

学位論文題名

Studies on Photofunctionalities of Cyclometalated Dinuclear Platinum(II) Complexes
and Exploration toward New Photoinduced Hydrogen Generation Systems

(シクロメタレート型白金(II)複核錯体の光機能性と新規光水素発生系探索に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、資源・環境問題が大きな社会問題となっていることから、クリーンなエネルギー源の利用、特に太陽光エネルギーの利用に大きな関心が寄せられている。今日まで半導体を用いた水の分解反応について多くの研究がなされてきた。しかし、半導体そのものの吸収領域は紫外領域がほとんどであるため、太陽光利用という観点からは可視光利用が容易な金属錯体を用いた光触媒系構築も期待されている。また、金属錯体は中心金属や配位子の選択により、酸化還元電位の制御が比較的容易に行える点からも新たな光触媒として期待されている。本研究では金属間相互作用に基づく可視光吸収と長寿命励起状態が期待されるシクロメタレート型白金複核錯体に焦点を当てた。本論文は5章からなり、序論(第1章)に続いて、第2章では、一連のピリジンチオラト架橋シクロメタレート型白金複核錯体の構造と発光特性について述べた。第3章では、これらの白金複核錯体の光増感能について明らかにし、非貴金属系水素発生触媒として注目を集めている[Co(dmgh)₂Clpy] (dmgh = ジメチルグリオキシム, py = ピリジン)を用いた光水素発生系について検討を行った。第4章では水素発生触媒の改善を検討するために、Co(dmgh)₂ダイマー錯体を用いた光水素発生反応について検討を行った。

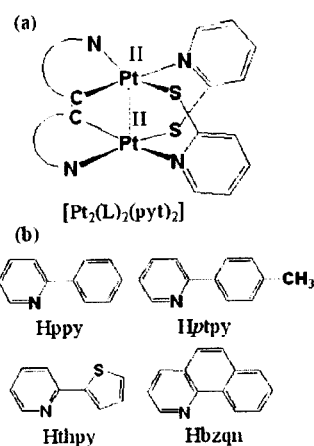


Fig. 1 (a) [Pt₂(L)₂(py)₂],
(b) シクロメタレート型
配位子(L)の構造

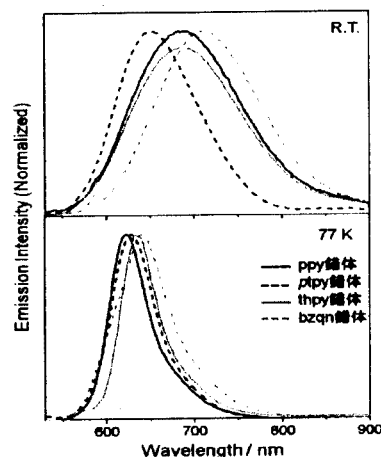


Fig. 2 [Pt₂(L)₂(py)₂]の発光スペクトル
(λ_{ex} = 500 nm) (上)室温(溶媒 DMF)、
(下)77 K (EtOH / MeOH = 4:1)

第2章ではシクロメタレート型配位子として2-フェニルピリジン(Hppy)の他に2-(*p*-トリル)ピリジン(Hptpy)、2-(2'-チエニル)ピリジン(Hthpy)、ベンゾ[h]キノリン(Hbzqn)を用いたピリジンチオラト架橋白金(II)複核錯体[Pt₂(L)₂(py)₂] (L = ppy (ppy 錯体), ptpy (ptpy 錯体), thpy (thpy 錯体), bzqn (bzqn 錯体)) (Fig. 1)を合成し、単結晶 X 線構造解析に成功した。これらの錯体はすべて同様の骨格構造を有していることが分かった。また、これらの錯体は、固体中及び溶液中において赤色の³MMLCT 由来の発光を示すことが見出された。溶液中における発光は77 Kではほぼ同一の極大波長を示すのに対し、室温ではスペクトルがブロード化し、異なる発光極大を与えた(Fig. 2)。発光特性の詳細な検討から、この要因はシクロメタレート型配位子の違いにより、分子骨格の揺らぎ方が異なることに基づくことが示唆された。一方で固体中では77 K、室温ともに発光の傾向は変わらず、bzqn 錯体のみが大きくレッドシフトした結果を与えた。これは結晶中での分子間の相互作用の違いが反映されたと考えられる。したがってこれらの錯体では周囲の環境に応答した発光特性がみられることを明らかとした。

第3章では $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{ppy})_2]$ の光増感能の解明を行った。これらの錯体の励起状態における酸化電位は発光エネルギーと基底状態の酸化還元電位より $-1.57 \sim -1.45 \text{ V vs. NHE}$ と見積もられ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($E_{\text{ox}}^* = -0.84 \text{ V vs. NHE}$)より更に強い還元剤として作用しうることが示唆された。 $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{ppy})_2]$ と種々の消光剤(MV^{2+} (=メチルビオロゲン)、 MNA^+ (=メチルニコチンアミド)、 $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$)との消光速度定数について検討した結果、いずれの $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{ppy})_2]$ の場合も拡散律速で酸化的消光が進行することが分かった。 $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{ppy})_2]$ と MV^{2+} を含むDMF溶液に可視光照射を行い、UV-visスペクトルにて光誘起電子移動反応を追跡した。その結果、ppy、ptpy、thpy錯体において MV^+ の生成を確認した。またptpy錯体を用いた場合、還元剤としてTEOA(=トリエタノールアミン)を反応溶液中に共存させることにより MV^+ の生成が促進されることを見出した(Fig. 3)。このことからptpy錯体が効果的な光増感剤として作用する事を見出した。更に2電子を放出しうるptpy錯体の光誘起電子移動反応機構について検討するために、2電子受容体である MNA^+ との光誘起電子移動反応について検討を行った。ptpy錯体、 MNA^+ 、 NEt_3 を含む10% H_2O -DMF溶液に光照射を行い、反応をUV-visスペクトルで追跡した結果、1電子移動過程を経て生成される $(\text{MNA})_2$ に由来する吸収帯の生成を確認した。したがって、ptpy錯体の光誘起電子移動反応は1電子移動で進行し、 $\text{Pt}_2(\text{III} \cdot \text{II})$ 状態からTEOAにより速やかに還元されることにより効率のよい触媒作用を示すことを見出した。実際に $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{ppy})_2]$ を光増感剤とし、水素発生触媒に $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ を用いた光水素発生反応について検討を行った。その結果ptpy錯体において最も効率のよい水素発生反応の進行が確認された。

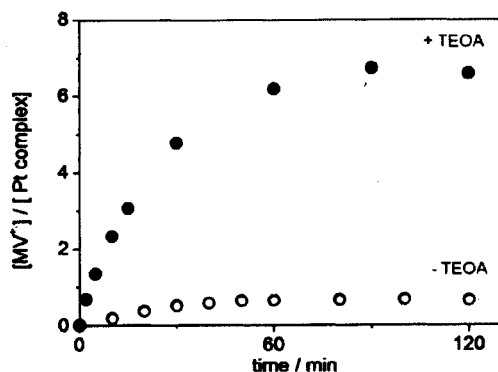


Fig. 3 ptpy 錯体と MV^{2+} との光誘起電子移動反応における MV^+ 生成量

水素発生触媒に $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ などの $\text{Co}(\text{III})$ ジメチルグリオキシムを用いた光水素発生反応の場合、コバルト錯体の配位子解離による失活が問題となっている。また、反応中間体としてダイマー形成が起こることも示唆されている。第4章では光触媒系の改善方法を検討するために、 $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体を水素発生触媒とした反応系の構築について検討を行った。光増感剤として $[\text{Pt}(\text{tptpy})(\text{C}\equiv\text{CPh})]\text{Cl}$ ($\text{tptpy} = 4'-(4\text{-トリルフェニル})-2,2':6',2''\text{-ターピリジン}$)、水素発生触媒として $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体、還元剤としてTEOAを含む20% H_2O -DMF反応溶液に可視光照射を行った結果、従来の触媒である $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ とほぼ同程度のTONを示すことが明らかとなった。しかし、 $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体を用いた系では水素発生開始までに8時間程度時間を要することが分かった。これらコバルト錯体を用いた水素発生反応では、 $\text{Co}(\text{I})$ 種へのプロトンの配位が必要となる。しかし、この錯体では速やかな $\text{Co}(\text{I})$ への還元反応が観測されたものの、配位座が強い配位子で飽和している為、軸配位子の脱離には長時間の光照射が必要なが確認された。このことから、軸配位子の光解離に時間を要する為、水素発生反応の進行が遅くなったと考えられる。一方で、 $\text{Co}(\text{I})$ 種は置換活性種であるため、長時間の光照射により同時に $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体の単核化も起こることも示唆された。これらのことから、水素発生触媒の長寿命化には $\text{Co}(\text{I})$ 種とプロトンが速やかに反応して安定な $\text{Co}(\text{III})\cdot\text{H}$ になることが必要であり、プロトン配位座の確保が反応系の改善につながると考えられる。

以上、本研究において新規ピリジンチオラト架橋シクロメタレート型白金複核錯体を合成し、これらの構造と発光特性について明らかにした。これらの錯体が金属-金属相互作用に基づいた光増感作用を示す事を見出した。更に $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体での光水素発生反応を検討し、新規水素発生触媒創成の指針を得た。これらの知見は新規光触媒系の構築に寄与することができると考えている。

学位論文審査の要旨

主査	教授	加藤昌子
副査	教授	喜多村 昇
副査	教授	澤村 正也
副査	准教授	張 浩 徹

学位論文題名

Studies on Photofunctionalities of Cyclometalated Dinuclear Platinum(II) Complexes and Exploration toward New Photoinduced Hydrogen Generation Systems

(シクロメタレート型白金(II)複核錯体の光機能性と新規光水素発生系探索に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

太陽光エネルギー変換は、エネルギー・環境問題解決のための最重要課題のひとつであり、多角的な基盤研究の必要性はますます高まっている。太陽光利用という観点からは可視光利用が容易な金属錯体も注目されている。金属錯体はまた、中心金属や配位子の選択により酸化還元電位の制御が比較的容易に行える点からも新規光触媒系構築の素材として興味深い対象である。本論文では、多電子移動や制御が期待できる金属複核錯体に焦点を当て、光機能性の導出と光エネルギー変換系の探索研究を行っている。

本論文は5章からなり、序論(第1章)に続いて、第2章では、一連のピリジンチオラト架橋シクロメタレート型白金複核錯体 ($[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{pyt})_2]$, L = シクロメタレート型配位子, Hpyt = ピリジンチオール) の構造と発光特性について述べている。強配位子場を形成するシクロメタレート型金属錯体はしばしば強発光性を示すことが知られているが、本論文では金属間相互作用に基づく可視光吸収と長寿命励起状態が期待される一連のシクロメタレート型白金複核錯体を合成し、それらの発光特性を構造と関連付けて明らかにしている。特に興味深い知見として、これらの白金複核錯体が本質的には類似の白金間相互作用に基づく発光性を有しているにもかかわらず、室温溶液中では複核錯体骨格の揺らぎの違いにより発光状態（励起状態）の安定性が大きく異なることを見出している。

第3章では、これらの白金複核錯体の光化学的特性と光増感能について明らかにし、非貴金属系水素発生触媒として注目を集めているコバルトジメチルグリオキシム錯体、 $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Clpy}]$ (dmgH = ジメチルグリオキシム、 py = ピリジン)を用いた光水素発生系について検討を行っている。用いたシクロメタレート型白金複核錯体において、光増感剤として一般的なトリスビピリジンルテニウムより強い光還元力が見積られ、メチルビオローゲン等の電子受容剤との消光実験や光誘起電子移動反応追跡により優れた光増感能を示すことを明らかにしている。また、 $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{pyt})_2]/[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ 系における光水素発生を確認している。発生効率の点からは今後のさらなる改善が必要であるが、安定な励起状態を持つ白金複核錯体によりよい結果を示すこと等の基本的な知見が得られている。

第4章では、コバルトジメチルグリオキシム複核錯体 ($\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体)を用いた光水素発生反応について検討が行われている。従来のコバルトジメチルグリオキシム錯体触媒では、配位子解離による失活が改善すべき課題となっている。また、水素生成反応の中間体として2つのコバルト錯体が関与することも示唆されている。これらの点を考慮して、架橋配位子で連結された $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体の水素発生触媒能が検討された。その結果、従来の触媒である $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ と同程度のターンオーバー数を示すが、長い誘導時間があることが見出された。反応条件の詳細な検討により、反応メカニズムや活性種を明らかにしている。すなわち、光誘起電子移動により $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体の速やかな $\text{Co}(\text{I})$ 種への還元反応が観測された。しかし、これらコバルト錯体を用いた水素発生反応では、 $\text{Co}(\text{I})$ 種へのプロトンの配位が必要であり、配位座形成のための軸配位子の光解離に時間を要することが明らかとなった。さらに、長時間の光照射により軸配位子の光解離とともに、 $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ ダイマー錯体の単核化も起こることも示唆された。また、もう一方の軸位にはピラジン等の配位子が不可欠であることなども明らかにしており、この種の光水素発生触媒系の改善につながる有効ないくつかの知見を得ている。

本論文の第2章の成果は、昨年、日本化学会の欧文誌において公表されている。また、第3章の内容は現在投稿中であり、第4章の研究成果についても投稿準備中で1年以内に公表できるものと考えられる。その他に共著者として関連論文2報が米国化学会の学術誌、*Inorganic Chemistry* および日本化学会の速報誌に公表されており、十分な業績が挙げられていると認められる。

以上、本研究の成果は金属錯体系多電子移動光触媒研究の発展に資するものと評価できる。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。