

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		浅谷 剛	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	石谷 治		教授	審査員	前田 和彦	准教授
	審査員	岩澤 伸治		教授		恩田 健	流動研究員
		小松 隆之		教授		小池 和英	産業技術総合研究所 主任研究員
		河合 明雄		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

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ている。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述べている。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ている。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ている。

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述べている。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ている。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ている。

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ている。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ている。

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ている。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が述べられている。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ている。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ている。

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ている。

以上要約すると、本論文では、光機能性に優れたリング状レニウム(I)多核錯体の大幅な収率の向上と、その光多電子蓄積能について詳細に述べている。また、電子プールとしてポリ酸を用いることで、還元電位の異なる複数の電子を光化学的に蓄積することに成功している。これらの蓄積した電子の高い還元力と、1 つの複合体分子が多電子を供与する特異な光機能性が、光触媒の耐久性向上に寄与することを明確に示している。以上の成果は、理学上貢献することが大きく、よって本論文は、博士（理学）論文として十分に価値あるものと認められる。