

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)	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		大橋 賢二	
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	木口 学	教授		尾関 智二	日本大学文 理学部教授	
		植草 秀裕	准教授				
		河合 明雄	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

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指摘している。次に、従来の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可能性について述べている。以上のことを背景とし、本研究では、メチルホスホン酸基を導入した光増感を有する金属錯体を多価金属イオンと相互作用させることを試み、より安定化した新規金属錯体-ポリ酸複合体を合成することに成功したと述べている。

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(Ru)と Keggin 型ポリ酸(POM)間に働く相互作用について述べている。Ru を含むジメチルスルホキシド溶液中、POM を加えると Ru の発光が効率的に消光されたことを示している。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こととから、ホスホン酸基によって Ru(II)錯体と POM が相互作用していると述べている。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と指摘している。

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 Zn²⁺が 2:1 で多核化した 3 価の 3 核錯体({Ru₂-Zn})が POM と強く相互作用し、1:1 の比で結合した複合体を形成することについて述べている。また、合成に成功した複合体の光物性について詳細に報告している。Ru(II)錯体部からの発光は、複体内に存在する POM 部によって静的に消光され、その割合は Zn²⁺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ている。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 POM の一電子還元種が生成し、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、Zn²⁺を含まない系と比べ約 6 倍向上したと述べている。このことは、{Ru₂-Zn}が POM と強く相互作用することで、Zn²⁺を添加していない場合よりも電荷分離状態の生成量が増大し、複体内で生成した Ru(III)錯体の強い酸化力により還元剤からの電子注入効率が向上したために起こったと結論付けている。また複合体の光物性が、導入した金属イオンの種類に強く依存したことから、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自在に調節できる可能性があることについて言及している。

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に成功したこと、また、その複合体の 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)錯体と Zr⁴⁺が 2:1 の比で多核化した 3 核錯体と POM とを複合化させることに成功したと述べている。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励起すると、CO₂が光触媒的に還元され CO が選択的に生成し、この CO 生成量が Re(I)錯体単体の場合と比較して 2 倍以上向上したことを明らかにしている。これは、多電子蓄積能を有する POM と Re(I)錯体が複合体を形成し、お互いに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付けている。本研究で新たに開発した複合体合成手法は、様々な金属錯体とポリ酸の組み合わせにも適応可能であると述べている。

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、配位子末端にメチルホスホン酸基を導入した金属錯体と Zn²⁺のような多価金属イオンからなる多核錯体が、ポリ酸と強く相互作用することにより新規複合体がほぼ選択的に生成することを報告している。また、この複合体の光還元効率が、Zn²⁺を含まない系と比べ約 6 倍向上することを見出している。この複合体合成法を用いることで、従来よりも高い効率で進行する CO₂光還元反応系を開発することに成功している。
以上の成果は、理學上貢献するところが大きく、よって本論文は、博士（理学）論文として十分に価値があるものと認める。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。