゲナーゼモデル錯体(FeFe_2)を設計し、合成した。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、最大吸収波長が約 30nm 長波長シフトし、320 nm にまで低エネルギー化することに成功した。化合物 **2** が 320 nm の励起光



に対し 385 nm に蛍光を示し、FeFe_2 が全く発光を示さないことが判明した。この結果は、H-クラスターへのエネルギー移動による失活が促進されたためと考察した。この錯体の光水素発生触媒活性は THF 中、100 mM TEA と 50 mM TFA 存在下、300–400 nm の光源を用いて評価をしたところ、FeFe_2 は FeFe_1 より高い活性を示した。しかし、TON は 0.03 (FeFe_1) 及び 0.09 (FeFe_2) と非常に小さいことが判明した。一方、水銀灯 (254 nm) を用いた光水素発生中、錯体の吸収スペクトルの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た。

以上述べたように、本研究では光増感部位と水素発生触媒部位を併せ持つ光水素発生デバイス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。