

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ru(II)-Re(I)超分子光触媒のCO ₂ 還元光触媒特性と素過程の速度に対する架橋配位子の影響
Title(English)	
著者(和文)	大久保圭
Author(English)	Kei Ohkubo
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10066号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,岡田 哲男,腰原 伸也,河合 明雄,前田 和彦,恩田 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10066号, Conferred date:2016/3/26, 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

本論文は“Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の CO₂還元光触媒特性と素過程の速度に対する架橋配位子の影響”と題し、次の4章から成る。

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、現在人類が直面している地球温暖化や、エネルギーおよび炭素資源の枯渇の問題について指摘し、その解決策として本研究の意義を述べた。また、金属錯体光触媒を用いた CO₂還元光触媒反応について概観し、固体材料との複合化の観点から、レドックス光増感剤と触媒を架橋配位子で連結した超分子光触媒が有用であることを述べた。さらに、超分子光触媒に導入した架橋配位子の構造や電子的性質が、超分子光触媒の光触媒特性、およびその素過程の速度に対して与える定量的な情報が不足している現状を指摘した。これらを背景とした本研究の目的について明示した。

第2章“2種の Ru(II)-Re(I)超分子光触媒への環状型架橋配位子の導入効果：相反する光触媒特性の発現とその原因の解明”では、CO₂還元光触媒特性を高める働きが期待される Ru 錯体部と Re 錯体部間の電子的相互作用を強めるために、2本のエチレン鎖で2つのジイミンを結合した環状型架橋配位子(**RC2**)を導入した新規 Ru(II)-Re(I)超分子光触媒触媒を合成し、1本のエチレン鎖で2つのジイミンを結合した架橋配位子(**C2**)を有する超分子光触媒と光触媒特性の比較検討を行った。Re 錯体部が Re(N[^]N)(CO)₃Cl 構造を有する Ru(II)-Re(I)超分子光触媒については、**RC2**を導入した方が **C2**を有する超分子光触媒よりも2割高い光触媒特性を示した。光触媒特性が向上した主な要因は、これら錯体の光物性、電気化学測定および消光実験の結果から、2本のエチレン鎖で連結した **RC2**を導入することによって、1本のエチレン鎖で連結した **C2**を有する超分子光触媒よりも錯体部間に強い電子的相互作用が発現し、Ru 錯体部の励起状態における酸化力が向上した結果、還元剤による消光を受ける効率が向上したためであることが分かった。一方で、[Re(N[^]N)(CO)₂{P(*p*-F-C₆H₄)₃}]⁺構造を有する Ru(II)-Re(I)超分子光触媒については、**RC2**を導入することでむしろその光触媒特性は **C2**を有する超分子光触媒よりも4割も低下した。光触媒反応中の化学種の変化の追跡実験を行い、CO₂還元光触媒反応の反応機構に基づいて検討することで、**RC2**を導入することによって Re 触媒部の還元電位が大きく低下したことが光触媒能を低下させた主な要因であることを明らかにした。

第3章“Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の還元的消光過程と分子内電子移動過程への架橋配位子の影響”では、Ru(II)-Re(I) 複核錯体に導入した架橋配位子の構造や、架橋配位子を導入することで発現する錯体部間の電子的相互作用の強さが、還元的消光過程および分子内電子移動過程にどのような影響を与えるかについて記述した。アルキル鎖で連結した場合、Ru 錯体部と Re 錯体部間により強い電子的相互作用が発現する架橋配位子(**RC2** > **C2** > **C4**(C₄H₈))を導入した複核錯体であるほど、Ru 錯体部の励起状態の還元剤による消光速度はより大きくなることを明らかにした。また、炭素鎖の間に酸素原子を導入した **COC**(CH₂-O-CH₂)を架橋

配位子として有する複核錯体の場合、連結鎖中の酸素原子による電子吸引性のために Ru 錯体部の酸化力が増強された結果、比較的大きな還元的消光速度を示した。さらに、還元的消光速度と複核錯体の CO₂還元光触媒特性の間には正の相関があることを明らかにした。還元的消光過程に続く、それによって生成した一電子還元された Ru 錯体部から Re 錯体部への分子内電子移動過程の速度を、時間分解 IR 法を用いることによって決定することに初めて成功した。いずれの架橋配位子を有する複核錯体の分子内電子移動速度もかなり速く、最も遅い C6(C₆H₁₂) を架橋配位子としたものでも $2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と高速であることを明らかにした。さらに、これらの分子内電子移動速度と架橋部のアルキル鎖の長さの相関を調べることで、これら複核錯体の電子移動の機構を、 σ 結合を介したスルーボンドによるものであることを明らかにした。

第 4 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。

Effects of introduction of a bridging ligand **RC2**, which composed of two 2,2'-bipyridine moieties connected through two ethylene chains, into supramolecular photocatalysts was conducted, with comparison to that with a **C2** bridging ligand, which was connected two 2,2'-bipyridine moieties with only one ethylene chain. In the case of using a supramolecular photocatalyst with $\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{Cl}$ as a catalyst unit, usage of **RC2** enhanced the photocatalytic ability for CO_2 reduction compared with that of **C2**. Investigation of photophysical and electrochemical properties and quenching behaviors clarified that one of the main reasons for this difference is high oxidation power of the excited Ru site of the **RC2** complex, which enhanced a reductive quenching process of the excited Ru site by a reductant.

On the other hand, in the case of supramolecular photocatalysts with a $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_2\{\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]^+$ as a catalyst unit, introduction of **RC2** induced lower photocatalysis compared to that of **C2**. Based on mechanistic studies, lower reduction power of the Re unit in the **RC2** complex was the main reason.

Effects of structures and electronic properties of the bridging ligands of the Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts on reductive quenching and intramolecular electron transfer process were described in details. In the case of using an alkyl chain in the bridging ligand, the stronger electronic interaction between the Ru and Re units induced a faster reductive quenching rate. Intramolecular electron transfer following the reductive quenching process was firstly followed by using time-resolved infrared spectroscopy. This process was very fast, with the rate constant of $> 2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Investigation of a correlation between the rate constants and the lengths of the alkyl

chains indicated that the intramolecular electron transfer proceed the through-bond mechanism.