

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属錯体とポリ酸からなる新規光機能性複合体の合成とその特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大橋賢二
Author(English)	Kenji Ohashi
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9952号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,木口 学,植草 秀裕,河合 明雄,前田 和彦,尾関 智二
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9952号, Conferred date:2015/9/25, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学	専攻	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested	（ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	大橋 賢二		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	石谷 治
			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「金属錯体とポリ酸からなる新規光機能性複合体の合成とその特性に関する研究」と題し、次の 5 章から成っている。

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、金属酸化物クラスターであるポリ酸と光増感能を有する分子とを複合化させる意義と、複合化における従来の手法の問題点について言及している。次に、金属酸化物と金属錯体からなる複合体の合成手法についてまとめ、金属錯体の配位子末端にメチルホスホン酸基を導入することで金属酸化物-金属錯体間に相互作用が強く発現する事について述べている。以上のことを背景とし、本研究では光増感能を有する金属錯体の配位子末端にメチルホスホン酸基を導入することで、金属錯体-ポリ酸間に強固に相互作用を有する新規金属錯体-ポリ酸複合体の合成研究について述べている。

第 2 章「メチルホスホン酸基で架橋した新規金属錯体-ポリ酸複合体の合成とその光物性」では、配位子末端にメチルホスホン酸基を有する Ru(II)錯体(RuP)と Keggin 型ポリ酸(Si-WPOM)間に働く相互作用について述べている。RuP を含むジメチルスルホキシド溶液中、Si-WPOM を加えると RuP の発光は効率的に消光された。この発光消光はホスホン酸基を持たない Ru(II)錯体よりも効率的に駆動した事から、ホスホン酸基によって Ru(II)錯体と Si-WPOM 間が相互作用している事が明らかとなった。しかし、この複合体の相互作用は比較的弱く、より強い相互作用を有する複合体の合成法を開発する必要があることもわかった。

第 3 章「金属イオンで架橋した新規多核金属錯体-ポリ酸複合体の合成とその光物性」では、メチルホスホン酸基を有する Ru(II)錯体と多価金属イオンである Zn^{2+} が 2:1 で多核化した 3 価の 3 核錯体 ($[(RuP)_2Zn]^{3+}$) が、Si-WPOM と 1:1 で強く相互作用する複合体の合成及びその光物性について述べている。Ru(II)錯体からの発光は複合体内に存在する Si-WPOM によって静的に消光され、その割合は Zn^{2+} を添加していない場合と比べて約 3 倍向上することを見出した。犠牲還元剤共存下、Ru(II)錯体部のみを選択的に光照射すると Si-WPOM の一電子還元種が生成した。この反応におけるポリ酸部の還元量子収率は 0.99 と非常に高く、 Zn^{2+} を含まない系と比べ約 6 倍向上した。このことは、 $[(RuP)_2Zn]^{3+}$ が Si-WPOM と強く相互作用することで、 Zn^{2+} を添加していない場合よりも電荷分離状態の生成量が增大したため、酸化力の強い Ru(III)による光還元反応の量子収率が向上したと結論している。また、複合体の光物性は導入した金属イオンの種類に依存して変化した事から、使用する光増感部や用途に合わせて金属イオンを選択することで複合体光物性を調節できる可能性についても言及している。

第 4 章「金属イオンで架橋した新規金属錯体-ポリ酸複合体の合成とその CO₂還元光触媒特性」では、前章で開発した新規複合体合成手法を応用し、CO₂還元光触媒能を有する Re(I)錯体を用いた新規多核金属錯体-ポリ酸複合体の合成及びその CO₂還元光触媒能について述べている。配位子末端にメチルホスホン酸基を有する Re(I)と Zr^{4+} が 2:1 で多核化した 3 核錯体と Si-WPOM とを複合化させることに成功した。犠牲還元剤共存下、この複合体の Re(I)錯体部のみを選択的に光照射すると、CO₂が光触媒的に還元され CO が選択的に生成した。この CO 生成量は Re(I)錯体単体の場合と比較して 2 倍以上向上した。これは、多電子蓄積能を有する Si-WPOM と Re(I)錯体が複合体形成により近傍に位置することで、CO₂の多電子還元反応が効率的に駆動したためと結論している。以上の結果から、本研究で新たに開発した複合体合成手法は異なる金属錯体でも適応可能であること、また、ポリ酸の多電子蓄積能と可視光で駆動する金属錯体光触媒とを組み合わせた新規複合体光触媒の創生に成功した。

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ている。

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).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学	専攻
Department of		
学生氏名:	大橋 賢二	
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)

In this research, a simple method for synthesizing hybrids composed of a polyoxometalate and a photofunctional metal complex was newly developed.

General introduction of this thesis was described in chapter 1.

In chapter 2, introduction of phosphonate groups on the diimine ligand of the Ru(II) complex achieved more efficient emission-quenching by addition of a polyoxometalate than that without phosphonate groups. This result indicates that a hybrid should be formed by interaction between the phosphonate groups and polyoxometalate. However, this hybrid was dissociated by addition of salt because of the interaction was relatively weak.

In chapter 3, ruthenium(II) complex with phosphonate groups in a diimine ligand was strongly interacted with zinc(II) ion and gave a multinuclear metal complex. In dimethylsulfoxide, the multinuclear complex strongly interacted with the polyoxometalate to make the hybrid. Irradiation to the hybrid in the presence of diethanolamine as a reductant caused an accumulation of one electron in the polyoxometalate unit in the hybrid.

In chapter 4, a new CO₂ reduction photocatalytic hybrid comprising of rhenium(I) complex, Zr⁴⁺ and polyoxometalate was synthesized. By employing new series of the hybrid instead of rhenium(I) mononuclear complex, the efficiencies and durability of the photocatalytic reductions of CO₂ to CO was substantially improved by using hybrid.

The conclusion of this thesis was described in chapter 5.

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 1 copy of 800 Words (English).

注意: 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).