

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17840

研究課題名(和文) イリジウム錯体と分子触媒のイオンペアを活用した光水素発生系の開拓

研究課題名(英文) Construction of a new photochemical hydrogen-generating system based on ion-pairing of iridium complexes with molecular catalysts

研究代表者

滝沢 進也 (TAKIZAWA, Shin-ya)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：40571055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーで水を還元し、水素を効率よく生成する技術が求められている。本研究では、増感剤として機能するイリジウム(Ir)錯体から水の還元触媒への電子移動を促進するために、脂質二分子膜中におけるそれらの静電相互作用を活用した新しい光水素発生系の開拓に取り組んだ。その候補となるカチオン性Ir錯体とアニオン性Ir錯体をそれぞれ開発し、それらが可視光駆動水素発生増感剤として機能することを見出した。さらに、様々なカチオン性Ir錯体の球状脂質二分子膜(ベシクル)への導入とアニオン性コバルト分子触媒との塩の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The demand for clean energy sources, such as hydrogen (H₂) produced from water and solar energy, has increased in recent years. In this context, the goal of this research was to construct a new photochemical H₂-generating system based on ion-pairing of iridium(Ir) photosensitizers with molecular catalysts in lipid bilayer membranes where efficient photoinduced electron-transfer could occur between these components. We have developed new cationic and anionic Ir complexes with coumarin dyes and found that these complexes work as photosensitizers in visible light-driven H₂ generation. Some cationic Ir complexes have been successfully incorporated into bilayer membranes of vesicles. We have also synthesized a new "soft salt" that is composed of a cationic Ir complex and anionic cobalt molecular catalyst.

研究分野：錯体化学

キーワード：イリジウム錯体 増感剤 リン光 人工光合成 光水素発生 ベシクル コバルト錯体

1. 研究開始当初の背景

化石資源の枯渇や環境・エネルギー問題が社会的な話題として取り上げられてから、人工光合成に関する研究が注目されている。我々は人工光合成の一端を担うと期待される光水素発生において、クマリン6を配位子とするカチオン性イリジウム(Ir)錯体が可視光を効率よく吸収する増感剤として働くことを見出している(引用文献)。Ir錯体の特長として、様々な配位子の選択や置換基導入が容易であるため反応系に合わせた物性制御をしやすい点、長寿命の三重項励起状態を有する点などがある。

しかし、さらに優れた光水素発生系の構築には、可視光吸収だけでなく水の還元触媒への効率のよい電子移動と耐久性も実用的な観点から重要である。解決策として増感剤と分子触媒を共有結合や配位結合で連結する手法が報告されているが、必ずしも有効ではないことが指摘されている(引用文献)。この原因として、反応中に増感剤と分子触媒の連結部分が開裂してしまうこと、逆電子移動が起きてしまうことなどが考えられる。すなわち、高効率で耐久性のある光水素発生系の実現には、増感剤と触媒それぞれに焦点を絞った研究だけでなく、反応系全体におけるブレークスルーが必要だと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、増感剤から水の還元触媒への電子移動を促進し、光水素発生反応の高効率化を達成するために、Ir錯体と分子触媒の静電相互作用に着目した新しいアプローチを考えた(図1)。具体的には、互いに異なる電荷を有するIr錯体と分子触媒のイオンペアを導入した球状脂質二分子膜(ベシクル)を反応場とする系の開拓を目的としている。ベシクルを用いる理由は、イオンの溶媒和を 방지期待する作用を最大限に引き出すことと、水中でも機能するシステムを構築するためである。

提案する方法では、ベシクル膜表面でIr錯体と分子触媒が静電相互作用でお互い近傍に位置すると期待されるため、初期過程の電子移動に有利である。また、高度な技術と時間、収率低下が伴う増感剤-触媒連結化合物の合成を必要としない新しい手法として展開できる可能性がある。

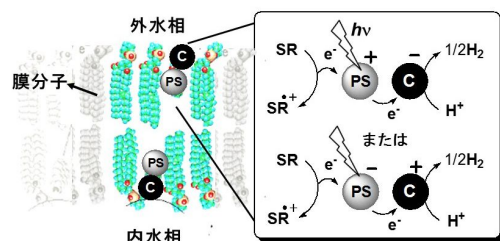


図1 目的とする反応系の概念図(SR:電子供与体, PS:増感剤, C:還元触媒)

3. 研究の方法

本研究開始当初、目標達成のために「カチオン性Ir錯体とアニオン性分子触媒」または「アニオン性Ir錯体とカチオン性分子触媒」の2つのパターンが想定された。適切な増感剤と分子触媒、およびそれらの組み合わせを効率的に探索するために、以下の項目に分けて研究を遂行した。

(1) アニオン性分子触媒との組み合わせを視野に入れ、カチオン性Ir錯体に基づく有用な増感剤の探索を行った。具体的には、クマリン6と呼ばれる有機色素と2,2'-ビピリジン(bpy)を有するIr錯体を基本骨格にして、bpyに種々の置換基を有する錯体を合成し、光物性を測定した。さらに、コバルト(Co)グリオキシム錯体を水の還元触媒とする均一系光水素発生反応における増感機能を評価した。最適なIr錯体が見つかった後に、その錯体がDPPCを膜分子とするベシクルに上手く取り込まれるかどうかと膜中における発光特性を調査した。

(2) アニオン性分子触媒の候補として、Eisenbergらによって報告されている1,2-ベンゼンジチオラートを配位子とするCo錯体を合成した(引用文献)。また、この分子触媒が膜に取り込まれるかどうかを確認し、ベシクルを反応場とする光水素発生反応における触媒機能を評価した。

(3) クマリン6とオロテートを配位子とするアニオン性Ir錯体を合成し、光物性と増感機能の評価を行った。2-フェニルピリジンを主配位子とするアニオン性Ir錯体も比較化合物として合成し、光物性を測定した。

(4) 以上の研究で最適だと判断されたカチオン性Ir錯体とアニオン性分子触媒(または、アニオン性Ir錯体とカチオン性分子触媒)を選定し、それらの塩の合成を試みた。

4. 研究成果

(1) クマリン6とbpy誘導体を配位子とするカチオン性Ir錯体1-5を合成し、吸収スペクトルを測定したところ、何れの錯体も480nm付近に吸光係数100,000 M⁻¹cm⁻¹以上の非常に大きな吸収帯を持つことが分かった。

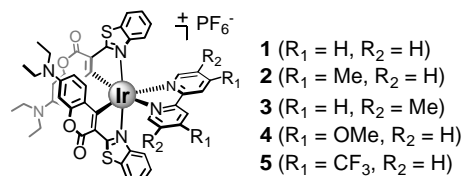


図2 カチオン性Ir錯体1-5の化学構造

また、bpyへ電子供与基を導入することによって、燐光エネルギーと吸収極大波長はほとんど変えずに、燐光寿命のみを選択的に長く

できることが判明した。現在、クマリン6中心の発光性励起状態 (^3LC 状態) のエネルギーは維持され、クマリン6とbpyが関与する非発光性の配位子間電荷移動 ($^3\text{LLCT}$) 状態が電子供与基によって不安定化するという仮説を提案している。なお、クマリン6とは構造が全く異なる2-(2-ピリジル)ベンゾ[*b*]チオフェン(btp)を主配位子とするIr錯体でも、同じような効果を示すことが以前明らかとなっており(引用文献)。この置換基導入はIr錯体の励起状態寿命の選択的制御を可能とする一般性の高い手法といえる。メトキシ基を置換した錯体4では、 CH_2Cl_2 中で21 μs 、 CH_3CN 中で8.4 μs の燐光寿命が得られた。このような長寿命の励起状態は、増感剤として望ましい特長である。実際に、アスコルビン酸イオンを電子供与体、Coグリオキシム錯体 $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}$ を触媒とする均一系光水素発生反応において優れた増感特性を示すことが分かった(図3)。

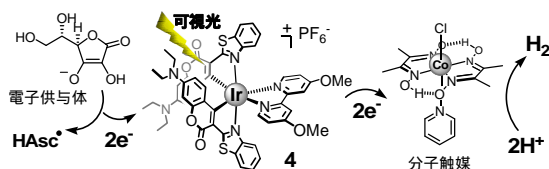


図3 Ir錯体4を増感剤とする光水素発生

次に、メチル基が置換した錯体2がベシクルに取り込まれるかどうかを検討した。条件検討の結果、以下の方法がベシクル調製に適していた。ナスフラスコにIr錯体(0.169 μmol)とDPPC(12 μmol)の混合物の薄膜を作り、1M Tris-HCl緩衝液(pH 7.5)を加えて振とうで薄膜を剥がし、超音波処理でベシクルを形成させた。最後にゲル濾過によって、取り込まれなかった錯体を除きベシクル溶液とした。吸光度から錯体の取り込み濃度は10.5 μM 、仕込み量に対する取り込み率は70%と見積もられ、錯体2がベシクルに充分取り込まれることが確認された。しかし、発光量子収率と発光寿命は CH_2Cl_2 中に比べて大きく減少し、顕著な溶媒効果を受けている可能性が示唆された($\Phi = 26\% \rightarrow 3.6\%$, $\tau = 23 \mu\text{s} \rightarrow 2.90 \mu\text{s}$)。現時点では、錯体は膜表面付近に位置しているものと推測している(図4)。また、bpyに長鎖アルキル基を置換した錯体や対アニオンを Cl^- に変えた錯体でも同様の実験を行った結果、置換基と対アニオンの違いはベシクルへの取り込みや膜中の光化学的挙動に大きな影響を与えないことが分かった。

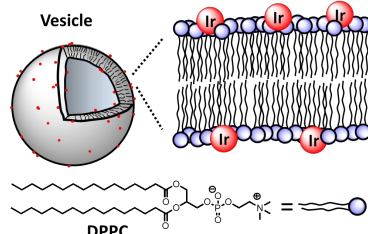


図4 Ir錯体2を含むベシクルの模式図

(2)アニオン性分子触媒の候補として、1,2-ベンゼンジチオラートを配位子とする $\text{NBu}_4[\text{Co}(\text{bdt})_2]$ を文献の方法に従って合成し、ベシクルに取り込まれるかどうか確認した。その結果、ベシクル調製時に用いる緩衝液の種類や超音波照射時間に工夫が必要であったものの、ベシクル膜に導入できることが分かった。また、増感剤として $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dtb})]$ (PF_6) $_2$ 、触媒として $\text{NBu}_4[\text{Co}(\text{bdt})_2]$ を取り込ませたベシクルの溶液にアスコルビン酸を加え、光照射を行ったところ、水素がわずかに発生した。しかし、触媒の安定性に問題が生じた。また、Ir錯体を増感剤とする系では触媒として機能しなかった。それらの結果を総合的に考慮して、このアニオン性Co触媒は今後の展開に適さないと判断した。

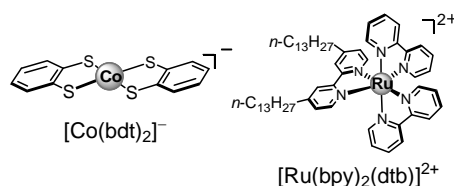


図5 $[\text{Co}(\text{bdt})_2]^-$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dtb})]^{2+}$ の構造

(3)カチオン性分子触媒との組み合わせも想定して、オロテートを補助配位子とするアニオン性Ir錯体を検討した。

まず、発光材料として報告されている2-フェニルピリジンを主配位子とするIr錯体(引用文献)を増感剤の候補として合成し、光物性を評価した。その結果、 CH_3CN 中では強い燐光を示すが、水を混合するとほとんど消光されてしまうことが判明した。原因はまだ明らかになっていないが、水素結合の関与が1つの可能性として考えられる。光水素発生反応では水を溶媒として用いるため、この性質は増感剤として望ましくない。実際に、光水素発生の増感剤として全く機能しないことが確認された。

一方、クマリン6を配位子として新規に合成したアニオン性錯体6からは、前述のカチオン性Ir錯体と同様に、大きな可視光吸収帯と強い燐光が観測された。また興味深いことに、水混合溶媒中でも高い発光量子収率($\Phi = 41\%$)と長い発光寿命($\tau = 13 \mu\text{s}$)が維持された。

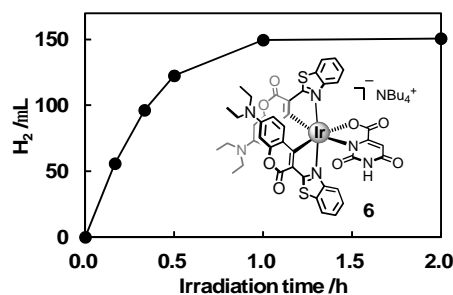


図6 錯体6を増感剤とする反応における H_2 発生量の変化。反応条件: HAscNa (100 mM)/6(21 μM)/ $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}$ (336 μM), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{pH}$ 4.5-酢酸緩衝液(1:1 v/v, 3 mL), $\lambda > 440 \text{ nm}$

さらに、錯体 6 を増感剤、Co(dmgh)₂PyCl を触媒とする光水素発生実験を行ったところ、2 時間で 150 μL の水素が発生した (図 6)。増感剤と触媒の回転数 (TON) として TON_{PS} = 200, TON_{Co} = 12 がそれぞれ得られ、錯体 6 が増感剤として機能することが明らかになった。現時点では、電荷が中性の Co(dmgh)₂PyCl を触媒として用いており、カチオン性分子触媒の適用までには至っていない。しかしながら、一般的に不安定で扱いにくいとされていたアニオン性 Ir 錯体が増感剤として適用できることを初めて実証する学術的に重要な成果である。

(4) これまでの研究から、クマリン 6 を配位子とするカチオン性 Ir 錯体 2 と Co(dmgh)₂PyCl の組み合わせが、目的の系を構築するために適当だと判断された。

しかし、Co(dmgh)₂PyCl は電荷を持たないため、この分子触媒をベースにしたアニオン性錯体を改めて設計する必要性が生じた。そこで、ピリジン配位子にスルホネート基を導入したアニオン性 Co 錯体 8 を新規に設計・合成した。均一系光水素発生反応で触媒性能に問題がないことが確認できたため、対アニオンを PF₆⁻ から Cl⁻ に変更した Ir 錯体 2 とその Co 錯体の塩の合成を試みた。しかしながら、Ir 錯体 2 の水に対する溶解度などの問題から目的とする塩の合成に至らなかった。

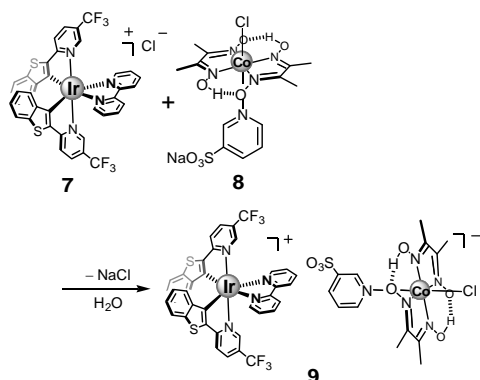


図7 Ir 錯体と Co 錯体で構成される塩の合成

そこで、代替として btp 誘導体を主配位子とする Ir 錯体 7 を用いることにした。錯体 7 も増感剤として機能することが予備的に明らかとなっており (引用文献) 候補として適切ではないかと考えた。様々な合成条件を検討した結果、Ir 錯体と Co 錯体で構成されると考えられるソフトな塩 9 の単離に成功した (図 7)。¹H-NMR スペクトル測定から Ir 錯体と Co 錯体の成分比は 1 : 1 となっていることが示唆され、CDCl₃ 中の Ir 錯体部位の化学シフトは原料の錯体 7 とは異なることも確認された。CHCl₃ 中 (数 μM) における錯体 9 の発光量子収率は、PF₆⁻ を対アニオンとする Ir 錯体に比べて顕著に減少し、発光寿命も短くなった。すなわち、低濃度条件でも Ir 錯体と Co 錯体の間に静電相互作用が働き、Ir

錯体の Co 錯体による酸化的消光が起きている可能性が考えられた。このような Ir 増感剤と分子触媒の塩は過去に報告例がなく、今後も更に興味深い物性が明らかになると期待される。

以上のように、目標とする反応系構築のための十分な条件が整い、後はこの塩をベシクル膜に取り込ませ、その有用性を実証するのみという段階に達した。

引用文献

S. Takizawa, C. Pérez-Bolívar, P. Anzenbacher, Jr., S. Murata, Cationic iridium complexes coordinated with coumarin dyes – Sensitizers for visible-light-driven hydrogen generation, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3975–3979.

W. T. Eckenhoff, R. Eisenberg, Molecular systems for light driven hydrogen production, *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 13004–13021.

W. R. McNamara, Z. Han, P. J. Alperin, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, A cobalt–dithiolene complex for the photocatalytic and electrocatalytic reduction of protons, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15368–15371.

S. Takizawa, K. Shimada, Y. Sato, S. Murata, Controlling the excited state and photosensitizing property of a 2-(2-pyridyl)benzo[*b*]thiophene-based cationic iridium complex through simple chemical modification, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2983–2995.

A. Ionescu, E. I. Szerb, Y. J. Yadav, A. M. Talarico, M. Ghedini, N. Godbert, Orotate containing anionic luminescent iridium(III) complexes and their use in soft salts, *Dalton. Trans.* **2014**, 43, 784–789.

曾 凡洋, 滝沢進也, 村田 滋, ピリジルベンゾチオフェン配位子を有するイリジウム錯体を増感剤とする光水素発生, 2014 光化学討論会 講演予稿集, 3P095

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

S. Takizawa, N. Ikuta, F. Zeng, S. Komaru, S. Sebata, S. Murata, Impact of substituents on excited-state and photosensitizing properties in cationic iridium(III) complexes with ligands of coumarin 6, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 8723–8735.

[学会発表] (計 14 件)

古山 啓, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, 種々の置換基を有するトリスシクロメタレート型イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜中における二酸化炭素光還元反応, 日本化学会第 97 春季年会 2017 年 3 月 17 日,

慶応義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）

瀬端 凌, 滝沢進也, 村田 滋, クマリン6および三座配位子を有するイリジウム錯体の光化学的挙動, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月17日, 慶応義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）

滝沢進也, 生田直也, 村田 滋, クマリン6を配位子とするカチオン性イリジウム錯体のベシクル膜中における光化学的挙動, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月17日, 慶応義塾大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）

Shin-ya Takizawa, Rational design of bis-cyclometalated Ir(III) complexes toward effective photosensitizers, 錯体化学会第66回討論会（Symposium: Inorganic molecular/Supramolecular systems for future photofunctional materials）, 2016年9月10日, 福岡大学七隈キャンパス（福岡県・福岡市）

古山 啓, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ベシクル中のイリジウム錯体を増感剤とする二酸化炭素光還元反応, 錯体化学会第66回討論会, 2016年9月10日, 福岡大学七隈キャンパス（福岡県・福岡市）

生田直也, 曾 凡洋, 滝沢進也, 村田 滋, 2-(2-ピリジル)ベンゾ[*b*]チオフェンを主配位子としたイリジウム錯体における置換基導入による光物性への影響, 光化学討論会, 2016年9月7日, 東京大学駒場キャンパス（東京都・目黒区）

瀬端 凌, 滝沢進也, 村田 滋, クマリン6を配位子とする新規イリジウム錯体の光化学的挙動と増感特性, 光化学討論会, 2016年9月7日, 東京大学駒場キャンパス（東京都・目黒区）

滝沢進也, 生田直也, 村田 滋, イリジウム錯体を増感剤とするベシクル中における二酸化炭素光還元反応, 第40回有機電子移動化学討論会, 2016年6月24日, 新潟大学五十嵐キャンパス（新潟県・新潟市）

生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, アニオン性コバルト錯体を触媒とした光水素発生反応のベシクル系への展開, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月26日, 同志社大学京田辺キャンパス（京都府・京田辺市）

滝沢進也, 加納涼斗, 村田 滋, アニオン性イリジウム錯体を増感剤とする光水素発生, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月25日, 同志社大学京田辺キャンパス（京

都府・京田辺市）

Shin-ya Takizawa, Shigeru Murata, Iridium complexes with Coumarin ligands: Effective sensitizers for visible-light-driven hydrogen generation, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015年12月19日, ハワイ・コンベンションセンター（米国・ホノルル）

滝沢進也, 生田直也, 村田 滋, トリスシクロメタレート型イリジウム錯体を増感剤とするベシクル中における二酸化炭素光還元反応, 光化学討論会, 2015年9月9日, 大阪市立大学杉本キャンパス（大阪府・大阪市）

鴻丸翔平, 滝沢進也, 村田 滋, ベシクルを反応場とするイリジウム錯体を増感剤とした光誘起電子移動反応, 光化学討論会, 2015年9月11日, 大阪市立大学杉本キャンパス（大阪府・大阪市）

加納涼斗, 滝沢進也, 村田 滋, ベンゼンジチオラートを補助配位子とするアニオン性イリジウム錯体の光化学的挙動, 光化学討論会, 2015年9月11日, 大阪市立大学杉本キャンパス（大阪府・大阪市）

〔その他〕
ホームページ等
<http://webpark1866.sakura.ne.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

滝沢 進也 (TAKIZAWA, Shin-ya)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：40571055