

N-2-ピリジリイミドイル-2-ピリジリアミジンを含む金属錯体の合成と水素発生触媒機能

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

Synthesis and H₂-Evolving Property of Metal Complexes having N-2-Pyridylimido-2-pyridylamidine (¹*Department of Chemistry, Kyushu University*, ²*University of Ottawa*)

○Toma Kunikubo,¹ Jaclyn Brusso,² Muralee Murugesu,² Kosei Yamauchi,¹ Ken Sakai¹

Photo-hydrogen-evolving molecular devices (PHEMDs) made up of a photosensitizer and a hydrogen evolution catalyst have been studied for many years. Up to now, some platinum(II) polypyridyl complexes have been proven to exhibit hydrogen-evolving activity in aqueous media. We previously reported that [Pt(tpy)Cl]⁺ works as a PHEMD with TON_{2h} = 2.2 by photo-irradiation of an acetate buffer solution (pH = 5.0) containing [Pt(tpy)Cl]⁺ and EDTA (sacrificial electron donor) even by the lack of photosensitizer.¹ However, the catalytic activity of [Pt(tpy)Cl]⁺ was not efficient due to the back-electron transfer within the molecule. In this study, using N-2-pyridylimido-2-pyridylamidine (Py₂ImAm), possessing both tridentate and bidentate coordination sites, we have synthesized a new diplatinum(II) complex ClPt(Py₂ImAm)PtCl₂. Here we report on the synthesis and characterization of this dimer together with its superior photocatalytic performance in H₂ evolution with TON_{18h} = 16.

Keywords : Hydrogen Evolution Catalyst; Platinum Complex; Photochemistry

以前当研究室は、犠牲還元試薬 EDTA の存在下、可視光照射によって、[Pt(tpy)Cl]⁺が光増感剤を必要とせず水素生成を駆動する単一分子光水素発生デバイス (PHEMD) として働くことを初めて報告した¹⁾。しかし、TON_{2h} = 2.2 と低く、より高効率な PHEMD の開発が依然必要不可欠である。そこで、本研究では 3 座および 2 座キレート部位を有する N-2-ピリジリイミドイル-2-ピリジリアミジン (Py₂ImAm) 配位子²⁾を用いて、新規白金二核錯体 ClPt(Py₂ImAm)PtCl₂ を合成並びに同定し、光化学特性および光触媒機能の評価を行った。

淡黄色の ClPt(Py₂ImAm)PtCl₂ 粉末試料は、紫外光を照射することでオレンジ色に発光することが確認された。また、τ = 100 ns のりん光発光を示すことも確認された。さらに、EDTA 存在下 ClPt(Py₂ImAm)PtCl₂ の酢酸緩衝液 (pH = 5.0) に可視光を照射すると光水素発生を促進した (TON_{18h} = 16, Figure 1)。すなわち、ClPt(Py₂ImAm)PtCl₂ は [Pt(tpy)Cl]⁺ に比べ格段に高い活性を示すことが確認された。

1) R. Okazaki, S. Masaoka, and K. Sakai, *Dalton Trans.*, **2009**, 6127-6133.

2) J. Brusso, et al, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 6572-6578.

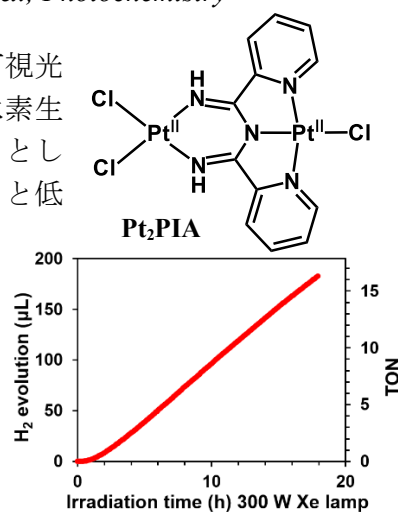


Figure 1. Photocatalytic H₂ production from an aqueous acetate buffer solution (0.1 M) containing 10%vol NMP by ClPt(Py₂ImAm)PtCl₂ in the presence of 30 mM EDTA at 20 °C under Ar atmosphere (pH = 5.0, 10 mL)(Photoirradiation : 400-800 nm).