

研究テーマ (和文) AB		超高効率に水の光分解を行う多核金属錯体触媒の開発と革新的展開			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Polynuclear Metal Complex Catalysts for High-efficient Photocatalytic Decomposition of Water			
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓)カタオカ	名)ユウスケ	研究期間 B	2013 ~ 2014 年
	漢字 CB	片岡	祐介	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	KATAOKA	YUSUKE	研究機関名	島根大学大学院
研究代表者 CD 所属機関・職名		島根大学大学院総合理工学研究科物質化学領域・助教			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>光触媒システムによる水の光分解反応は、次世代のエネルギーとして期待されている水素分子を得る為の最も理想的な手段であり、我々人類が繁栄を続けていく上で、最重要な反応の一つであると考えられている。特に、金属錯体を使用した水の光分解システムは、酵素と類似な「光吸収・電荷移動・プロトン還元」を含むメカニズムで反応が進行している為、理化学的に大変興味深い。一般的に、金属錯体を含む水の光還元分解システムでは、「光増感剤・還元剤・水素発生触媒」の三成分混合系が盛んに研究されている。本反応の律速段階の一つは、光増感剤からロジウム錯体への電子移動過程である為、本過程を改良することで、現状よりも優れた水素発生触媒が発現されることに期待が持てる。そこで、本研究では、光増感剤と水素発生触媒が共有結合で直接連結された光触媒を開発することを目指した。</p> <p>ここでは、我々が本助成期間に実験を行った、(A)リンカー基としてカルボン酸を有する新規シクロメタレート型イリジウム錯体(光増感剤)の開発と(B)それらをロジウム二核錯体に連結した超分子金属錯体の開発を行ったのでそれらの研究成果について簡易に述べる。まず、(A)に関しては、イリジウム二核錯体$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ ($\text{ppy} = 2\text{-phenylpyridine}$)に置換基として臭素を有する 1,10-フェナントロリン配位子を反応させることで、イリジウム単核錯体$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(5\text{-Br-Phen})](\text{PF}_6)$ [1; 5-Br-Phen = 5-bromo-1,10-phenanthroline]を得た。続いて、この錯体[1]にパラカルボキシフェニルボロン酸およびメタフェニルカルボキシフェニルボロン酸を鈴木カップリングによって連結させることで、$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-cPh-phen})]$ [2; $p\text{-cPh-phen} = 5\text{-para-carboxyphenyl-1,10-phenanthroline}$]と$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(m\text{-cPh-phen})]$ [3; $m\text{-cPh-phen} = 5\text{-meta-carboxyphenyl-1,10-phenanthroline}$]を得た。これらのイリジウム錯体の同定は、単結晶X線構造解析、元素分析、ESI-MS、$^1\text{H NMR}$で行った。発光スペクトル測定の結果、これらのイリジウム錯体は、カルボン酸の位置および有無に関係なく、555 nm 付近に極大発光波長を示すことが確認できた。次に(B)に関しては、[2]または[3]を$[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{dtbbpy})_2]$に反応させることで$\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dtbbpy})_2][\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-cPh-phen})]_2\}$[4]および$\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dtbbpy})_2][\text{Ir}(\text{ppy})_2(m\text{-cPh-phen})]_2\}$[5]を得た。これらの錯体は、元素分析および$^1\text{H NMR}$で同定を行った。錯体[4]および[5]に関しては、トリエチルアミンの存在下、水の光分解における光触媒として作用することを明らかにした。また、これらの研究を行う上で、原料となる酢酸ロジウム二核錯体の反応中間体構造を偶然にも発見したので、それらの成果については、論文として報告した。</p>					
キーワード FA	光触媒	水の光分解	水素発生	多核金属錯体	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Isolation of a Tetranuclear Intermediate Complex in the Synthesis of Paddlewheel-type Dirhodium Tetraacetate							
	著者名 ^{GA}	Yusuke Kataoka, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa	雑誌名 ^{GC}	<i>European Journal of Inorganic Chemistry</i>					
	ページ ^{GF}	Accepted	発行年 ^{GE}	2	0	1	6	巻号 ^{GD}	未定
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 ^{EZ}

The purification and storage of hydrogen molecules are matters of interest to researchers in the academic as well as industrial fields. In particular, the photochemical systems involved metal-complexes as photosensitizers or H₂ evolution catalysts are vigorously investigated because of aim of developing an efficient method for converting solar radiation into chemical energy.

In this context, we carried out two interesting projects. One is that new carboxylate-functionalized cyclometalated iridium complexes which are prepared via Suzuki-coupling of bromide-functionalized iridium complex [Ir(ppy)₂(5-Br-phen)](PF₆) and corresponding carboxyphenylboronic acid, are prepared and structurally characterized via single crystal X-ray diffraction analyses, elemental analyses, ESI-MS, and ¹H NMR. The other is that supramolecular complexes, which are covalently connected cyclometalated iridium complexes and dinuclear rhodium complexes, are developed. Developed materials in this study are anticipated as stable photosensitizer (iridium complex) and photocatalyst for water splitting reaction (supramolecular complex).