

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17876

研究課題名(和文)可視光で駆動する安定な銅錯体レドックス光増感反応

研究課題名(英文)Visible light absorbing Cu complex photosensitizer

研究代表者

竹田 浩之(Takeda, Hiroyuki)

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：70647065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまで用いられることの少なかったCu(I)錯体をレドックス光増感剤として広く利用可能とすることを主目的とし、安定化と、長波長光吸収化による新たなCu(I)錯体レドックス光増感剤を合成した。1,10-フェナントロリン(phen)配位子の2,9位にリン配位子をC4アルキル鎖で連結した四座配位子を用いることにより、Cu(I)錯体の安定化を達成した。また、4,7位への種々の置換基導入によりphenの共役系を拡張することで、吸収波長を最大40 nm長波長シフトさせることができた。これらCu(I)錯体をレドックス光増感剤として用いることで、高効率なCO<sub>2</sub>還元光触媒系を構築することに成功した。

研究成果の概要(英文)：For expanding the availability of Cu(I) complexes as a redox photosensitizer, new stable Cu(I) complexes showing stronger visible-light-absorbing ability were synthesized. Utilization of a tetradentate ligand consisting of a 1,10-phenanthroline (phen) which tethers two phosphines through C4 alkyl chains at 2,9-positions stabilized the Cu(I) complexes. Introducing various substituents on 4,7-positions of phen showed red-shift of ca. 40 nm at maximum from the Cu(I) complex having non-substituted phen due to expansion of  $\pi$ -conjugation system of phen. The utilization of these Cu(I) complexes as a redox photosensitizer, an efficient photocatalytic system for CO<sub>2</sub> reduction could be constructed.

研究分野：金属錯体の光化学、光触媒

キーワード：Cu(I)ジイミン錯体 CO<sub>2</sub>還元光触媒 レドックス光増感剤 可視光吸収

### 1. 研究開始当初の背景

「人工光合成」を構築する上で最も重要な反応要素の一つに CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応が挙げられる。中でも金属錯体は、高効率な光触媒系の構築に重要な役割を果たしてきた<sup>1</sup>。これは、金属中心を介した反応基質との反応性のみならず、光機能性、および酸化還元特性といった金属錯体の機能性を配位子選択による分子設計により制御が可能であることに由来する。しかしながら、これまで知られてきた金属錯体光触媒系では、Re 錯体、もしくは Ru 錯体、Ir 錯体といったいわゆる貴金属・希少金属を用いたものがほとんどであった。したがって将来、こうしたレアメタル種に代わる分子触媒系に代替することが望まれる。

一般に、地殻中豊富に存在する金属(アバダントメタル)はそのほとんどが第一遷移金属元素である。しかしながら、これらの金属錯体は溶液中での安定度が小さく、かつ配位子脱離を促進する最低励起状態を形成しやすいため非発光性であり、望みの光機能性を発現しない場合がほとんどである。

これに対し Cu(I)フェナントロリン錯体は、室温溶液中において強い発光性を示すため、その光機能性のみならず、光反応への利用に注目が集まっている<sup>2</sup>。しかし、アセトニトリルといったごく一般的な極性溶媒中でも容易に配位子交換を進行してしまうため、その発光性は著しく低下してしまう。すなわち、Cu(I)フェナントロリン錯体の励起状態を用いた光反応の制御は困難な場合が多かった。

こうした理由から、光触媒反応系において Cu(I)フェナントロリン錯体をレドックス光増感剤、すなわち光誘起電子移動を有利に駆動する増感剤として利用できる範囲は限られていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまで用いられることが少なかった Cu(I)フェナントロリン錯体を、光触媒反応系におけるレドックス光増感剤として広く利用可能とすることを主目的とし、以下の3点を達成目標とした。

(1) Cu(I)フェナントロリン錯体の安定化：レドックス光増感剤として動作させる場合、光照射により生成する励起状態のみならず、これが還元剤との反応により生成する一電子還元状態もが安定に存在しなくてはならない。

(2) Cu(I)フェナントロリン錯体の可視光吸収化：レドックス光増感剤として広く利用されるためには、太陽光に多く含まれる可視光を有効利用することが必須である。

(3) CO<sub>2</sub>還元光触媒反応：CO<sub>2</sub>還元触媒として作用する金属錯体と混合することにより、アバダントメタルのみを金属種として利用した高効率な可視光駆動光触媒反応系を構築する。

### 3. 研究の方法

本研究では Cu(I)フェナントロリン錯体として、2,9-ジメチルフェナントロリン(dmp)を1つと、リン配位子2つを有する”ヘテロレプティック型”の Cu(I)錯体を用いた(図1)。これは、dmpを2つ有する”ホモレプティック型”の Cu(I)錯体に比べ、光励起状態の寿命が長く、かつ励起状態における酸化力が強いため、還元剤共存下での光励起により一電子還元状態を生成しやすいからである。この構造を有する Cu(I)錯体をターゲットとし、以下の項目を検討した。

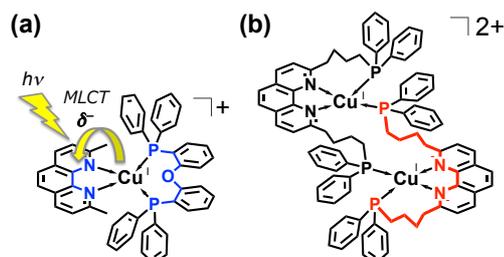


図1. ヘテロレプティック型 Cu(I)フェナントロリン錯体の構造とその最低励起状態. (a) モデル錯体, (b) 四座配位子により安定化された Cu(I)錯体.

(1) ヘテロレプティック型 Cu(I)錯体の安定化：本研究の予備的知見として、dmp 配位子の2,9位のメチル基を伸長させ、残りの2つのリン配位子とを C4 アルキル鎖で連結した4座配位子を用いることで、光機能性を維持した Cu(I)フェナントロリン錯体の安定化が達成されることをすでに見出している<sup>3</sup>。これは、モデルとなる Cu(I)フェナントロリン錯体(図1a)に比べ、極性溶媒中での配位子交換を進行しにくい。

(2) 一電子還元状態安定性の評価：レドックス光増感反応の重要な中間体である一電子還元種生成の定量的評価を行った。フロー電解法<sup>4</sup>を用い、電気化学的に還元した Cu(I)フェナントロリン錯体溶液を、空気に晒すことなく紫外可視スペクトル測定装置に導入することで、電解により生成した Cu(I)錯体一電子還元種のスペクトル形状・生成量を観測した。還元剤共存下における光反応中における溶液のスペクトル変化や、レーザー分光との組み合わせにより、Cu(I)錯体光励起状態と還元剤との反応による一電子還元種生成を定量的に評価できるようになった。

(3) Cu(I)錯体の可視光吸収化： $\pi$ 共役系を拡張させた dmp を合成し、これを配位子として有する Cu(I)錯体を合成した。Cu(I)フェナントロリン錯体の最低励起状態は一般に、Cu(I)からフェナントロリン配位子への電荷移動遷移に伴う励起状態(MLCT)であるため、この吸収帯が最も長波長側に現れる。従って、フェナントロリン配位子の $\pi$ \*軌道を、フェナントロリン配位子の $\pi$ 共役系を拡張することで低エネルギー化し、これを達成することが可能である。

#### 4. 研究成果

(1) 四座配位子により安定化された Cu(I)錯体のフロー電解の結果、4,7位にフェニル(ph)基を導入した Cu(I)錯体が安定な一電子還元種を形成することがわかった。図2に、フロー電解により得られた Cu(I)錯体還元種の紫外可視吸収スペクトルを示す。

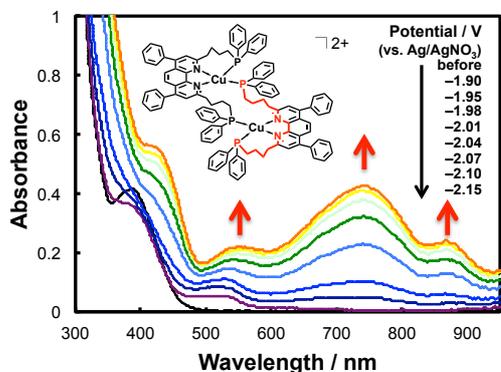


図2. 四座配位子により安定化された Cu(I)錯体のフロー電解による紫外可視吸収スペクトル変化。

この Cu(I)錯体の一電子目の還元に対応する電位( $E_{1/2} = -1.95$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>)近傍での電解により、還元前には 400 nm 付近に MLCT 吸収帯が観測されるのみであったスペクトル形状が、550 nm、および 740 nm、865 nm に極大を有するスペクトルに変化した。これは、還元電子が主にフェナントロリン  $\pi^*$  軌道に局在化した、フェナントロリンアニオンラジカルによる吸収帯と考えられる。-2.1 V 付近の還元により Cu(I)錯体各ユニットは定量的に還元された。この時の吸光度から、Cu(I)錯体一電子還元種のモル吸光係数を決定することができた。さらにこの値を用い、還元剤共存下における過渡吸収スペクトルを解析することにより、光触媒条件における Cu(I)錯体一電子還元種の生成効率を決定することができた。

(2) 4,7-ジクロロ-dmp を原料とし、芳香族ボロン酸との鈴木・宮浦カップリングにより 4,7位へ置換基 R を導入した。これにより、 $\pi$ 共役系を拡張したフェナントロリンを種々合成し、これを配位子としたモデル Cu(I)錯体を得た。ジクロロメタン溶液の可視紫外吸収スペクトルを測定した結果、電子求引性の 4-CF<sub>3</sub>ph 基や、4-NCph-、4-NO<sub>2</sub>ph 基を R とした場合に、Cu(I)錯体の MLCT 吸収帯が、無置換のものに比べ約 10-20 nm 長波長シフトした。これに対し、biphenyl (Bp)基の導入では MLCT 吸収帯のモル吸光係数が倍増した。さらに、ヘテロ原子を有する 5員環を導入した場合、2-thienyl 基、2-benzothienyl 基、2-benzofuryl 基の順で大きい長波長シフトとモル吸光係数の増大が観測された。可視部の光吸収能が最も大きく改善した 2-benzofuryl の場合、無置換のものに比べ 40 nm の長波長シフトを示し、その吸収極大は約 420 nm に

達した。得られた紫外可視吸収スペクトルは、一般的なレドックス光増感剤として知られる Ru(II)錯体に迫るものとなった(図3)。

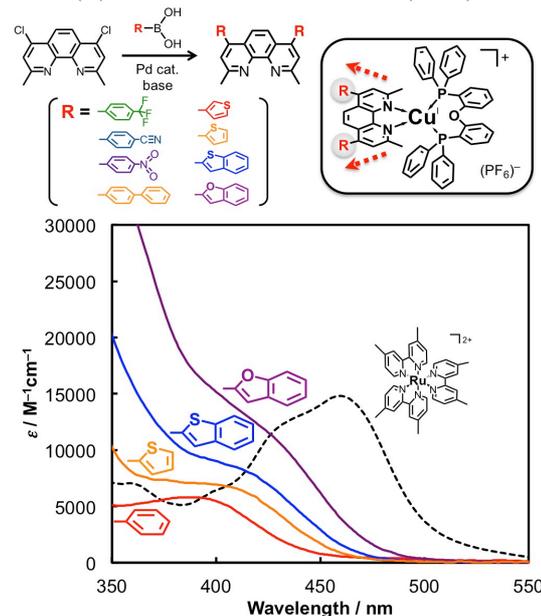


図3. 鈴木・宮浦カップリングによる種々のフェナントロリン配位子合成と、これを用いたモデル Cu(I)錯体の紫外可視吸収スペクトル、および Ru(II)錯体との比較。

(3) これら R 置換 dmp 配位子のうち、R = 4-CF<sub>3</sub>ph-、および Bp-のものをレドックス光増感剤として CO<sub>2</sub>還元光触媒反応を行った(図4)。光触媒反応に際し、これら R 置換 dmp 配位子の四座配位子化を行った。また、CO<sub>2</sub>還元触媒には、Fe<sup>II</sup>(dmp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>を用いた<sup>3</sup>。

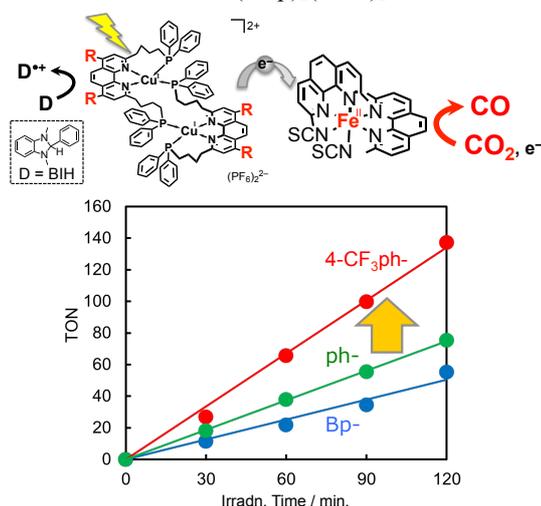


図4. 四座配位子により安定化された Cu(I)錯体 (R = 4-CF<sub>3</sub>ph-, Bp-, および ph-)をレドックス光増感剤として用いた CO<sub>2</sub>還元光触媒反応の、CO 生成ターンオーバー数(TON)の経時変化。

アセトニトリル-トリエタノールアミン (5:1 v/v)混合溶媒にこれらの錯体を溶解させ、CO<sub>2</sub>ガスを通気したのち容器を密封した。この溶液を室温に保ったまま 436 nm の単色光

を照射し、光照射後の気相成分をガスクロマトグラフィーで分析した。この結果、COの生成が確認された。その効率は、4-CF<sub>3</sub>ph-基を有するCu(I)錯体を用いた場合に最も高く、既存のph-基のもの<sup>3</sup>の約2倍の効率でCO<sub>2</sub>還元光触媒反応を進行することがわかった。こうした光触媒能の増加は、可視光吸収能の増加量を大きく超えることから、Cu(I)錯体のレドックス光増感サイクルの利用効率もが大きく改善されたと考えられる。この際のCO生成の量子収率は14%となり、これまで報告されているCu錯体光増感剤・Fe錯体触媒を組み合わせた光触媒反応系の中でも最高の効率となった<sup>5</sup>。

<引用文献>

1. Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using metal complexes", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2015**, *25*, 106-137.
2. Beller, M. *et al.*, "Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 419-923.
3. Takeda, H.; Ishitani, O. *et al.*, "Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Cu(I) Photosensitizers with a Fe(II) Catalyst" *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4354-4357.
4. Ishitani, O.; Koike, K.; Nozaki, K. *et al.*, "Photocatalytic Behavior of a New CO<sub>2</sub> Reduction Catalyst, Re(CO)<sub>2</sub>(bpy)-{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub><sup>+</sup>" *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4712-4717.
5. Beller, M. *et al.*, "Earth-abundant photocatalytic systems for the visible-light-driven reduction of CO<sub>2</sub> to CO" *Green Chem.* **2017**, *19*, 2356-2360.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 熊谷等、坂本淑幸、竹田浩之、松永真一、大場正昭、稲垣伸二、"An Effective Synthetic Process for Pt-ZnO Composite and PtZn Alloy Using Spherical Coordination Polymer Particles as Precursors", *Chemistry Letters* 誌、査読有、Vol. 46、No. 8、2017、pp. 1112-1115
- ② 竹田浩之、Claudio Cometto、石谷治、Marc Robert、"Electrons, Photons, Protons and Earth Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO<sub>2</sub> Reduction", *ACS Catalysis* 誌、査読有、Vol. 7、No. 1、2017、pp. 70-88
- ③ 竹田浩之、大橋雅卓、後藤康友、大砂哲、谷孝夫、稲垣伸二、"A Versatile Solid Photosensitizer: Periodic Mesoporous

Organosilicas with Ruthenium Tris(bipyridine) Complexes Embedded in the Pore Walls", *Advanced Functional Materials* 誌、査読有、Vol. 26、No. 28、2016、pp. 5068-5077

[学会発表] (計36件)

1. 竹田浩之、石谷治、元素戦略を指向した金属錯体によるCO<sub>2</sub>還元光触媒反応、日本化学会第98春季年会(2018)(招待講演)、2018年3月(西船橋)
2. 入交美奈、竹田浩之、小池和英、野澤俊介、足立伸一、石谷治、Fe(II)イオン、芳香族ジイミン、Cu(I)錯体光増感剤を用いたCO<sub>2</sub>還元光触媒反応とその機構、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月(西船橋)
3. David Fabry、小泉博基、山崎康臣、竹田浩之、玉置悠祐、石谷治、Structural and Mechanistic Studies on Supramolecular Mn(I) Complexes for Selective Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月(西船橋)
4. 門馬由、竹田浩之、小池和英、石谷治、Cu(I)錯体レドックス光増感剤の光機能化によるCO<sub>2</sub>還元光触媒反応の高効率化、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月(西船橋)
5. 橋本祥、安田佳史、浅野素子、竹田浩之、石谷治、ヘテロレプティックなCu(I)錯体のリン光速度定数と緩和機構：二核錯体と単核錯体の比較、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月(西船橋)
6. 竹田浩之、石谷治、長鎖アルキルホスフィンを有する四座配位子で架橋されたCu(I)多核錯体膜の発光性、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月(西船橋)
7. 小泉博基、David Fabry、竹田浩之、石谷治、Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Mn(I) Complexes with a Carbonic Acid Ester Ligand as a Catalyst and Its Mechanism、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月(西船橋)
8. 浅野素子、安田佳史、西川道弘、坪村太郎、竹田浩之、石谷治、Cu(I)錯体の光誘起電荷移動励起状態の電子・スピン構造と反応制御、光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光-物質変換系の創製 第1回公開シンポジウム、2018年1月(東京)
9. 竹田浩之、加美山紘子、入交美奈、小池和英、石谷治、Cu錯体光増感剤とMn錯体触媒を用いたCO<sub>2</sub>還元光触媒反応、2017年光化学討論会、2017年9月(仙台)
10. 門馬由、竹田浩之、石谷治、光機能強化したCu(I)錯体レドックス光増感剤によるCO<sub>2</sub>還元光触媒反応、2017年光化学討論会、2017年9月(仙台)
11. 門馬由、竹田浩之、石谷治、光機能強化したCu(I)錯体レドックス光増感剤によるCO<sub>2</sub>還元光触媒反応、2017年光化学討論

- 会、2017年9月(仙台)
12. 竹田浩之、石谷治、長鎖アルキルホスフィンを有する四座配位子で架橋された Cu(I)多核錯体による発光性フィルム形成、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月(札幌)
  13. 入交美奈、竹田浩之、小池和英、野澤俊介、足立伸一、石谷治、芳香族ジイミンと Fe(II)イオンを触媒、Cu(I)錯体を光増感剤とした CO<sub>2</sub>還元反応、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月(札幌)
  14. 小泉博基、竹田浩之、石谷治、Photocatalytic Reactions Using Mn(I)-Complex Catalysts with Function of CO<sub>2</sub> Capture for Reduction of Low Concentration of CO<sub>2</sub>、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月(札幌)
  15. 竹田浩之、加美山絃子、入交美奈、小池和英、石谷治、Cu 錯体光増感剤と Mn 錯体触媒を用いた高効率 CO<sub>2</sub>還元光触媒反応と生成物選択性の制御、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月(札幌)
  16. 竹田浩之、加美山絃子、入交美奈、小池和英、石谷治、Cu 錯体光増感剤と Mn 錯体触媒を用いた高効率 CO<sub>2</sub>還元光触媒反応と生成物選択性の制御、第 29 回配位化合物の光化学討論会、2017 年 8 月(宮崎)
  17. 門馬由、竹田浩之、石谷治、Cu(I)錯体レドックス光増感剤への置換基導入による光機能強化および CO<sub>2</sub>還元光触媒反応への適用、第 29 回配位化合物の光化学討論会、2017 年 8 月(宮崎)
  18. 入交美奈、竹田浩之、小池和英、野澤俊介、足立伸一、石谷治、Cu(I)錯体光増感剤、Fe(II)イオンと種々の芳香族ジイミンを触媒とした CO<sub>2</sub>還元光触媒反応、第 29 回配位化合物の光化学討論会、2017 年 8 月(宮崎)
  19. 三箇将士、岩村宗高、野崎浩一、門馬由、竹田浩之、石谷治、ジフェニルホスフィンとジフェニルフェナントロリンを有する四座配位ヘテロレプティック型銅(I)錯体の超高速蛍光分光、第 29 回配位化合物の光化学討論会、2017 年 8 月(宮崎)
  20. 竹田浩之、小泉博基、加美山絃子、鈴木裕、門馬由、水谷年秀、石谷治、Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction using Cu, Fe, and Mn Complexes、22nd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (22nd ISPPCC)(国際学会)、2017 年 7 月(Oxford, UK)
  21. 三箇将士、岩村宗高、野崎浩一、門馬由、竹田浩之、石谷治、Ultrafast Dynamics of Photoexcited Heteroleptic Cu(I) Complexes with Diimine and Phosphine Ligands、22nd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (22nd ISPPCC)(国際学会)、2017 年 7 月(Oxford, UK)
  22. 門馬由、竹田浩之、石谷治、Cu(I)レドックス光増感剤の機能強化、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  23. 竹田浩之、石谷治、長鎖アルキルホスフィンを有する四座配位子で架橋された発光性 Cu(I)多核錯体の構造、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  24. 入交美奈、竹田浩之、水谷年秀、石谷治、Cu(I)錯体光増感剤、Fe(II)イオンと種々の芳香族ジイミンを用いた光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  25. 加美山絃子、竹田浩之、石谷治、Mn(I)錯体触媒と、Cu(I)錯体光増感剤を用いた高効率 CO<sub>2</sub>還元光触媒反応、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  26. 三箇将士、岩村宗高、野崎浩一、門馬由、竹田浩之、石谷治、ジイミンおよびホスフィン配位子を有するヘテロレプティック銅(I)錯体の超高速蛍光分光、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  27. 鈴木裕、竹田浩之、石谷治、Mn(I)錯体触媒と Os(II)錯体光増感剤を用いた高耐久性光触媒 CO<sub>2</sub>還元反応系の構築、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  28. 小泉博基、竹田浩之、石谷治、Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction using Mn(I) Complexes with a Function of CO<sub>2</sub> Capture as a Catalyst、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2017 年 3 月(日吉)
  29. 竹田浩之、小泉博基、加美山絃子、鈴木裕、入交美奈、門馬由、水谷年秀、石谷治、Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using abundant-metal complexes、Artificial Photosynthesis, Faraday Discussion(国際学会)、2017 年 2 月(京都)
  30. 加美山絃子、竹田浩之、石谷治、Mn(I)錯体を触媒、Cu(I)錯体を光増感剤とした二酸化炭素還元光触媒反応、錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月(福岡)
  31. 入交美奈、竹田浩之、石谷治、Fe(II)ジイミン錯体を触媒とした CO<sub>2</sub>還元光触媒反応、錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月(福岡)
  32. 小泉博基、千葉広之、竹田浩之、石谷治、*fac*-[Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(L)]<sup>+</sup>を触媒として用いた低濃度 CO<sub>2</sub>の光還元反応、錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月(福岡)
  33. 竹田浩之、石谷治、Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Cu(I) Complex Photosensitizers with a Fe(II) Complex Catalyst、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月(東京)
  34. 鈴木裕、竹田浩之、石谷治、Mn(I)錯体触媒と Os(II)錯体光増感剤による二酸化炭素還元光触媒反応、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月(東京)
  35. 加美山絃子、竹田浩之、石谷治、Cu(I)錯体光増感剤と Mn(I)錯体触媒を用いた高効率 CO<sub>2</sub>還元光触媒反応、第 28 回配位化合物

- 物の光化学討論会、2016年8月(京都)
36. 竹田浩之、石谷治、長鎖アルキルホスフィンを導入した四座配位子を有するCu錯体の合成と発光特性、第28回配位化合物の光化学討論会、2016年8月(京都)

[図書] (計1件)

- ① 玉置悠祐、竹田浩之、石谷治、“Molecular Technologies for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction”、山本尚、加藤隆史編“Molecular Technology: Vol. 1 Energy Innovation (第9章)”、Wiley (印刷中)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ishitani/takeda.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹田 浩之 (TAKEDA, Hiroyuki)  
東京工業大学・理学院・特任助教  
研究者番号：70647065