

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月25日現在

機関番号：32629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14526

研究課題名(和文) 長波長可視光照射下で高効率に光増感反応を駆動する多核錯体の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Novel Multinuclear Complexes for Red-Light-Driven Photosensitizing Reactions with High Efficiency

研究代表者

山崎 康臣 (Yasuomi, Yamazaki)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：90784075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エネルギーの小さい長波長の可視光照射下においても高効率な光増感反応の達成を目指し、長波長光を吸収できる光増感剤と、獲得した電子を他の分子へと効率よく供与できるリング状Re(I)多核錯体を連結させた新規の多核錯体の創製を行った。新規脱カルボニル反応を開発し、Ruジイミン錯体とリング錯体が連結したRu-リング多核錯体を合成した。得られた四核錯体を光増感剤として、600nmの光を用いたCO<sub>2</sub>還元光触媒反応を行うと選択的にCOが生成し、反応量子収率は25%に達した。この値はRu錯体を光増感剤とした場合の2.6倍であり、リング部位を連結すると光増感能が大幅に上昇することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において創製した新規多核錯体は、エネルギーの小さな長波長光照射下でも従来の系を大きく上回る光増感能を示した。そのため当該研究分野において課題であった、太陽光が多く含む長波長光の利用と高い反応効率の両方を同時に達成することができた。一時的な電子プールを光増感剤の近傍に配置するという分子設計は非常にシンプルであり、様々な他の光増感錯体に対しても適用可能で高い波及効果が期待できる。また、時間分解分光法により、光増感能を増進させるための要素も明らかになり、レドックス光増感反応を用いた光化学反応全般に適用できる汎用性の高い知見を得ることができたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, a novel tetranuclear complex (Ru-Ring) consisting of both a ring-shaped multinuclear Re(I) unit and a Ru(II) diimine complex unit was successfully synthesized. This complex functioned as an efficient photosensitizer for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction even under long wavelength irradiation (600 nm), which can excite only the Ru unit. The quantum yield of the reaction (25%) was 2.6 times higher than that with the corresponding Ru(II) mononuclear complex. These results clearly indicate that attaching the Re(I)-Ring moiety improved the reaction efficiency. Transient absorption spectra revealed that Ru-Ring can efficiently accumulate one electron reduced species after reductive quenching process compared to the Ru mononuclear complex.

研究分野：光触媒化学

キーワード：光増感反応 二酸化炭素還元 光触媒反応 多核錯体 電子移動

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

人類の活発な産業活動によって化石資源が大量に消費され、エネルギー源や化学工業における炭素源の将来的な枯渇が懸念されている。そのため、再生可能エネルギーの筆頭である太陽光エネルギーを用いてCO<sub>2</sub>を還元し、高エネルギー物質へと再度変換する試みが近年精力的に行われている。太陽光から供給される光子の大半は可視領域に存在するため、太陽光を用いた光化学反応を想定する場合、可視光の利用が必須である。これまで申請者らは、複数の遷移金属錯体を用いたCO<sub>2</sub>還元光触媒系の構築に取り組み、可視光照射下において高い反応効率(内部量子収率)を達成してきた。特にリング状Re(I)多核錯体を光増感剤として用いた光触媒系ではCO<sub>2</sub>還元反応の量子収率が82%(最大100%)に達し、照射した光子の大部分を反応に結び付けることに成功している(Ishitani et al. J. Am. Chem. Soc. 2013)。

上記の光触媒系は、右図のようなプロセスを経て進行する。光増感剤が照射光によって励起される、系中に加えた還元剤によって還元的消光を受け光増感剤が一電子還元種となる、光増感剤から触媒錯体への分子間電子移動により触媒錯体が一電子還元種となる、もう一電子を別の光増感剤の一電子還元種から受け取りCO<sub>2</sub>をCOへと還元する。リング状Re(I)多核錯体を用いた反応系では内部量子収率が82%もあるということは、この素過程のどれもがほぼ定量的に進行していることを意味する。

リング状Re(I)多核錯体は非常に高い内部量子収率を示す一方、吸収できる可視領域が大きく制限されているという問題が存在する(<500 nm)。光増感剤としてよく用いられてきたRu(II)トリシジミン錯体やその誘導体で代えることで、吸収できる可視領域を拡大することはできる(~680 nm)。しかし、その反応の内部量子収率はリング状Re(I)多核錯体と比べて低く、10~40%程度にとどまる。適切な電子供与剤を選択すれば、Ru錯体を用いた際も、及び、までの過程は、ほぼ定量的に進行することがこれまでの研究からわかっている。したがってRu錯体は以降、までの素過程の効率が低いと考えられる。もし、リング状Re(I)多核錯体とRu錯体を連結し、Ru錯体の還元的消光過程で獲得した電子をリング状Re(I)多核錯体へと移すことができれば、以降の過程をも定量的に進行させることができると期待される。この場合、最大700 nm程度までの長波長の光を用いても高い内部量子収率を示す可能性がある。

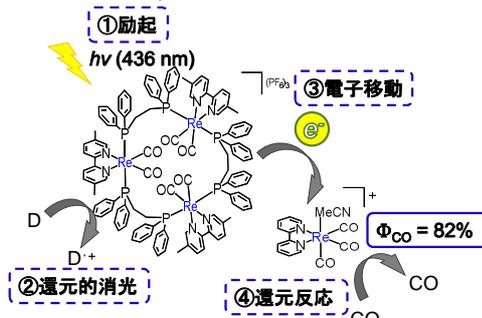


図1. 光触媒系における素過程

### 2. 研究の目的

本研究では、Ru錯体などの長波長の光を吸収できる光増感剤と、獲得した電子を触媒分子へと効率よく供与できるリング状Re(I)多核錯体を連結した新規多核錯体を創製し、エネルギーの小さい長波長の光照射下でも効率よく光触媒反応を駆動できる光増感剤の開発を目的とする。また、得られた多核錯体を光増感剤とした光触媒反応を実施してその光増感能を評価するとともに、光増感能向上の理由を時間分解分光測定を用いて明らかにし、レドックス光増感剤を用いた光化学反応一般に広く適用できる「良い光増感剤」となりうる条件に関する知見の獲得を目指す。

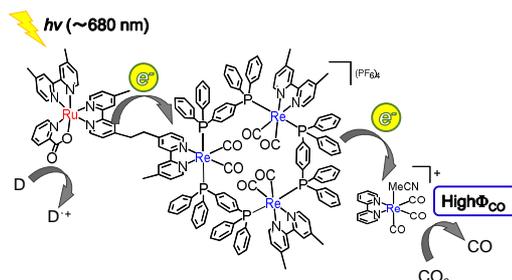


図2. 本研究が目指す光触媒系

### 3. 研究の方法

本研究の研究項目を以下の3つに分けて述べる。

#### (1)長波長を吸収できる光増感錯体とリング錯体の連結手法の確立

これまでリング状Re(I)多核錯体は、まず対応する直鎖状の多核錯体を合成し、その両端のカルボニル配位子を光配位子交換反応で脱離させた後に架橋配位子によって環化することで合成されてきた。しかし、この合成スキームを用いた場合、長波長の光を吸収できる光増感錯体とリング錯体を連結することは困難である。その主な原因は、Re錯体が光を吸収しても連結している光増感錯体へと速やかに分子内エネルギー移動が生じてしまい、Re錯体上での光配位子交換反応が大幅に抑制されてしまうことにある。そのため、光配位子交換反応に代わる新しい汎用性の高い脱カルボニル反応を開発し、光増感錯体とリング錯体を連結する合成ルートを確立した。

#### (2)光増感錯体とリング錯体を連結した多核錯体の光触媒特性評価

(1)の検証で得られた、光増感錯体-リング連結錯体の光増感能を評価する。この錯体を光増感剤として利用し、CO<sub>2</sub>還元触媒と犠牲還元剤存在下、長波長光を照射下することで光触媒反応を行い、その反応効率を測定する。この際、リング錯体と連結していない光増感錯体のみを

光増感剤とした場合、および連結せずにリング錯体と光増感錯体を混在させた場合の光触媒反応の効率と比較し、光増感錯体とリング錯体を共有結合を介して連結することで光増感能がどの程度向上するかを明らかにした。

### (3) 時間分解分光法を用いた光増感反応素過程の追跡

光増感部にリング錯体を連結することで、光増感反応の効率が変化するという事は、光増感部からリング錯体部に対して分子内電子移動をすることで光増感反応が促進されているのではないかと推察される。そこで、時間分解分光測定を用いてそれぞれの素過程がどのような速度・効率で起きているかを確認した。電気化学的に観測した光増感部の還元種、リング錯体部の還元種、および触媒錯体の還元種のスペクトルをもとに過渡吸収スペクトルを解析することで、多核錯体内での電子分布の時間変化を観測する。この時、光増感錯体単独の場合とリング錯体部を有する多核錯体を比較し、リング錯体部を連結することで根本的にどの過程が改善されているのかを明らかにした。

## 4. 研究成果

本研究では、まず長波長光を吸収できる光増感錯体とリング状 Re(I) 多核錯体を連結させた新規の多核錯体の合成ルートの確立を目指した。長波長光を吸収できる典型的な光増感錯体として Ru ジイミン錯体を取り上げ、Ru 錯体とリング錯体を連結した Ru-リング 4 核錯体の合成に挑戦した。既存の無機・有機合成を駆使することで、目的とする錯体の前駆体である、Re 三核錯体と Ru 錯体を連結した Ru-Re 四核錯体を合成に成功した。しかし、上述のように、既報の光配位子交換反応では、Re 錯体部から Ru 錯体部への速やかなエネルギー移動により直鎖状 Re 錯体部の両末端のカルボニル配位子を脱離させることができなかった。そこで、脱カルボニル試薬を検討したところ、トリメチルアミンオキsidを用いた場合、トリカルボニル Re 錯体において定量的かつ高選択的に脱カルボニル反応が進行することが分かった。この新規脱カルボニル反応を Ru-Re 四核錯体に適用したところ、直鎖上 Re 錯体部において両末端カルボニル配位子のみが選択的に脱離した。後続の環化反応を行うことで目的とする Ru-リング錯体の合成・単離に成功した。この新規脱カルボニル反応は汎用性が高く、従来法では合成が困難であった光捕集機能を有する様々なリング錯体の合成にも成功した。

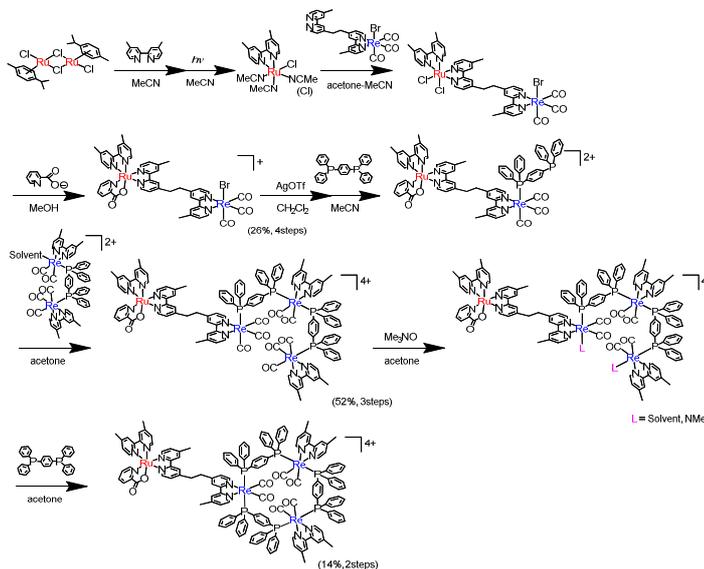


図3 .Ru-リング四核錯体の合成スキーム

得られた Ru-リング四核錯体は吸収特性を測定したところ、680 nm までの広い可視領域にわたって強い吸収能を有していることが明らかになった。この Ru-リング四核錯体の吸収スペクトルは、Ru 錯体およびリング錯体の吸収スペクトルを足し合わせたスペクトルと良好一致を示した。この結果は、リング錯体を連結しても Ru 錯体部に対する電子的な影響は少なく、Ru 錯体部自体の光物性は連結前とほとんど同じであることを示唆している。そのため、Ru 錯体とリング錯体部の物理的な距離以外の要素は、連結の有無では変化がないことが期待される。Ru-リング四核錯体を光増感剤とし、CO<sub>2</sub> 還元触媒 (Re 錯体)・犠牲還元剤 (ベンゾイミダゾール誘導体) 存在下、600nm の橙色光を照射したところ、触媒的に CO<sub>2</sub> 還元反応が進行し、高選択的な CO の生成が確認された (図4)。この CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応の反応量子収率 ( $\Phi_{CO}$ ) を見積もったところ 25% に達した。600 nm の橙色光照射下においても、選択的に CO<sub>2</sub> 還元反応が進行しただけでなく、類似の反応条件におけるこれまでの光触媒系の量子収率を 2

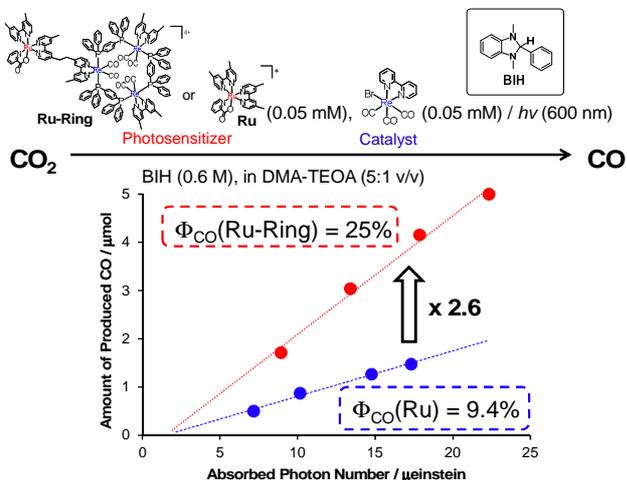


図4 . Ru-リング四核錯体を用いた光触媒反応

倍以上上回ることに成功した。一方、Ru 錯体とリング錯体を連結せずに単に混合した場合、及び Ru 単核錯体のみを光増感剤として用いた場合、量子収率はそれぞれ 15%、9%であった。すなわち、リング錯体を混合することで光増感率は 1.7 倍、共有結合を介して連結することで 2.6 倍上昇することが明らかになった。これらの結果は、リング状 Re 多核錯体の高い電子中継能により、単にリング錯体を混合するだけでも反応効率が向上させられることを示すと同時に、共有結合を介して連結して光増感錯体の近傍にリング部位を配置することでその電子中継能はより顕著に発揮されることを明確に示していると考えられる。

リング錯体部を連結することで光増感反応の素過程のうちどの過程が変化したかを詳細に検討するために、時間分解分光測定を行った。Ru-リング四核錯体及び犠牲還元剤を光触媒反応時と同じ溶液に溶解させ、アルゴン雰囲気下 532 nm のパルス光を照射して時間分解紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、Ru 錯体部の励起及び、還元剤からの電子注入(図 1 中、の過程)による四核錯体の還元種の生成が確認された。励起後数十ナノ秒以内に還元的消光過程に由来する急速な還元生成が観測された。その後、ベンゾイミダゾール誘導体の酸化体の分解過程で生じる更なる酸化反応に伴う緩やかな還元種の生成が観測された(図 5)。この 2 段階の逐次的な還元種の増加そのものは、既報の系と非常に良い一致を示した。非常に興味深いことにリング部位の還元種に由来するピークは測定の初期から顕著に観測された。そのため、Ru 錯体部が光化学的に獲得した電子は、ナノ秒オーダーの非常に短い時間スケール内にリング部位へと移動していることが分かった。さらに、Ru 単核錯体と比較した場合、励起直後の還元種の生成効率が大きく異なることが分かった。532 nm における吸光度、及び励起後の電子注入過程がリング部位の有無に影響されないとすれば、この励起直後における還元種生成の効率の違いは、溶媒ケージ内での逆電子移動反応の効率に起因していると考えられる。光増感錯体励起後に生じる還元的消光過程は、溶媒に取り囲まれた環境下、すなわち「溶媒ケージ」内で生じることが知られている。溶媒ケージ内で還元的消光が生じると光増感錯体の還元種と還元剤の酸化種が同時に近傍に形成される。この場合、溶媒ケージから両者が脱出する前に光増感錯体の還元種から還元剤の酸化種を還元してしまう「逆電子移動(電荷再結合過程)」が生じ得る(図 6)。この逆電子移動は、光増感錯体と還元剤の両方が基底状態に戻ってしまうため、吸収した光子を浪費するプロセスとみなすことができる。そのため、この逆電子移動が顕著に生じる場合には、獲得した電子を触媒に供与する効率が大きく低下してしまうことが予想される。図 5 の結果は、高速な分子内電子移動を用いてリング部位へと素早く電子を移すことができれば溶媒ケージからの脱出効率が大幅に向上することを示していると考えられる。リング部位へと電子が移動すれば、Ru 錯体部近傍で生成した還元剤の酸化種との物理的な距離を増大させるだけでなく、Ru 錯体部が元々有していた正電荷が回復して還元剤の酸化種との静電的な反発を生じることで、溶媒ケージ脱出効率が大幅に向上したと考えられる。これらの結果から、光増感剤としての性能を向上させるためには、光増感部位が獲得した電子を別の場所に素早く移動させることで溶媒ケージからの脱出効率を向上させること、さらにその電子の移動先は CO<sub>2</sub> 還元触媒へとスムーズに電子を中継できることが重要な要素であることが明らかになった。

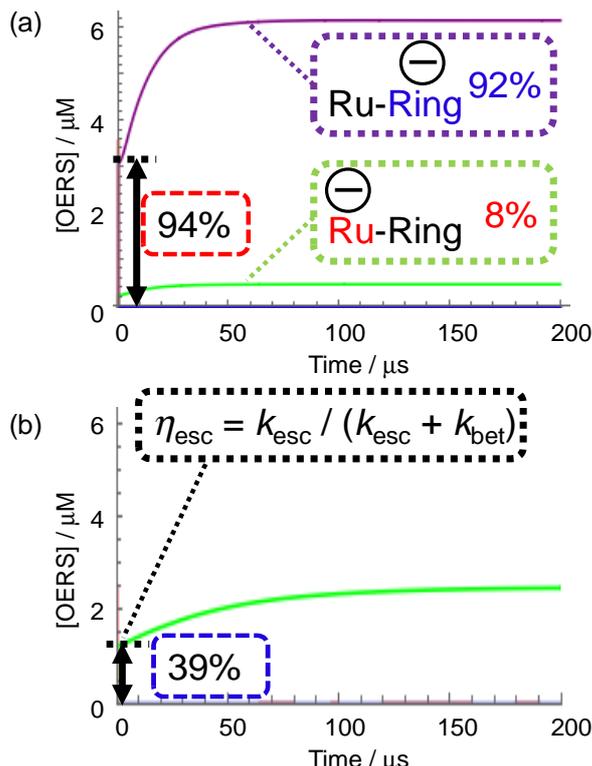


図 5 . (a)Ru-リング四核錯体と還元剤存在下、光を照射した際の還元種(OERS)濃度の時間変化。(b)は Ru 錯体のみの場合を示している。

この励起直後における還元種生成の効率の違いは、溶媒ケージ内での逆電子移動反応の効率に起因していると考えられる。光増感錯体励起後に生じる還元的消光過程は、溶媒に取り囲まれた環境下、すなわち「溶媒ケージ」内で生じることが知られている。溶媒ケージ内で還元的消光が生じると光増感錯体の還元種と還元剤の酸化種が同時に近傍に形成される。この場合、溶媒ケージから両者が脱出する前に光増感錯体の還元種から還元剤の酸化種を還元してしまう「逆電子移動(電荷再結合過程)」が生じ得る(図 6)。この逆電子移動は、光増感錯体と還元剤の両方が基底状態に戻ってしまうため、吸収した光子を浪費するプロセスとみなすことができる。そのため、この逆電子移動が顕著に生じる場合には、獲得した電子を触媒に供与する効率が大きく低下してしまうことが予想される。図 5 の結果は、高速な分子内電子移動を用いてリング部位へと素早く電子を移すことができれば溶媒ケージからの脱出効率が大幅に向上することを示していると考えられる。リング部位へと電子が移動すれば、Ru 錯体部近傍で生成した還元剤の酸化種との物理的な距離を増大させるだけでなく、Ru 錯体部が元々有していた正電荷が回復して還元剤の酸化種との静電的な反発を生じることで、溶媒ケージ脱出効率が大幅に向上したと考えられる。これらの結果から、光増感剤としての性能を向上させるためには、光増感部位が獲得した電子を別の場所に素早く移動させることで溶媒ケージからの脱出効率を向上させること、さらにその電子の移動先は CO<sub>2</sub> 還元触媒へとスムーズに電子を中継できることが重要な要素であることが明らかになった。

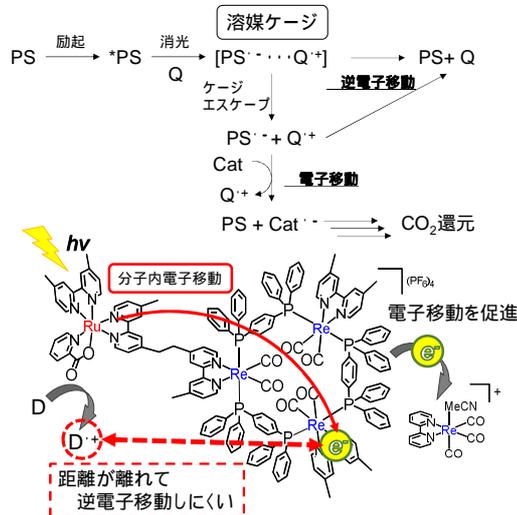


図 6 . 還元的消光過程とその後生じる素過程。

リング状 Re(I) 多核錯体を光増感剤としてだけでなく、「一時的な電子プール」として用いるという点が本研究の最大の特徴といえる。高効率な多電子還元反応の開発のさきがけとして、メチルピオロゲンやフラレンなどの多電子を蓄積できる様々な電子プールが開発されてきた。しかし、現在までに報告されている電子プールは、効果的に電子を蓄積することはできるものの、その還元電位が低いため、蓄積した電子を CO<sub>2</sub> 還元触媒へと渡すことが困難である。そのため、これまでの電子プールは CO<sub>2</sub> 還元においてはその反応効率を下げてしまう要素であった。本研究で用いたリング状 Re(I) 多核錯体は十分な還元電位を有しており、触媒錯体へと素早く電子集約できる電子中継部位としての高い性能を有していた。そのため、光増感剤と連結することで、多核錯体内においてリング錯体部は“反応を加速する電子プール”として働き、光増感部の広い可視光応答性と融合することで、幅広い可視光応答性と高い反応効率の両方を示したと考えられる。これらの戦略は、様々な光増感剤に対しても適用でき、高性能な光増感剤を構築するための新たな指針の一つを確立できたのではないかと考えられる。

本研究の更なる特徴として、特異的に高い光増感能を有するリング錯体を用いて、光増感反応を追跡したことにあった。一連の光増感反応を、一つ一つの素過程にわけて調査し、全ての素過程が十分に速いと考えられるリング錯体と比較することで、どの素過程がその光増感錯体の性能の決定づけているのかの一端を明らかにすることができた。これらの知見から抽出された光増感剤の性能を向上させるためのファクターは、光触媒化学だけでなく、有機光化学などの幅広い光化学の研究におけるレドックス光増感反応の反応効率の向上に向けた重要な知見となると期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Yamazaki Yasuomi, Rohacova Jana, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Ishitani Osamu, “Synthesis of Re(I) Rings Comprising Different Re(I) Units and Their Light-Harvesting Abilities”, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 57, 2018, pp.15158-15171

DOI: 10.1021/acs.inorg.8b02421

Yamazaki Yasuomi, Ishitani Osamu, “Synthesis of Os(II)-Re(I)-Ru(II) hetero-trinuclear complexes and their photophysical properties and photocatalytic abilities”, *Chemical Science*, 査読有, 9, 2018, pp.1031-1041

DOI: 10.1039/C7SC04162D

[学会発表](計 6 件)

Yamazaki Yasuomi, Ishitani Osamu, “Synthesis and Light-Harvesting Ability of Novel Hetero Ring-Shaped Multinuclear Re(I) Complexes”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Best Poster Award), 2018

Yamazaki Yasuomi, Ishitani Osamu, “Synthesis and Photocatalytic Abilities of Novel Os(II)-Re(I)-Ru(II) Hetero-Trinuclear Complexes”, 錯体化学会第 68 回討論会, 2018

Yamazaki Yasuomi, Ishitani Osamu, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using A Novel Os(II)-Re(I)-Ru(II) Hetero-Trinuclear Complexes”, 日本化学会年会第 98 春季年会, 2018

Yamazaki Yasuomi, “Efficient Photocatalysis Using Novel Multinuclear Complexes Having Re(I) Rings”, Invited Seminar (University of Messina) (招待講演), 2017

Yasuomi Yamazaki, Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, “Efficient Photocatalyses Using Novel Multinuclear Complexes Having Re(I) Rings”, 2017 年光化学討論会, 2017

Yasuomi Yamazaki, Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, “Synthesis and Photocatalytic Reactions of Novel Multinuclear Complexes Having Re(I)-Rings”, 日本化学会年会第 97 春季年会(優秀講演賞(学術)), 2017

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。