

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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9606号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種類:課程博士, 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:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9606号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学	専攻
Department of		
学生氏名:	浅谷 剛	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野):	博士 (理学)
Academic Degree Requested	Doctor of
指導教員 (主):	石谷 治
Academic Advisor(main)	
指導教員 (副):	
Academic Advisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、“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”と題し、次の 5 章からなっている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的について述べた。まず、これまでに報告されている遷移金属錯体の光触媒特性について俯瞰し、その中で光化学的に多電子を蓄積するシステムを開発することの重要性について記述した。この点におけるリング状レニウム(I)多核錯体(Ring)の優位性を示し、同時に従来の合成法における問題点について明示した。その後、本研究の目的が、Ring の収率の大幅な向上と、その多核性を活用した 1 分子への光多電子蓄積の達成および、その光触媒反応への応用であることを述べた。

第 2 章「リング状レニウム(I)多核錯体の選択的合成と光多電子蓄積能」では、収率が極めて低くその還元特性が明らかにされていなかった Ring を、光配位子交換反応および環化反応の合成経路を見直すことによって、従来法に比べて最大 28 倍の収率で合成することに成功したことについて記載した。また、合成した 4 核および 6 核の Ring の電気化学的および光化学的なレドックス特性を明らかにした。特に、これらの Ring は、還元剤存在下、可視光を照射することにより、4 核錯体では 4 電子を、6 核錯体では 5 電子を一分子内に蓄積できる特異な性質を有していることを述べた。

第 3 章「リング状レニウム(I)多核錯体 - ポリ酸複合体の合成と光多電子蓄積能」では、電子プールとして働く多価アニオンであるポリ酸と Ring の複合体の合成と、その特異な光物性について述べた。すなわち、アセトニトリル中においてこれらを混合するだけで 1:1 のイオン対が生成し、この構造はジメチルスルホキシド中においても維持される。この複合体は、異なる還元力を持つ電子を、光化学的に一イオン対内に最大 4 電子蓄積することができることを示している。ポリ酸の第一および第二還元電位は、リング状レニウム(I)多核錯体の還元電位よりも正側に位置しており、蓄積する 4 電子のうち 2 電子が先に複合体のポリ酸ユニットに蓄積する。その後、複合体の Ring ユニットに、さらに 2 電子が蓄積されることを明らかにした。

第 4 章「リング状レニウム(I)多核錯体 - ポリ酸複合体を用いた CO₂還元光触媒反応」では、第 3 章で見出した複合体の光多電子蓄積能を活用し、触媒として *fac*-Re(bpy)(CO)₃(MeCN)⁺(PF₆)⁻を用いることで、可視光照射によって CO₂を触媒的に CO へと還元できることを示した。複合系の代わりに Ring のみを用いた系に比べ、複合体を光増感剤とした場合、触媒の耐久性が向上したことを明らかにした。複合体のポリ酸ユニットとして SiW₁₂O₄₀⁴⁻もしくは GeW₁₂O₄₀⁴⁻をそれぞれ用いると、触媒が共存しない場合は光化学的に蓄積する電子数および活性はほとんど同じであったが、光触媒反応中においては、SiW₁₂O₄₀⁴⁻に蓄積した電子数が減少したのに対し、GeW₁₂O₄₀⁴⁻では 2 電子が蓄積されたままであることを見出した。この事実から、光触媒反応中において SiW₁₂O₄₀⁴⁻を用いた複合体は、二電子を順次的に触媒に供与できる多電子供与型レドックス光増感剤として機能していると結論付けた。

第 5 章「結言」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 :	化学	専攻
Department of		
学生氏名 :	浅谷 刚	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野) :	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主) :	石谷 治	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副) :		
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

It is important to develop photochemical multielectron accumulation systems for solar energy conversion. Ring-shaped Re(I) multinuclear complexes with various bidentate phosphorous ligands (**Ring**) have been already reported as good redox photosensitizers. However, since the reported synthetic yields were quite low, accurate analysis, such as redox properties of these complexes, have not been reported yet. The structures of **Ring** are unique: **Rings** has a space in the center and, additionally, multivalent positive charges are spread along the ring.

In this research, I have succeeded in improvement of synthetic yields of **Rings** by optimizing photochemical ligand substitution which is one of the key processes and modifying a synthetic route. **Rings** can be accumulated many electrons in a single molecule by photo irradiation in the presence of triethanolamine as an electron donor. I founds that **Rings** with four Re(I) units could make a 1:1 ion pair with polyoxometalates even in solution. The hybrids can be photochemically accumulated four electrons in a single ion pair. This hybrid could work as an unique redox photosensitizer. The system with the hybrid, Re(I) mononuclear complex as a catalyst, and triethanolamine as a reductant photocatalyzed CO₂ reduction selectively to CO by 436-nm irradiation. We found that the hybrid worked as a two-electron donated redox photosensitizer in this photocatalytic reaction.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).