

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)			
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	助教	山内 幸正

論 文 審 査 の 結 果 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、犠牲還元試薬 EDTA、光増感剤[Ru(bpy)₃]²⁺、並びに電子伝達剤メチルビオローゲン (**MV**²⁺; *N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridinium) によって構成される著名な多成分光反応系は、[Ru(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 (**MV**^{•+}) を生成する。**MV**^{•+}による水素生成の反応駆動力は 150 meV であり、この反応を駆動する分子性触媒の開発は難しくその例は少ない。他方、光増感機能と水素生成触媒機能を併せ持つ単一分子光水素発生分子デバイス (PHEMD) に関する研究についても近年活発に行われてきた。中でも、PtCl₂(bpy) にビオローゲン部位を導入した PHEMD は、PtCl₂(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さら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化学系が多数構築され、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に成功しており、その内訳及び審査結果について以下に示す。

第一章では、電子伝達剤の酸化還元特性を制御することにより、大環状 N-ヘテロ環状カルベンコバルト錯体 (**Co-NHC-1**) を触媒とする光水素生成反応系の高効率化に成功した。過去の研究により、**Co-NHC-1** が EDTA、[Ru(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反応系へ与える影響を調査した。具体的には、**MV**²⁺ (*E*_{red} = -0.69 V vs. SCE) を含む 6 種の電子伝達剤を用い **Co-NHC-1** を触媒とする光化学的な水素生成の反応挙動を詳細に評価した。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が大幅に向上することを見出された。中でも、**tmMV**²⁺ (*N,N',2,2',6,6'*-hexamethyl-4,4'-bipyridinium; *E*_{red} = -0.85 V) を用いた反応系が最も良い活性を示し、その水素生成初速度は 70 倍になった。一方で、最も反応駆動力の大きな **3,3'-MV**²⁺ (*N,N'*-dimethyl-3,3'-bipyridinium; *E*_{red} = -1.08 V) を用いた反応系では水素生成量・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、[Ru(bpy)₃]²⁺ の励起種 ([Ru*(bpy)₃]²⁺) の **3,3'-MV**²⁺ による消光確率が低いためであることが示された。また、**dmMV**²⁺ (*N,N',2,2'*-tetramethyl-4,4'-bipyridinium; *E*_{red} =

-0.77 V)と DQ^{2+} (*N,N'*-propylene-2,2'-bipyridinium; $E_{\text{red}} = -0.79$ V)はほぼ同じ酸化還元特性を示すにもかかわらず、これらを用いた光反応系では水素生成量に大きな差が見られることを見出した。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詳細に評価を行ったところ、 DQ^{2+} の還元種は dmMV^{2+} と比べて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。このように本研究は、各種電子伝達剤が有する水素生成に対する反応駆動力のみならず、光誘起電子移動の効率や還元種の安定性も見かけの光水素生成速度に寄与することを見出した。

第二章では、**Co-NHC-1**を触媒とする水素生成反応が二段階のプロトン共役電子移動 (PCET)により進行することを密度汎関数理論 (DFT) 計算により明らかにした。また、従来広く用いられてきた MV^{2+} と比較して、より負側の酸化還元電位を有する電子伝達剤を用いた光水素生成反応系ではこれらの PCET 反応が大幅に促進されることを見出した。以前の研究で、**Co-NHC-1**は水素生成反応の鍵化学種である $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 中間体を Co^{II} 中心への PCET により形成すると提唱されており、この特異な反応機構が 150 meV という低反応駆動力下での水素生成を可能にす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ことから、量子化学計算に基づく反応機構解析を行った。まず $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 種の形成過程に焦点を当て解析を行ったところ、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 により $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 種を形成する過程が熱力学的に進行することが示された。続いて、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 種を生成した後に進行する H_2 放出過程についても同様に検討したところ、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 中心への後続の PCET に基づく Co^{II} 種と H_2 分子の生成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。これにより、**Co-NHC-1**は活性中心への二段階の PCET 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、第一章において tmMV^{2+} のような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り光水素生成反応の高効率化が達成された要因についても検討した。結果として、より負の印加電圧条件下でも反応機構は変化せず、**Co-NHC-1**による水素生成反応の高速化は律速段階である Co^{II} 種への PCET に基づく $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ 種の生成過程が促進されたためであると結論付けられた。

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制御することで光水素生成反応の高効率化を達成し、その反応機構を詳細に解き明かすことにも成功した。電子貯蔵部位として MV^{2+} ユニットの分子内に有する $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{MV}^{2+})_2$ 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。一方、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を見出されている。そこで本研究では、より優れた還元能を持つ dmMV^{2+} ユニットの有する $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{dmMV}^{2+})_2$ を合成し、その光水素生成触媒機能を評価した。その結果、 $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{dmMV}^{2+})_2$ は $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{MV}^{2+})_2$ よりも高効率に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、 $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{MV}^{2+})_2$ では進行しなかった $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{dmMV}^{2+})_2$ の二電子還元種による熱的な水素生成が進行することを明らかにした。具体的には、この二電子還元種による熱的な水素生成と並行し光化学的に進行する三電子還元種による水素生成がほぼ同等の速度で進行することが明らかとなった。

以上述べたように、本博士論文で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、実際にそ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解き明かすことに成功した。この研究業績は極めて高く評価すべきもの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。