

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                            |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | リング状レニウム(I)多核錯体およびポリ酸との複合体による光多電子蓄積能と光触媒特性                                                                                                                                 |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                            |
| 著者(和文)            | 浅谷剛                                                                                                                                                                        |
| Author(English)   | Tsuyoshi Asatani                                                                                                                                                           |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9606号,<br>授与年月日:2014年9月25日,<br>学位の種類:課程博士,<br>審査員:石谷 治,岩澤 伸治,小松 隆之,河合 明雄,前田 和彦,恩田 健                                                 |
| Citation(English) | Degree:,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9606号,<br>Conferred date:2014/9/25,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                       |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                            |
| 種別(和文)            | 要約                                                                                                                                                                         |
| Type(English)     | Outline                                                                                                                                                                    |

## リング状レニウム(I)多核錯体およびポリ酸との複合体による光多電子蓄積能と光触媒特性

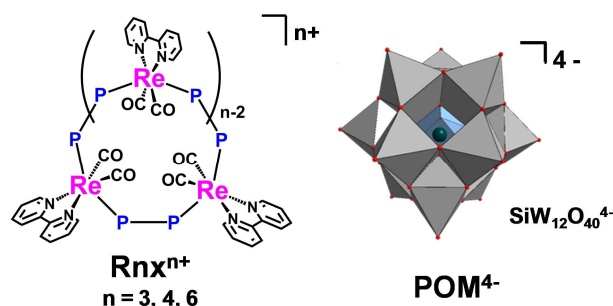
化石燃料の大量消費による、地球温暖化および化石燃料の枯渇といった地球規模の問題が深刻化している。これらの問題を解決する手段の一つとして、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用した  $\text{CO}_2$  の資源化反応、すなわち人工光合成技術に注目が集まっている。 $\text{CO}_2$  は炭素が最も酸化された化合物であるため、資源化するためには還元する必要がある。 $\text{CO}_2$  の一電子還元反応の場合は、 $-2.14 \text{ V vs. SCE}$  の高い還元力が必要であり、かつ生成する  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  は反応性が高く非常に不安定である。この問題は、プロトン移動を伴う多電子還元反応を駆動させることで解決される。例えば、二電子還元反応の場合、 $\text{CO}$  生成ではその還元電位が  $-0.8 \text{ V}$  に低下する。しかしながら、通常の光反応では一光子につき一電子しか駆動することが出来ないという制約があるため、多電子で触媒反応を起こすためには、光化学的に多電子を蓄積できる系の構築が必要である。

リング状レニウム(I)多核錯体( $\text{Rnx}^{n+}$ , Chart 1)は、二座リン配位子で  $\text{Re(I)}$  ユニットを環状に連結することにより、モデル単核錯体よりも優れた光機能性をもつ多価カチオンである<sup>1</sup>。また、いくつかの錯体は、分子の中心部に  $<0.8 \text{ nm}$  の空隙を有している。比較的安定な還元状態を生成できる  $\text{Re(I)}$  ユニットを複数有していることから、光化学的に一分子内に複数の電子を蓄積できる可能性がある。このように優れた光増感剤として機能する可能性がある  $\text{Rnx}^{n+}$  だが、その合成・単離収率は  $<11\%$  と著しく低い。そのため、これら錯体の還元特性については調べられていない。

$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  といった Keggin 型ヘテロポリ酸( $\text{POM}^{4-}$ , Chart 1)は、一分子内に 2 電子を電気化学的に蓄積することができる多価アニオンである<sup>2</sup>。分子は  $1 \text{ nm}$  程度の球状に近い形をしており、ヘテロ原子を種々かえることで酸化還元特性を制御することができる。しかしながら、可視光を吸収できないという欠点を持つ。

本研究では、まず合成プロセスを改善することにより、 $\text{Rnx}^{n+}$  の単離収率を大幅に向上することに成功した。また、これらの錯体が、犠牲還元剤存在下、光照射することで多電子を蓄積する能力があることを見出した。さらに、リング状レニウム 4 核錯体と、電子プールとして働きうる  $\text{POM}^{4-}$  を複合化することで、それぞれに 2 電子ずつ、計 4 電子を一複合体内に蓄積するシステムを開発した。この光化学的な多電子蓄積システムは、触媒である  $\text{fac-[Re(bpy)(CO)}_3(\text{MeCN})]^+$  と共存させ、還元剤とともに光照射することで、順次的に二電子を触媒へと供与し、 $\text{CO}_2$  還元を進行させる多電子供給型光増感剤として働いた。

**参考文献** (1) Morimoto, T.; Nishiura, C.; Tanaka, M.; Rohacova, J.; Nakagawa, Y.; Funada, Y.; Koike, K.; Yamamoto, Y.; Shishido, S.; Kojima, T.; Saeki, T.; Ozeki, T.; Ishitani, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266-13269. (2) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219-238.



**Chart 1.** リング状レニウム(I)多核錯体( $\text{Rnx}^{n+}$ )および Keggin 型ヘテロポリ酸( $\text{POM}^{4-}$ )の構造。 $\text{Rnx}^{n+}$  の P-P は架橋二座リン配位子を表わす。 $\text{POM}^{4-}$  の各頂点は酸素原子を表わし、八面体骨格の中心にはそれぞれ W が、分子中心にはヘテロ原子である Si が存在している。