

# Development of Hybrid Molecular Catalysts Tethered to Functional Groups: Applications to Fuel Production

山本, 啓也

<https://hdl.handle.net/2324/2236032>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 山本啓也

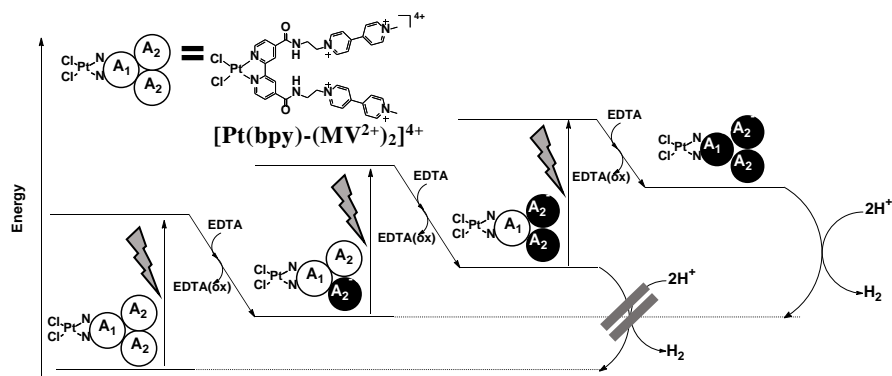
論 文 名 : Development of Hybrid Molecular Catalysts Tethered to Functional Groups:  
Applications to Fuel Production  
(機能性分子を共有結合させた複合型分子触媒の開発と  
燃料製造への応用)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化の問題の解決策とし、太陽光を利用した水分解による水素エネルギー製造が注目されており、この光化学過程を促進する金属錯体触媒の研究が盛んに行われている。中でも、特に金属錯体を機能性分子に共有結合させ、複数の機能を単一分子中に集約させた複合型分子触媒に関する研究が注目を集めている。これに関連し、最近、電子受容機能を有するメチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ ) と連結させた金属錯体触媒について、様々な機能が報告されている。例えば、 $Pt(bpy)Cl_2$  ( $bpy = 2,2'$ -bipyridine) に  $MV^{2+}$  部位を導入させた Pt 錯体触媒は、Pt 錯体部位が光増感および水素発生触媒の両機能を担い、犠牲還元剤の存在下、単一分子光水素発生デバイス (PHEMD) として光水素発生を促進することが報告されている。興味深いことに、この種の錯体は、光励起および還元的消光を経て一電子還元種を生じた後に、 $MV^{2+}$  部位への分子内電子移動が起こり、その後さらに光励起を経て二電子還元種を生成することにより、水素発生が進行することが示されている。また、光増感剤として知られる  $Ru(bpy)_3^{2+}$  を複数の  $MV^{2+}$  と連結させた Ru 錯体については、犠牲還元剤の存在下、照射によって分子内に水素生成に利用可能な複数の高エネルギー電子を貯蔵する多電子貯蔵光分子デバイス (PCS) として機能することが報告されている。本研究では、 $MV^{2+}$  部位を有する Pt および Ru 錯体について、分子構造の制御に基づくより高度な光電子貯蔵の制御を試みた。

第 1 章では、Pt 錯体部位の近傍に  $MV^{2+}$  部位を配置させた新規 Pt 錯体である  $[Pt(bpy)-(MV^{2+})_2]^{4+}$  (図 1) を合成し、その PHEMD としての機能評価を行った。 $[Pt(bpy)-(MV^{2+})_2]^{4+}$ 、NaCl、及び犠牲還元剤である EDTA を含む酢酸緩衝溶液 (0.1 M、pH 5.0) に照射を行ったところ、水素の発生が確認された。また、その際の吸収スペクトルの時間変化を測定したところ、光定常状態において、 $MV^{2+}$  の還元体 ( $MV^{+•}$ ) が  $\pi$  二量体を形成した二電子還元種 ( $[Pt(bpy)-(MV^+)_2]^{2+}$ ) を定量的に与えることが分かった。さらに、光水素発生を開始して一時間後に照射を止めたところ、水素発生が停止すると同時に、暗所下で二電子還元種から

図 1.  $[Pt(bpy)-(MV^{2+})_2]^{4+}$  の光水素発生機構

の水素発生 ( $[\text{Pt}(\text{bpy})-(\text{MV}^+)_2]^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow [\text{Pt}(\text{bpy})-(\text{MV}^{2+})_2]^{4+} + \text{H}_2$ ) は進行せず、さらに光励起を経て三電子還元種 ( $[\text{Pt}(\text{bpy}^\bullet)-(\text{MV}^+)_2]^+$ ) を生成することが分かった。すなわち、 $[\text{Pt}(\text{bpy})-(\text{MV}^{2+})_2]^{4+}$  は三電子還元種の生成を経由して水素発生が進行する ( $[\text{Pt}(\text{bpy}^\bullet)-(\text{MV}^+)_2]^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow [\text{Pt}(\text{bpy})-(\text{MV}^{2+})(\text{MV}^\bullet)]^{3+} + \text{H}_2$ )、特異的な光水素発生システムであることが示された (図 1)。また、矩形波ボルタンメトリーにより、 $(\text{MV}^{2+})_2/(\text{MV}^+)_2$  ( $2e^-$ ) および  $\text{bpy}/\text{bpy}^\bullet$  ( $1e^-$ ) に関する還元電位は  $-0.80, -1.30 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$  であると示された。これにより、二電子還元種においては  $(\text{MV}^+)_2$  部位を生じるのみであるのに対し、三電子還元種については、 $\text{bpy}^\bullet$  などのようにより強い還元力をもつ電子源を発生するため、水素生成を促進するのに有利であることが示された。これらの実験結果より、分子中で光増感部位と電子受容部位が近接していることがこのような現象をもたらした要因であると結論付けた。従来の系においては、二段階目の光化学過程で還元を受けて  $\text{bpy}^\bullet$  を生成した後、この還元種を利用した水素発生が二電子還元種の暗反応として進行するのに対し、 $[\text{Pt}(\text{bpy})-(\text{MV}^{2+})_2]^{4+}$  は近接する  $\text{MV}^{2+}$  部位への電子移動が素早く進行し、水素発生に対して反応不活性な二電子還元種を一旦生成し、三段階目の光化学過程を利用して水素生成を促進することのできる特異的な PHEMD であることを明らかにした。

第 2 章では、6 つの  $\text{MV}^{2+}$  部位を有する新規 Ru 錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  (図 2) を PCS として設計及び合成し、光水素発生への応用研究を行った。本研究においても、 $\text{MV}^{2+}$  部位を錯体部位のより近傍に配置させることにより、光多電子貯蔵特性ならびに光水素生成触媒効果がどのような影響を受けるかを検討した。犠牲還元剤として EDTA の存在下、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  の酢酸緩衝溶液 ( $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 5.0$ ) に照射を行い、吸収スペクトルの時間変化を測定したところ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  の三電子還元種 (図 2  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^\bullet)(\text{MV}^+)_2(\text{MV}^{2+})_3]^{11+}$ ) を主とする多電子還元種の生成が確認された。この結果から  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  は分子内に正味 3 電子を貯蔵する能力を有することが示された。さらに重要なことに、本系では光定常状態で生じる  $\text{MV}^\bullet$  の比率 ( $[\text{MV}^\bullet] / [(\text{MV}^+)_2]$ ) が従来の系に比べて著しく高いことが分かった。 $\text{MV}^\bullet$  は その二量体  $(\text{MV}^+)_2$  と比べて水素発生に対する反応駆動力が高いことから、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  は報告のある PCS 中で最も優れた光触媒特性を示すことを明らかにした。

実際、EDTA および水素発生触媒である白金コロイドの存在下、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  を用いた光水素発生について検討したところ、従来の系に比べ、より高効率で水素発生が促進されることが示された。これにより触媒系の失活に関わる副反応が抑制され、系全体の耐久性が向上することが示された。結論とし、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  が優れた光電荷分離特性を示すことを明らかにした。

このように本研究では新規の光電荷分離機能を有する種々の光触媒系の合成と機能評価を行い、光電荷分離作用と触媒作用をより高度に設計し、制御し得ることを実証した。

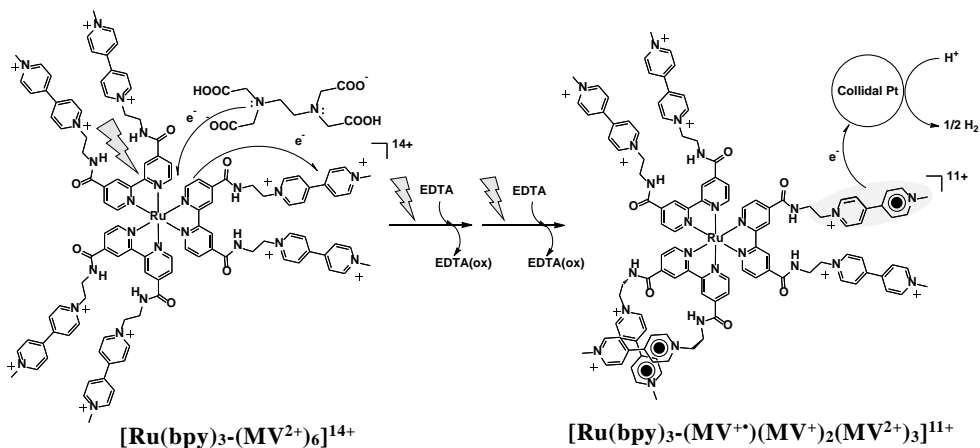


図 2.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3-(\text{MV}^{2+})_6]^{14+}$  の光水素発生機構

このように本研究では新規の光電荷分離機能を有する種々の光触媒系の合成と機能評価を行い、光電荷分離作用と触媒作用をより高度に設計し、制御し得ることを実証した。