

氏 名 深津 亜里紗

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1978 号

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Studies on Electrochemical Responses of Molecular
Compounds in Homogeneous Solution under Photoirradiation

論文審査委員 主 査 教授 山本 浩史
准教授 正岡 重行
教授 横山 利彦
准教授 古谷 祐詞
准教授 金井塚 勝彦 山形大学 理学部

光化学反応は、光合成や光シグナル伝達などの生物物理現象ならびに人工光合成や光遺伝学などの次世代技術において重要な役割を果たしている。一般的に、光化学反応においては光励起過程と化学反応過程が連続的に起こるため、反応中に発生する中間体の電子状態を分析することはその反応機構の解明にあたって極めて重要である。電気化学測定は物質の電子状態を評価する有用な手法である。したがって、光照射下での電気化学測定が可能となれば光化学反応を解明するための強力な手段となり得る。しかしながら、このような測定法は、過去にはいくつかの手法が研究されていたが、それぞれ独立して行われている上に未だ確立した手法はなく、近年では報告例がほぼ皆無である。本学位論文では、光照射下での溶液系電気化学測定を可能とする新たな手法の構築を目的とし、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法を基軸とした新規電気化学測定法の開発、ならびに開発した手法を用いた光反応の解析に関して報告している。本学位論文の概要は以下に示すとおりである。

第1章では、光照射下での電気化学測定法の開発について報告している。まず、光応答性を持たず、酸化還元活性な基質としてフェロセン (**Fc**) を用い、測定条件を行った。白色光照射下で**Fc**のCV測定を行うと、暗所下で見られた可逆な酸化還元ピークとは異なるS字状の波形が観測された。また、**Fc**が吸収帯を持たない波長の光を照射した場合も、S字状の波形得られた。従って、これらの波形変化は**Fc**の光吸収ではなく、光照射に伴う副次的な現象に由来することが示唆された。そこで、光照射と電気化学応答の関係を詳細に調べ、その原因を考察した。考えられる複数の要因を網羅的に調査し、最終的に副次的な電流値変化の原因は、光照射によって生じる溶液の対流であることを明らかとした。引き続き、対流を抑制し、光照射に伴う副次的な電気化学応答を軽減する手法を検討した。その結果、回転ディスク電極 (RDE) と薄層ボルタンメトリー、電位の高速掃引により、電極表面への物質輸送を制御することで、波形変化を抑制可能であることが明らかとなった。

第2章以降では、第1章にて報告された新規測定手法を応用した、光励起種の検出や光反応の解析について報告している。第2章では、光励起種の電気化学的検出について報告している。比較的長い励起寿命を持つトリス (2, 2'-ビピリジン) ルテニウム (II) 錯体を用い、光照射下における薄層ボルタンメトリー測定を行ったところ、白色光照射下において、+0.8 V (*vs.* SCE)付近に僅かな電流値変化が観測された。また、同様の条件で微弱な電流変化が検出可能な矩形波ボルタンメトリー (SWV) 測定を行ったところ、 $E = +0.8$ Vに新たなピークが出現した。このピークは錯体が吸収しない波長の光を照射した場合、測定溶液に酸素バブリングを行った場合に消失することから錯体の光励起種に由来するピークであると考察している。第3章では、触媒反応系中における光照射下での電気化学測定について報告している。CO₂還元能を持つテトラフェニルポルフィリン鉄 (III) 錯体について、CO₂雰囲気下、光照射しながら薄層ボルタンメトリー測定を行ったところ、暗所下において観測される-1.7 V付近の不可逆なピークが消滅することが明らかとなった。このピークは反応系中に生成する反応中間体に由来すると考えられるため、光照射下では、光化学反応によりこの中間体が速やかに別の化学種に変換され、それに伴い上述の波形変化

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

が得られたと考察している。

以上述べた通り、本学位論文では光照射下における溶存分子化合物の電気化学測定を可能とする革新的な手法の開発に成功した。更に、得られた手法を用いた各種光反応の解析についても詳細に調査されており、その学術的価値は高いと認められる。以上より、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。

論文の要旨

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

光化学反応は化学現象の基礎的な理解のみならず、光合成や光シグナル伝達などの生物物理現象のモデル反応としても重要であり、古くから盛んに研究されている。また、その反応機構を深く理解することは、人工光合成や光遺伝学などの次世代技術の発展にも大きく貢献する。このような光化学反応では光励起過程と電子移動過程が連続的に引き起こるため、反応系中における中間体の電子状態を分析することは反応機構解明において極めて重要である。

電気化学測定は電極と物質間の電子授受により、電子状態を評価する手法である。物質の電子状態は光励起により変化するため、照射下での電気化学測定が可能となれば光化学反応の機構解明において極めて強力な手段となり得る。このような測定法は、半導体電極や固定化電極を用いた光電気化学セルでは近年盛んに研究されている。一方、溶存分子に対する照射下での電気化学的測定については、過去にはいくつかの手法が研究されていたが、それぞれ独立して行われている上に未だ確立した手法はなく、近年では報告例がほぼ皆無である。

そこで本研究では、照射下での溶液系電気化学測定を可能とする新たな手法を構築することを試みた。照射に伴い溶液内に生じる副次的な影響を排除することで溶液中における光電子移動反応を詳細に評価できるのでないかとの着想に基づき、新規電気化学測定法の開発を行った。

本博士論文では、序論に引き続き、第 1 章では、照射下で電気化学測定を行うための条件検討について報告している。酸化還元活性な基質として、光応答性を持たず、電気化学応答が可逆的であるフェロセン (**Fc**) が用いられた。白色光 ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) 照射下で **Fc** のサイクリックボルタンメトリー (**CV**) 測定を行うと、暗所下で見られた可逆な酸化還元ピークが消失し、**S** 字状の波形が観測された。また、**Fc** が吸収しない波長 ($\lambda > 570 \text{ nm}$) の光のみを照射した場合においても、白色光照射下と同様に **S** 字状の波形が観察された。従って、これらの波形変化は **Fc** の光吸収ではなく、照射に伴う副次的な現象由来であることが示唆された。

そこで、照射と電気化学応答の関係を詳細に調べ、その原因を考察した。一般的な **CV** では、溶液内の物質輸送は拡散のみであるため、電極近傍の反応物は次第に消費される。従って、ボルタモグラムにおいては、ある電位で電流が減少するためピークが形成される。一方、照射下では光源に起因する熱対流が発生し、電極近傍に反応物が継続的に供給される。従って、電流が減少しないため明瞭なピークが得られない。以上により、副次的な電流値変化の原因は、照射によって生じる対流であると結論付けられた。

以上の結果を踏まえ、対流を抑制し、照射に伴う副次的な電気化学応答を軽減する手法を検討した。筆者は、回転ディスク電極 (**RDE**) と薄層ボルタンメトリー、電位掃引速度によって物質輸送を制御、またはその影響を抑制することを試みた。**RDE** では物質輸送が一定に保たれ、薄層ボルタンメトリーでは副次的な対流が抑えられることによって、照射に伴う副次的な影響が抑制された。また、掃引速度を上げることにより物質輸送に対する電極応答が速められ、波形変化を抑えることに成功した。

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

第 2 章以降では、第 1 章で述べた方法を応用した、光励起種の検出や光反応の解析について報告している。測定には前章で述べた測定条件のうち、溶存分子の光応答のみを効率良く検出するのに最適な薄層ボルタンメトリーを用いている。

第 2 章では、光励起種の電気化学的検出について述べている。筆者は、比較的長い励起寿命を持つトリス (2, 2'-ビピリジン) ルテニウム (II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を用い、光励起種の検出を試みた。CV 測定の結果、白色光 ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) 照射下において、 $+0.8 \text{ V}$ (*vs.* SCE) 付近に僅かな電流値変化が観測された。そこで、微弱な電流変化が検出可能な矩形波ボルタンメトリー (SWV) 測定を行うと、白色光照射下において、 $E = +0.8 \text{ V}$ (*vs.* SCE) に新しいピークが出現した。このピークは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が吸収しない波長 ($\lambda > 570 \text{ nm}$) のみを照射すると消失するため、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光吸収に伴うピークであることが示唆された。また、測定溶液に酸素バブリングを行うとピークがほぼ消失した。この時、三重項酸素により $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起種がクエンチされたため、ピークが消失したと考察される。従って、光照射下で出現したピークは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起種に由来するピークであると考えられる。以上の結果より、本研究で開発した手法を用いて $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起種に由来する電気化学応答の観測に成功した。

第 3 章では、触媒反応系中における光照射下での電気化学測定について報告している。本章では CO_2 還元能を持つテトラフェニルポルフィリン鉄 (III) 錯体 ($\text{Fe}(\text{tpp})\text{Cl}$) の測定を試みた。Ar 雰囲気下における CV 測定では、暗所下ならびに光照射下において $\text{Fe}(\text{tpp})\text{Cl}$ の酸化還元過程 ($\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{I})$ 、 $\text{Fe}(\text{I})/\text{Fe}(\text{0})$) に由来する 3 つの可逆な酸化還元波が観測された。一方、 CO_2 雰囲気下では、暗所下ならびに光照射下において CO_2 還元反応に由来する触媒電流が観測された。また、 CO_2 雰囲気下、暗所下においては -1.7 V 付近に不可逆なピークが観測された。このピークは反応系中に存在する $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{tpp})]^-$ と CO_2 還元反応により生成した CO との酸化的 $\text{Fe}-\text{CO}$ 再結合反応由来であるとの知見がある。一方、光照射下の CV 測定では、暗所下で観測された不可逆なピークがほぼ消滅した。光照射下においては上記の酸化的 $\text{Fe}-\text{CO}$ 再結合反応の後、 $\text{Fe}-\text{CO}$ 光解離反応が進行し、生成した $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpp})]$ は電極表面上で直ちに $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{tpp})]^-$ に再還元される。従って、 $\text{Fe}-\text{CO}$ 再結合反応由来の酸化電流は $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpp})]$ の還元電流に相殺され、暗所下で観測された不可逆なピークが消滅したと考察される。以上の結果より、電気化学的触媒反応系中における光反応の存在を見出し、その光反応に由来する電気化学応答の観測に成功した。

以上の結果を総括し、本研究では光照射下における溶存分子化合物の電気化学測定について全く新しい手法を開発することに成功したと結論づけている。