

赤色光水素生成機能を示す白金二核錯体触媒のハロゲン配位子交換による活性向上

(九大理化¹・オタワ大学²) ○國久保透真¹・Raúl Castañeda²・Muralee Murugesu²・Jaclyn Brusso²・山内幸正¹・小澤弘宜¹・酒井 健¹

Enhancement of Red-Light-Driven Hydrogen Evolution Activity for Dinuclear Platinum(II) Photocatalyst by Exchanging Halide Ligands (¹*Department of Chemistry, Kyushu University,* ²*University of Ottawa*) ○Toma Kunikubo,¹ Raúl Castañeda², Muralee Murugesu,² Jaclyn Brusso,² Kosei Yamauchi,¹ Hironobu Ozawa¹, Ken Sakai¹

We have recently demonstrated that **Pt₂(bpia)Cl₃** (**Fig. 1**) is the first single-molecular photocatalyst capable of driving hydrogen evolution under low-energy light (580-800 nm) via S-T transition.¹ Compared to the mononuclear platinum(II) photocatalysts developed in our group, **Pt₂(bpia)Cl₃** exhibits excellent long-term durability and superior visible-light harvesting ability. Nevertheless, the rate of hydrogen evolution photocatalyzed by **Pt₂(bpia)Cl₃** (TOF_{max} = 1.1 h⁻¹) is found to be relatively slower than that of Pt(II)-monomer-based photocatalysts. In this study, we have synthesized **Pt₂(bpia)I₃** (**Fig. 1**) by replacing all the three Cl⁻ ligands of **Pt₂(bpia)Cl₃** with I⁻ to improve photocatalytic performance. **Pt₂(bpia)I₃** shows a photocatalytic activity (TOF_{max} = 4.4 h⁻¹) significantly higher than **Pt₂(bpia)Cl₃**.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Hydrogen; Platinum; S-T transition; Photocatalyst

最近我々は、**Pt₂(bpia)Cl₃** (**Fig. 1**)が低エネルギー光照射下(580-800 nm)において S-T 遷移を発端とした光水素生成反応を駆動できる初めての分子性光触媒として機能することを見出した¹。**Pt₂(bpia)Cl₃**は優れた耐久性及び可視光応答性を示す反面、その水素生成速度はこれまでに当研究室が報告してきた白金単核型光触媒と比べて比較的遅いことが判明している (TOF_{max} = 1.1 h⁻¹)。そこで本研究では、光触媒活性の向上、さらにはハロゲン配位子の違いによる活性制御の因子の解明を目指し、**Pt₂(bpia)Cl₃**の3つのClをIへと置換した**Pt₂(bpia)I₃** (**Fig. 1**)を合成し、その触媒機能の評価を行った。**Pt₂(bpia)I₃**は500~650 nmに**Pt₂(bpia)Cl₃**とほぼ同程度の強度のS-T遷移吸収帯を有し、400~500 nmにおけるモル吸光係数が大きく増大していることが明らかとなった。また**Pt₂(bpia)I₃**は、犠牲還元試薬EDTAを含む酢酸緩衝溶液中において**Pt₂(bpia)Cl₃**よりも高い触媒活性を示すことも明らかとなった (TOF_{max} = 4.4 h⁻¹)。講演では、**Pt₂(bpia)Cl₃**と**Pt₂(bpia)I₃**の分光学的および電気化学的性質、触媒機能に関して発表する。

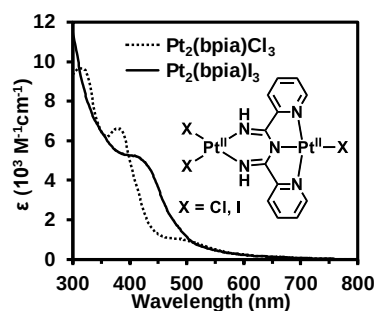


Fig. 1. Absorption spectra of **Pt₂(bpia)X₃** in a mixed solvent of H₂O and NMP (9:1, v/v).

1) T. Kunikubo, K. Yamauchi, H. Ozawa, K. Sakai, *et al.*, *submitted*.