| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 沢 木 拓 也 |
| 学 位 の 種 類 | 博 士 ( 理学 ) |
| 学 位 記 番 号 | 博 甲 第　7641　号 |
| 学位授与年月日 | 平成 28 年　3 月 25 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審 査 研 究 科 | 数理物質科学研究科 |
| 学 位 論 文 題 目 | |

Mechanistic Insights into Photochromic Behavior and Photocatalytic Hydrogen Evolution Performed by Ru(II)-polypyridyl Complexes
(Ru(II)-ポリピリジル錯体が示すフォトクロミック挙動と光触媒的水素発生反応に関する機構的考察)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 主 | 査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 小島隆彦 |
| 副 | 査 | 名城大学特任教授 | 工学博士 | 福住俊一 |
| 副 | 査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 大塩寛紀 |
| 副 | 査 | 筑波大学教授 | Ph. D. | 山本泰彦 |

## 論　　文　　の　　要　　旨

本学位論文は、4章と結言で構成されている。第1章では、本研究の背景が述べられている。金属錯体の光反応性は、分子双安定性の発現、光機能性分子の創出、光エネルギー変換などに重要な性質であり、近年、盛んに研究されている。その中でも、ポリピリジル配位子などの複素環配位子を有するルテニウム錯体は、その優れた熱力学的安定性と特異な光反応性を示し、光増感作用をはじめとする、多くの光反応に広く利用されている。その光化学的性質の一つに、ルテニウム中心の d 軌道から複素環配位子の空のπ*軌道への電荷移動(MLCT)が挙げられる。多くのルテニウムー複素環錯体は、可視光励起により、比較的寿命の長い3重項 MLCT 励起状態($^3$MLCT*)を形成し、その励起状態のエネルギーを利用して、光増感作用を示すと共に、電子移動反応を進行させる。さらに、ルテニウムー複素環錯体の $^3$MLCT*状態から、熱的に安定な3重項金属中心励起状態($^3$MC*)を形成し、その $^3$MC*状態のルテニウム中心から配位子の脱離反応が進行する。

第2章では、ルテニウム(II)錯体の光誘起構造変化における完全な相互変換について、一つは複素環補酵素であるプテリンの誘導体を配位子として有するルテニウム(II)-TPA 錯体 (**1**) (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine)が配位性溶媒中でフォトクロミック挙動を示すことを述べている。この反応では、錯体 **1** のアセトン溶液に対して 460 nm の光を照射すると、TPA 配位子の axial 位ピリジン部位がルテニウム中心から部分解離し、空いた配位座には溶媒であるアセトンが配位子していることが、各種スペクトル測定によって示された。さらに光照射後の溶液を暗所化において室温で放置すると最終生成物 **2** へと変化し、$^1$H NMR スペクトルにおける NOE 測定および X 線結晶構造解析により、**1** のプテリン配位子が 180º 擬回転した異性体であることが明らかとなった。また、この配位溶媒の脱離と、それに続くピリジン部位の再配位過程に関して速度論的解析を行った。その結果、活性化エントロピーが負の値を示したことから、

解離していたピリジン部位の再配位は、ピリジン部位の配位を含む7配位構造を遷移状態として経由する $I_a$ 機構で進行すると考えられる。さらに、得られた異性体錯体 **2** を $CH_3CN$ 中で加熱することで逆反応が進行し、完全に元の錯体 **1** へと戻ることを $^1H$ NMR スペクトル測定により明らかにした。この逆反応に関しても速度論的解析を行ったところ、活性化エントロピーが負の値を示したことから、溶媒である $CH_3CN$ が配位した7配位遷移状態を経由する $I_a$ 機構で反応が進行すると推定した。さらに、DFT 計算により決定した中間体を含む各錯体及び遷移状態のエネルギー準位に基づいて、この分子構造変化の反応機構を推定した。

第3章では、ルテニウム(II)錯体におけるもう一つの完全な光誘起構造変化として、以前に当研究グループが報告したルテニウム-TPA-ジイミン錯体における光誘起構造変化の変換効率の向上を行なった結果について述べている。ジイミン配位子として、2つのジイミン配位部位を有する tetrapyridophenazine (tpphz)を用いた単核錯体 $[Ru^{II}(TPA)(tpphz)](PF_6)_2$ (**3**)、さらに酸を加えてプロトンを付加した単核錯体 $[Ru^{II}(TPA)(tpphz\text{-}H^+)](PF_6)_3$ (**3+H**)、および $Ru^{II}(bpy)_2$、$Pd^{II}Cl_2$ をそれぞれ配位させた複核錯体 $[Ru^{II}(bpy)_2(\mu\text{-}tpphz)Ru^{II}(TPA)](PF_6)_4$ (**4**)および $[Pd^{II}Cl_2(\mu\text{-}tpphz)Ru^{II}(TPA)](PF_6)_2$ (**5**)を合成した。それぞれの錯体の $CH_2Cl_2$ 中におけるリン光スペクトル測定すると、錯体 **3+H**、**4**、**5** は、**3** と比較してより長波長に発光極大を有するリン光を示し、$^3$MLCT*も同様に低エネルギー化することが示された。これらの錯体を $CD_3CN$ 中で加熱した際に、以前に報告されたルテニウム-TPA-ジイミン錯体の場合と同様に、axial 位ピリジン部位が部分解離し、空いた配位座に溶媒分子が配位した部分解離錯体へと定量的に変換することが明らかになった。また、様々な温度における部分解離反応の速度定数を決定し、各錯体に対して活性化パラメータを求めたところ、負に大きな活性化エントロピーが得られた。したがって、この熱的部分解離反応は、以前に当研究グループが報告したジイミン錯体と同様に、7配位遷移状態を経る $I_a$ 機構で進行することが明らかになった。さらに熱反応によって得られた各部分解離錯体の $CD_3CN$ 溶液に光を照射し、部分解離したピリジン部位を再配位させる反応を行った。部分解離錯体 **3'** の $CD_3CN$ 溶液に MLCT 吸収帯にあたる 430 nm の光を照射すると、完全配位錯体 **3** へと戻っていく様子が $^1H$ NMR スペクトル測定により観測され、光照射を続けると、**3** と **3'** の濃度比が 2 : 1 の光定常状態となった。同様の実験を **3'+H** に対して行った際には、完全配位錯体 **3+H** の比率が 83%まで増大した。さらに、**4'** と **5'** に対して行った際には、それぞれ **4** と **5** に帰属されるシグナルのみが観測され、光反応による完全変換が達成された。また、この光誘起再配位反応において、すべての錯体で、以前報告されたジイミン錯体と変わらない量子収率が得られた。従って、部分解離錯体 **4'** と **5'** が示す完全光変換反応は、解離ピリジン部位の光再配位反応の量子収率の向上によるものではない。すなわち、$^3$MLCT*のエネルギー準位を下げることで $^3$MC*への遷移が阻害され、完全配位錯体 **4** 及び **5** の光部分解離反応が抑えられた結果によるものであると考えられる。このとき、部分解離錯体ではルテニウム(II)中心に対して強いπ受容性を示すピリジン部位が解離しているため、配位子場分裂が小さくなっており、$^3$MC*は大きく低エネルギー化していると考えられ、$CH_3CN$ の解離は $^3$MLCT*の低エネルギー化によっては阻害されないと推測された。

第4章では、ルテニウム(II)錯体による光増感を利用した光反応系として、$[Ru^{II}(bpy)_2(tpphz)]^{2+}$ (**6**)を触媒とする光触媒的水素発生について述べている。水:メタノール = 1 : 1 混合溶媒中、電子源としてのトリエチルアミン (1.8 M)存在下で、**6** (25 μM)に対して 380 – 670 nm の白色光を 6 時間照射した。反応終了後に気相部分のガスクロマトグラフィーを測定したところ水素が観測され、触媒回転数 (TON)は 1 とな

った。そこで、さらなる TON の向上を目的として、触媒濃度を 2.5 μM としたところ、380 時間での TON が 160 となり、さらに電子源をトリエタノールアミンとすることで 620 という比較的大きな TON に達した。この反応における活性部位を決定するため、tpphz 配位子の一方のフェナントロリン部位をフェナンスレン部位へと変更した tetraazaphenanthrenotriphenylene (taptp)を配位子とする参照錯体$[Ru^{II}(bpy)_2(taptp)]^{2+}$ (**7**)、および$[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ (**8**)、 $[Ru^{II}(bpy)_2(bpm)]^{2+}$ (**9**) (bpm = 2,2'-bipyrimidine)との水素発生効率の比較を行なった。その結果、**6** と **7** はほとんど変わりがなく、また **8** と **9** では水素は発生しなかった。したがって、ルテニウム中心とジイミン部位は活性部位ではなく、tpphz 配位子および taptp 配位子のピラジン部位が活性部位であることが明らかとなった。さらに、**6** による水素発生における反応機構を検討するため、紫外可視吸収スペクトルと $^{1}H$ および $^{15}N$ NMR スペクトルの変化を観察した。その結果、反応後には tpphz 配位子のピラジン部位が還元され、ピラジン窒素が水素化された構造へと変化していることが明らかとなり、これが水素発生における中間体 **10** であると推定した。さらにこの中間体 **10** の生成過程について速度論的な解析を行い、光還元によって生成した一電子還元体同士の不均化によって、比較的安定なに二電子還元体である **10** が生成していることを明らかにした。また、後半の水素発生過程については **10** を光励起する必要があることがわかった。このとき、酸を加えた際にプロトン濃度依存性が示され、**10** は光励起状態において溶媒中のプロトンと反応することで水素分子を形成し、ここから水素が発生することを明らかにした。さらに、水素発生効率の向上を目指して、電極を電子源とする光電解触媒反応を行なった。メタノール:ホウ酸緩衝液 (pH 9.5) = 1 : 1 混合溶媒 (5 mL)中で、**6** (0.3 mM)に–1.4 V vs Ag/AgCl の電圧を印加しながら、380 – 670 nm の白色光を 3 時間照射した結果、水素が検出され、TON は 51 となった。

本博士論文では、ルテニウム(II)錯体におけるフォトクロミズムに基づく完全な分子双安定性の実現、及びルテニウム(II)錯体による光増感を用いた、配位子を触媒活性部位とする新規な光水素発生系の開発とその反応機構の詳細を。

## 審　　査　　の　　要　　旨

〔批評〕

本論文の内容については、十分な学術的意義があり、博士論文として問題ないレベルにあるとの評価であった。第2章と第3章に述べられたルテニウム錯体のフォトクロミックな構造変化については、それぞれフルペーパーとしてまとめられており、完成度の高い研究である。第4章の光水素発生系に関する内容は、まだ論文として発表されておらず、今後論文発表に向けて努力を要する。

博士論文としてのまとまりについては、各章の内容が適切に結びつけられておらず、全体を総括したストーリーの構築にもう少し工夫が必要であった。研究の展開についても、本研究で開発されたフォトクロミックな構造変化をどのように発展させられるかについて、方向性を示す実験結果があれば、との指摘があった。また、水素発生については、興味深い水素化中間体の生成機構と水素発生機構の解明は評価されるが、光水素発生系としての触媒活性としては不十分であり、その中間体を用いたベンズアルデヒドなどの有機化合物の触媒的光水素化反応等、方向性の検討が必要であろう、との指摘があった。水素発生における電子源について、現在用いている三級アミン類ではなく、化学量論関係が明確化できる NADH などを用いることも示唆された。水素発生の効率向上に受けて、プロトンの濃度を上げてはどうかという質問、水素発生の量子収率についての質問、中間体生成機構として提案された不均化機構に関する質問、

同じ拡張π共役複素環配位子を用いたフォトクロミックな構造変化と水素発生はむすびつかないのかという質問、プテリン錯体におけるフォトクロミックな擬回転の応用の可能性など、多くの質問が投げかけられた。

以上のような質疑応答があったが、当該学生は、答えられる質問には概ねしっかりと回答しており、十分なポテンシャルを有するものと判断された。

〔最終試験結果〕

平成28年2月12日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。

**記載例**

様式 数理5－2A

# 氏博士(　　)学位論文審査報告書

| | | |
|---|---|---|
| 氏名(本籍地) | | (　　) |
| 学位の種類 | 博士(　　) | |
| 学位記番号 | 博甲第　　号 | |
| 学位授与年月日 | 平成　年　月　日 | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 | |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 | |
| 学位論文題目 | | |
| 主査 | 筑波大学教授 | 博士　○ ○ ○ ○ |
| 副査 | | ○○博士 |
| 副査 | | 博士(○○) |
| 副査 | | Ph.D. |

論　文　の　要　旨

審　査　の　要　旨

〔批評〕

論文の要旨と審査の要旨は、併せて 2000～4000 字で記入して下さい。

〔最終試験結果〕

平成　年　月　日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(　　)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。

学位論文審査報告書は、別途電子ファイル（ワードで作成）も支援室あて提出して下さい。