

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)				
論文調査委員	主査	九州大学大学院理学研究院	職名	教授	氏名 酒井健
	副査	九州大学大学院理学研究院	職名	教授	氏名 大場正昭
	副査	九州大学大学院理学研究院	職名	教授	氏名 恩田健
	副査	九州大学大学院理学研究院	職名	准教授	氏名 小澤弘宜

論文審査の結果の要旨

近年、太陽光エネルギーを利用して、水や二酸化炭素から燃料として有用な化学物質を製造する人工光合成システムの実用化に向けて、水の可視光分解反応および二酸化炭素の光還元反応を促進する触媒の開発が盛んに行われている。自然界でこれらの反応を高効率で促進している金属酵素は、その反応活性中心において、基質が結合する金属錯体部位の近傍に機能性分子団が適切な位置に配置されており、洗練された反応場を実現している。金属酵素の高い触媒効率を再現する上では、機能性分子と金属錯体触媒を共有結合で連結した、複合型分子触媒が有望視されている。このような複合型分子触媒については、適切な分子設計により基質が結合する金属錯体部位に対して機能性部位を適切に配置することが可能であり、金属酵素の反応活性中心のような反応場を構築できると期待される。しかしながら、これまで、複合型分子触媒について、金属錯体部位と機能性部位の位置関係に着目した機構的研究はほとんどなされていないのが現状である。

本論文は、金属錯体と電子受容機能を有するメチルビオロゲン (MV^{2+}) を共有結合で連結した複合型分子触媒について、各部位間の距離と触媒反応挙動との相関を詳細に検討した研究結果をまとめたものであり、その内訳および審査結果について以下に示す。

第一章では、複数の MV^{2+} 部位を有する新規 Pt 錯体として $[Pt(bpy)-(MV^{2+})_2]^{4+}$ を設計、合成し、その詳細な光化学的水素生成触媒反応の反応メカニズムを調べている。本錯体 ($[Pt(bpy)-(MV^{2+})_2]^{4+}$) は、以前報告された類似構造の Pt 錯体触媒 ($[Pt(bpy)-asp-(MV^{2+})_2]^{4+}$)

と比べて、MV²⁺部位が Pt 錯体部位のより近傍に配置されている。本研究では、犠牲還元剤である EDTA の存在下、[Pt(bpy)-(MV²⁺)₂]⁴⁺は単一分子光触媒として、水からの水素発生を促進することを見出した。また、その際の吸収スペクトルの変化を調べたところ、[Pt(bpy)-(MV²⁺)₂]⁴⁺は触媒反応中において定量的に二電子還元種 ([Pt(bpy)-(MV⁺)₂]²⁺) に還元されることが明らかとなった。得られたスペクトルの形状および DFT 計算の結果から、この二電子還元種は分子内において MV²⁺の還元体 (MV⁺) がπ二量体(MV⁺)₂を形成していることが示された。さらに、光水素発生開始後一時間で光照射を止めた際に、水素の発生が見られなくなったことから、この二電子還元種からの熱的水素発生 ([Pt(bpy)-(MV⁺)₂]²⁺ + 2H⁺ → [Pt(bpy)-(MV²⁺)₂]⁴⁺ + H₂) は進行せず、更なる光励起を経て生成する三電子還元種 ([Pt(bpy)-(MV⁺)₂]⁺) が水素発生を促進する ([Pt(bpy)-(MV⁺)₂]⁺ + 2H⁺ → [Pt(bpy)-(MV²⁺)(MV⁺)]³⁺ + H₂) ことが明らかとなった。この触媒反応機構は、二電子還元種が水素発生を促進すると報告されている [Pt(bpy)-asp-(MV²⁺)₂]⁴⁺とは異なるものであり、この違いが生じた理由については、Pt 錯体部位と MV²⁺部位間の距離が近いためであると考察された。本章では、MV²⁺部位を有する Pt 錯体について、Pt 錯体部位と MV²⁺部位間の距離を変えることにより、その触媒反応機構を精密制御することに成功した。これらの成果は、上述の金属酵素の機能模倣に向けた複合型分子触媒の有用性を示した稀有な例であり、極めて価値のある成果と言える。

第二章では、複数の MV²⁺部位を有する新規 Ru 錯体である[Ru(bpy)₃-(MV²⁺)₆]¹⁴⁺を設計、合成し、その詳細な性質を調べた。この錯体についても、以前報告された類似構造の Ru 錯体 ([Ru(bpy)₃-asp-(MV²⁺)₁₂]²⁶⁺) と比べて MV²⁺部位は Ru 錯体部位の近傍に配置されている。本錯体 ([Ru(bpy)₃-(MV²⁺)₆]¹⁴⁺) は、EDTA の存在下光照射を行うことにより、以前報告された Ru 錯体 ([Ru(bpy)₃-asp-(MV²⁺)₁₂]²⁶⁺) と同様に、分子内に複数の高エネルギー電子を貯蔵する挙動を示した。さらに重要なことに、本系では、光定常状態で形成する MV⁺の比率 ([MV⁺]/[(MV⁺)₂]) が[Ru(bpy)₃-asp-(MV²⁺)₁₂]²⁶⁺よりも著しく高いことが分かった。また本錯体 ([Ru(bpy)₃-(MV²⁺)₆]¹⁴⁺) は、水素発生触媒である白金コロイドの存在下、水からの光水素発生に応用した際、[Ru(bpy)₃-asp-(MV²⁺)₁₂]²⁶⁺を用いた場合に比べて高い効率で反応を促進することが分かった。これは、本系が、(MV⁺)₂よりも水素発生に対して高い反応駆動力を有する MV⁺をより高い比率で生じるためであると考察された。さらに、水素発生効率が向上したことによって、触媒反応系の失活につながる副反応の進行が抑制された結果、触媒反応系の耐久性が向上することも明らかとなった。本章では、分子設計によるその触媒反応挙動の制御を実証したのみならず、それによって光触媒機能の調整を行い、結果として既報の反応系の中で最も優れた触媒系の開発を達成しており、極めて価値のある成果と言える。

以上の成果は、分子設計によって複合型分子触媒の触媒反応挙動を精密制御できることを実証した稀有な例であり、天然の金属酵素に匹敵するような高性能錯体触媒の開発に向けた重要な設計指針を与える成果であることから、極めて高く評価されるべき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。