

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)	要約
Type(English)	Outline

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

金属酸化物クラスターであるポリ酸は、電気化学的に還元することで複数の電子を分子内に蓄積することが可能な多価アニオンである。一方、ルテニウム(II)トリスジイミン錯体などの遷移金属ジイミン錯体は、可視光を強く吸収し光励起状態の寿命が長いものが数多くあるため、それらをレドックス光増感剤として用いた研究が数多く報告されている。このように、ポリ酸と金属錯体はそれぞれ異なる機能を有しているため、これらを組み合わせることで新しい光機能性複合体を創生できる可能性がある。

カチオン性金属錯体とアニオン性のポリ酸とを複合化させる手法の一つとして、ユニット間で発現する静電相互作用を活用することが考えられる。この方法は溶液中で混合するだけで簡便に複合体を合成できる利点がある反面、塩などの添加により容易に解離してしまうため、その光機能性を活用する上で問題となる場合がある。

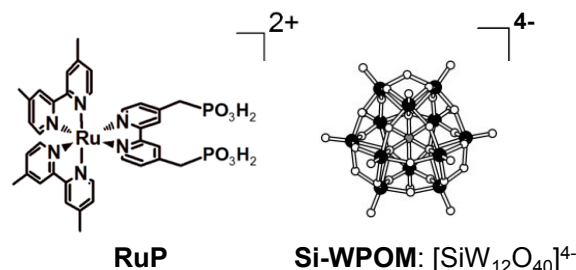


図 1 用いた Ru(II)錯体(左)とヘテロポリ酸(右; W: 白, O: 黒, Si: 灰色)の分子構造

本研究では、まず配位子末端にアンカーとしてメチルホスホン酸基を有するルテニウム(II)錯体(図 1, **RuP**)を用いることで、4 価のアニオンであるケギン型ヘテロポリ酸(図 1, **Si-WPOM**)との複合体合成を試みた。その結果、ホスホン酸基を介して金属錯体とポリ酸間で相互作用が発現し、ホスホン酸基を持たない金属錯体よりも効果的に複合体を形成することが明らかとなった。しかし、この複合体は少量の塩により解離することがわかった。この問題は、多価金属イオンを共存させることで解決できることを見出した。すなわち、 Zn^{2+} や Zr^{4+} がホスホン酸基を有する金属錯体と溶液中で多核錯体を形成し、この多核錯体がポリ酸と強い静電的相互作用によって複合体を形成することを見出した。**RuP**と Zn^{2+} が 2:1 で結合した 3 価の 3 核錯体($[\text{Ru}_2\text{Zn}]^{3+}$)と **Si-WPOM**を 1:1 の割合で複合化した新規超分子複合体($[(\text{RuP})_2\text{Zn}]\text{-POM}$)を合成した。この複合体を還元剤共存下、光反応を試みたところ、**Si-WPOM**の一電子還元種($[\text{Si-WPOM}]^-$)が生成した。この時の $[\text{Si-WPOM}]^-$ 生成の量子収率(Φ_{le})はほぼ 1 であった。これは、 Zn^{2+} を含まない時の値($\Phi_{\text{le}} = 0.16$)よりも 6 倍以上大きい(図 2)。また、 $[\text{Ru}_2\text{Zn}]^{3+}$ のみで光照射を行っても、Ru(II)錯体の 1 電子還元種に帰属されるピークは観測されなかった。以上の結果は、この光レドックス反応が Ru(II)錯体の励起状態から **Si-WPOM**への酸化的消光によって生成した電荷分離状態を経由して進行していることを強く示唆している。更に、この複合体合成手法を用いる事で、 CO_2 を CO へと還元できる超分子光触媒の開発にも成功した。

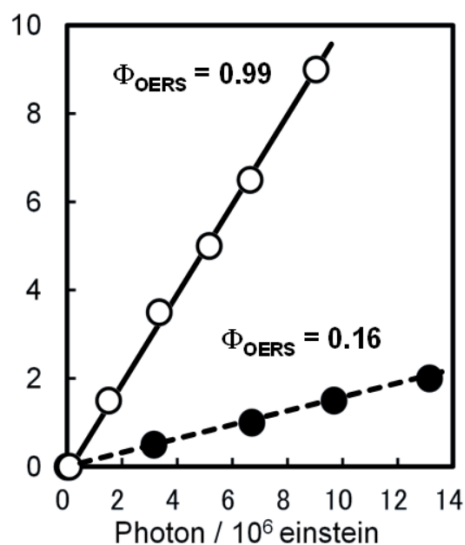


図 2 $[\text{Si-WPOM}]^-$ 生成量の吸収光子数に対するプロット (○: $[(\text{RuP})_2\text{Zn}]\text{-POM}$; ●: **RuP**と **Si-WPOM**の混合溶液)。