

Development of Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution Systems by the Rational Redox Tuning of Electron Mediators

八束, 孝一

<https://hdl.handle.net/2324/4474938>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 八束孝一

論 文 名 : Development of Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution Systems by the Rational Redox Tuning of Electron Mediators
(電子伝達系の酸化還元特性制御による
高活性光水素生成触媒系の開発)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

持続可能なエネルギー供給源の確立のため、水からの水素生成反応を駆動する光反応系の構築に大きな期待が寄せられている。その中で、著名な犠牲還元剤 EDTA、光増感剤 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、電子伝達剤メチルビオローゲン (MV^{2+}) によって構成される光化学系は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ からの光誘起電子移動に基づき MV^{2+} の一電子還元種を生成する。これまでの緻密な分子設計により、この光反応系で水素生成を促進する金属錯体触媒が開発されてきた。他方、これらの反応を単一分子で駆動することを目的として設計された光水素発生分子デバイス (PHEMD) の開発研究についても近年活発に行われてきた。中でも、 $\text{PtCl}_2(\text{bpy})$ 触媒にビオローゲン部位を導入した PHEMD は、 $\text{PtCl}_2(\text{bpy})$ 部位の光励起後により生成する高エネルギー電子をビオローゲン部位に貯蔵し、貯蔵した電子を消費しながら更なる光化学過程を経て水素生成反応を駆動することが見出されている。このように、電子伝達系が反応系の一部として組み込まれた光水素生成系が多数構築され、かつこの電子伝達系は水素生成速度の支配要因となるのにも関わらず、その電子伝達系の構造や酸化還元電位に着目した研究は錯体触媒を基盤とする光水素生成反応系において行われてこなかった。本博士論文では電子伝達系の酸化還元特性に焦点を当て、その精密な制御により高効率な光水素生成反応系を構築することを目指した。

第一章では、大環状コバルト N-ヘテロ環状カルベン錯体 (Co-NHC-1; 図 1) を触媒とする光水素生成系の高効率化に成功した。

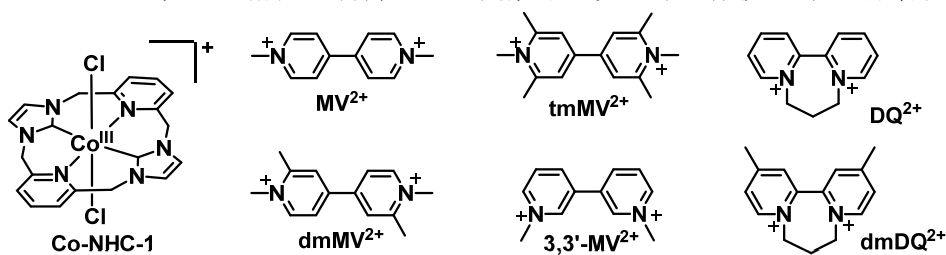


図 1. Co-NHC-1 水素生成触媒と電子伝達剤

以前、Co-NHC-1 が EDTA、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 MV^{2+} を含む光化学系で水素生成反応を均一系触媒として駆動することが見出されているが、本研究では様々な酸化還元電位を有する電子伝達剤が本光化学系へ与える影響をより詳細に調査した。具体的には、 MV^{2+} を含む 6 種の電子伝達剤 (図 1) を用い Co-NHC-1 を触媒とする光水素生成反応系を構築した。その結果、4 種の電子伝達剤を用いた系で光水素生成初速度や触媒回転数の向上が見られた。中でも、 tmMV^{2+} を用いた系が最も良い活性を示し、その水素生成初速度は 70 倍にもなった。一方で、最も反応駆動力の大きい $3,3'\text{-MV}^{2+}$ を用いた系では水素生成量・速度の低下がみられた。これは、種々の時間分解分光測定の結果から、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の励起種 ($[\text{Ru}^*(\text{bpy})_3]^{2+}$) の $3,3'\text{-MV}^{2+}$ による消光確率が低いことであることが示され

た。さらに、**dmMV²⁺**と**DQ²⁺**はほぼ同じ酸化還元特性を示すにもかかわらず、これらを用いた系では光水素生成量に大きな差が見られた。そこで、電子伝達剤の一電子還元種の安定性を光照射下におけるUV-Visスペクトル変化を追跡することで評価を行ったところ、**DQ²⁺**の還元種は安定性に劣ることが判明し、これがより低い水素生成量を示す要因であると結論付けた。

第二章では、**Co-NHC-1**を触媒とする水素生成の反応機構について、密度汎関数理論(DFT)計算を行うことで詳細に解析した。

Co-NHC-1は150 meVという比較的小さな駆動力下においても水素生成反応を促進できることが明らかとなっていたが、その理由として鍵化学種である**Co^{III}-H**中間体を**Co^{II}**中心へのプロトン共役電子移動(PCET)により形成できるためであると考えられていた。しかしながらその詳細な反応機構については未解明であった。そこで、**Co^{III}-H**種の形成過程に焦点を当て計算を行ったところ、低原子価種である**Co^I**中間体を経由しない**Co^{II}**種へのPCETが熱力学的に進行できることが示された(図2)。続いて、**Co^{III}-H**種を生成した後に進行するH₂分子の放出過程についても同様に検討を行ったところ、**Co^{III}-H**中心への後続のPCETによる**Co^{II}**種とH₂分子を生成する過程についても同様に下り坂反応であることが明らかとなった(図2)。これにより、**Co-NHC-1**は金属錯体反応場への二段階のPCET反応という特異な反応過程を経て水素生成を駆動することが示された。また、第一章で見られたより負の酸化還元電位を有する電子伝達剤を用いることによる光水素生成反応の高効率化は、**Co^{II}**種へのPCETに基づく**Co^{III}-H**種の生成過程が促進された結果であることを裏付ける理論的な考察を得るに至った。

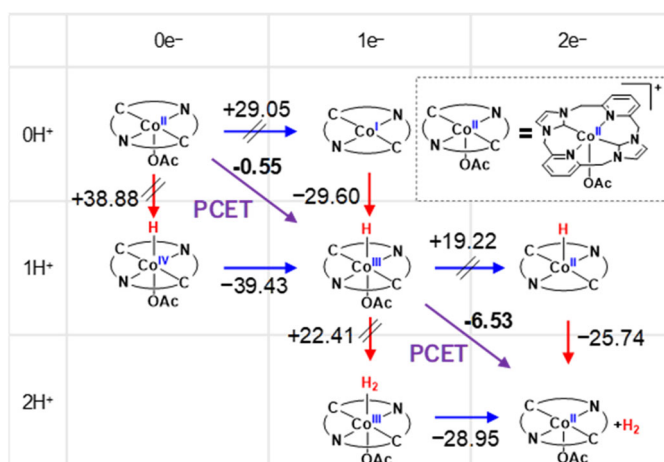


図2. DFT計算の結果に基づく**Co-NHC-1**を触媒とする水素生成反応過程 ($E_{\text{appl}} = -0.45$ V vs. NHE, pH = 5.0)

第三章では、電子貯蔵ピオローゲン誘導体部位を有するPHEMDについて、その電子貯蔵部位の酸化還元特性を巧みに制御することにより光水素生成反応の高効率化に成功した。**Pt(bpy)(MV²⁺)₂**(図3)は二段階の光化学過程に基づき二電子還元種を形成するが、この際安定な分子内ラジカル対を形成することで水素生成に対する反応駆動力を失い、結果としてもう一段階の光化学過程を経て進行する三電子還元種の形成が水素生成反応に必要なことが見出されている。

そこで本研究では、**Pt(bpy)(MV²⁺)₂**の電子貯蔵部位をより還元力の高いピオローゲン誘導体(**dmMV²⁺**)に変更した**Pt(bpy)(dmMV²⁺)₂**を合成し、その光水素生成触媒機能を評価した。その結果、**Pt(bpy)(dmMV²⁺)₂**は**Pt(bpy)(MV²⁺)₂**よりも高い効率で光水素生成反応を駆動することを見出した。また光照射後の暗所下における反応挙動を詳細に解析することにより、**Pt(bpy)(MV²⁺)₂**では進行しなかった**Pt(bpy)(dmMV²⁺)₂**の二電子還元種からの熱的な水素生成が進行することを明らかとし、これが**Pt(bpy)(dmMV²⁺)₂**による光水素生成反応の高速化につながったと結論付けた。

本博士論文は、金属錯体触媒を基盤とする光水素生成反応系において、電子伝達系の構造や酸化還元特性が触媒性能に与える影響について初めて詳細に検討し、実際に水素生成の高効率化に成功した。また、その反応機構を詳細に解析することで実験と理論の両面から反応制御因子を多角的に解き明かすことに成功した。このような高度な機構的研究は前例がなく高い波及効果が期待される。

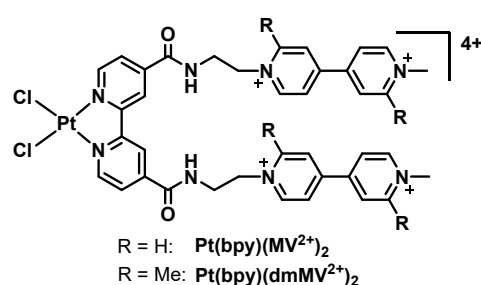


図3. **Pt(bpy)(MV²⁺)₂**及び**Pt(bpy)(dmMV²⁺)₂**