

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

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	大久保 圭
論文審査 審査員		氏 名	職 名	
	主査	石谷 治	教授	前田和彦 准教授
	審査員	岡田哲男	教授	恩田健 特任准教授
		腰原伸也	教授	
		河合明雄	准教授	

論文審査の要旨（2000 字程度）

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ている。まず、人類の未来に大きな影を落と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ている。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、その開発が盛んに研究されている理由について触れ、その中でも光増感部と触媒部を架橋配位子で連結した超分子錯体光触媒について詳しく述べている。さらに、超分子光触媒に導入した架橋配位子の影響に関する知見が不足している現状を指摘している。また、可視光の高効率利用および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連結した超分子光触媒が有用である理由を説明している。これらを背景とした本研究の目的について明示している。

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(II)錯体部と Re(I)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ている。これらの光触媒特性の差について、光物性、電気化学測定、消光実験および光触媒反応中の化学種の変化を追跡することで明らかにしている。

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と電子的性質が、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ている。アルキル鎖で連結した場合、Ru(II)錯体部と Re(I)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的消光速度がより大きくなることを明らかにしている。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ている。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測定することに初めて成功している。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、この過程が CO₂還元光触媒反応の律速とはならないことを述べている。さらに、これら複核錯体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、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ている。

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ている。

以上を要約すると、本論文では、架橋配位子を経由した光増感部と触媒部の電子的相互作用が、CO₂還元反応の初期過程である光誘起電子移動速度、及びそれによって生じる光増感部の一電子還元種から触媒部への分子内電子移動の速度に対して及ぼす効果について初めて定量的に議論を行い、異種複核金属光触媒による CO₂還元反応に与える影響を明らかにしている。

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（理學）論文として十分に価値があるものと認める。