

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05525

研究課題名(和文) イオンペア形成に立脚したイリジウム増感剤の高機能化

研究課題名(英文) Development of effective iridium(III) photosensitizers based on a novel ion-pairing strategy

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：イリジウム(Ir)錯体は、光-化学エネルギー変換など様々な光反応の増感剤として機能することが知られている。しかし、可視光捕集能に優れるが耐久性に乏しいIr錯体や、可視光捕集能には乏しいが比較的耐久性に優れるIr錯体が混在する。さらに水への溶解度が低く、応用展開に課題を残していた。本研究では、水中で形成する人工脂質二分子膜にアニオン性とカチオン性Ir錯体のイオンペアを導入し、分子間励起エネルギー移動によってそれぞれの欠点を補わせることで、Ir増感剤の高機能化につなげることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光-化学エネルギー変換、すなわち太陽光エネルギーによる二酸化炭素の再資源化や水素製造が実用化されれば、人類が直面しているエネルギー問題や気候変動の解決策になりうる。本研究は、光を吸収してそのような反応を誘起するための耐久性に優れた新しい増感剤やそれを活かせる環境調和型反応の開発に資するものである。さらに本研究課題で見出した手法は、希少金属であるイリジウムだけでなく、地球上に豊富に存在する金属に基づく増感剤開発にも今後適用できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Ir(III) complexes have attracted attention as photosensitizers for various photoreactions including light-chemical energy conversion. However, the development of new Ir(III) photosensitizers is required to impart both strong visible-light absorption and durability. In addition, most of the Ir(III) photosensitizers are not water-soluble preventing their further applications to environmentally benign systems. In this project, we developed a new ion pair comprising cationic and anionic Ir(III) photosensitizers for photocatalytic CO₂ reduction at lipid membrane surfaces. While the cationic component offered stability, cyclometalating coumarin-based ligands in the anionic component ensured effective visible-light absorption. The triplet excited state of the cationic Ir(III) complex, which is the key photoredox species in this system, was generated through triplet excitation-energy transfer from the anionic complex.

研究分野：錯体化学、光化学

キーワード：イリジウム錯体 増感剤 りん光 励起エネルギー移動 人工光合成 二酸化炭素還元 ベシクル イオン対

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラルの実現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を集めている。人工光合成とは、『地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光のエネルギーを、人類が利用可能な化学エネルギーに変換する技術』と一般的には理解される。現在、その実現のための基礎研究として、金属錯体を用いた光触媒的なプロトン還元や二酸化炭素(CO₂)還元の研究が盛んに進められている。特に Ir 錯体は、その三重項励起状態がリン光発光性で寿命が長いこと、有機 EL やバイオイメージング材料としてだけでなく、光を吸収し電子の受け渡しを担う増感剤として活躍の場を拓いている。配位子の選択や置換基導入が容易で、目的に合わせた物性制御や新機能付与に都合が良いという特長も各分野へ波及している要因といえる。

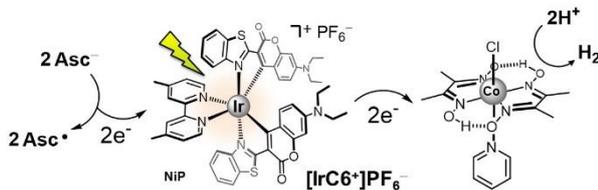
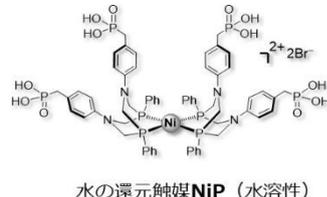


図1. [IrC6⁺]PF₆⁻を増感剤とする光水素発生系の模式図

このような特長を活かし、研究代表者らは、配位子としてクマリン6と呼ばれる有機色素と2,2'-ビピリジル(bpy)を上手く組み合わせることで、長寿命励起状態(23 μs)と優れた可視光捕集能($\epsilon = 126,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 483 nm)を同時に実現するビスシクロメタレート型イリジウム(Ir)錯体[IrC6⁺]PF₆⁻の開発に成功した(図1, 引用文献①)。アセトニトリルと水の混合溶媒中ではあるが、[IrC6⁺]PF₆⁻は水素発生反応における優れた増感特性を示した。当該分野でよく知られる増感剤 Ru(bpy)₃²⁺の吸光係数が 10,000 M⁻¹cm⁻¹ 程度、励起状態の寿命が約 0.7 μs であることから、この Ir 錯体がいかに魅力的な増感剤であるかが分かる。ごく最近では、ベシクルと呼ばれる球状の人工脂質二分子膜に増感剤 [IrC6⁺]PF₆⁻を取り込ませることで、水中でも機能する可視光駆動水素発生系を構築することに成功した(図2, 引用文献②)。増感剤の回転数(TON_{Ir})として1300、触媒 NiP の回転数(TON_{Ni})として150を記録し、反応は確かに光触媒的に進行することが示されている。



水の還元触媒 NiP (水溶性)

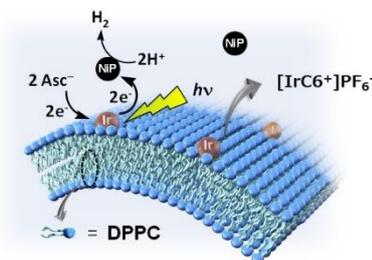


図2. [IrC6⁺]PF₆⁻を増感剤として用いたベシクル膜を反応場とする光水素発生

2. 研究の目的

Ir 増感剤の OER の分解を抑制するために、本研究ではアニオン性 Ir 錯体とカチオン性 Ir 錯体のイオンペアを合成し、それをベシクル膜に取り込ませた新たな系を構築することを目指した(図3)。この系ではまず、照射した可視光のほとんどをアニオン性 Ir 錯体に吸収させる。次に、静電相互作用で近接するカチオン性 Ir 錯体に効率よく三重項エネルギー移動を起こし、カチオン部位を増感剤として機能させる。カチオンとしては、可視光吸収能は乏しいが OER が比較的安定であることが知られている Ir 錯体を用いる。一方のアニオンとしては、その OER は不安定だが可視光吸収能に優れた Ir 錯体を適用する。つまり、アニオンとカチオン部位で Ir 錯体の現在の欠点を補わせることで、増感剤としての機能を高めるのが目的である。なお、光励起後にイオンペア間で電子移動を起こす場合でも、原理的には分解が抑制できると考えた。例えば、まずアニオン性 Ir 錯体の OER が生成する場合でも、近傍カチオンへ高効率電子移動が期待できるからである(図3下)。さらにこの新しい戦略では、相応の技術・コスト・時間が必要となる連結化合物の合成は必要としない。すなわち、アニオンとカチオン性 Ir 錯体の柔軟な選択・組み合わせと、それに伴う精密な物性制御が可能である。

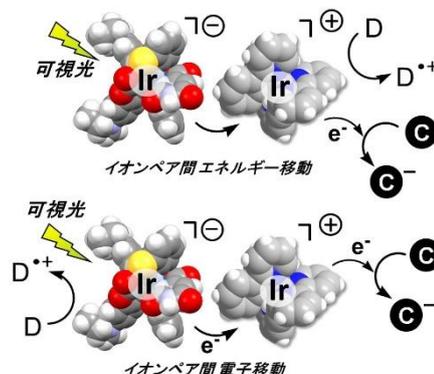


図3. 本研究で提案するアプローチの概念図 (D: 電子供与体, C: 分子触媒)

3. 研究の方法

候補となるカチオン性 Ir 錯体として、1-フェニルイソキノリンおよび 4,4'-ジメチルビピリジル配位子から構成される $[\text{Ir}1^+]$ 、一方のアニオン性 Ir 錯体としては、クマリン 6 およびオロテート配位子から構成される $[\text{Ir}2^-]$ を選択した (図 4)。 $[\text{Ir}1^+]$ は、光触媒的 CO_2 還元反応において高い TON と反応量子収率を示すことが倉持・石谷によって報告されているが、可視光領域のモル吸光係数は $8,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度に留まっている (引用文献③)。そして $[\text{Ir}2^-]$ は、以前研究代表者らが報告した可視光捕集能に優れたアニオン性 Ir 錯体である (引用文献④)。しかし前述のように、クマリン 6 を有する Ir 錯体に共通する問題として $[\text{Ir}2^-]$ の OER が不安定という性質がある。本研究ではこれらから構成される新規イオンペア $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ を合成した。同定とイオンペア形成の確認は、極性の異なる二種類の重溶媒中 (CD_3CN , CDCl_3) で、対照化合物 $[\text{Ir}1^+]\text{Cl}^-$ および $n\text{-Bu}_4\text{N}^+[\text{Ir}2^-]$ と比較しながら $^1\text{H NMR}$ によって行った。さらに、 CH_3CN および CHCl_3 の光物性を測定し、対照化合物の光物性と比較することで、期待する励起エネルギー移動が起こるかどうかを検証した。その後、イオンペアを 1,2-ジパルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン (DPPC) から構成されるベシクル膜に導入し、光物性および光触媒的 CO_2 還元反応における増感機能を評価した。さらに、他の光触媒反応への汎用性を拡大するため、2-ピリジルベンゾ[b]チオフェン誘導体を配位子とする Ir 錯体もカチオン性錯体として適用した。

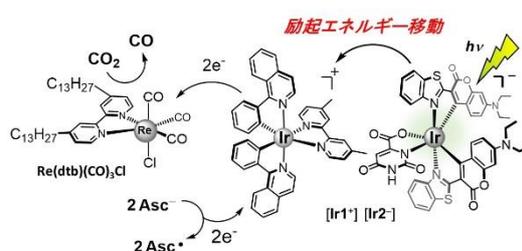


図4. 本研究で具体的に設計したイオンペアと光触媒反応系

4. 研究成果

$[\text{Ir}1^+]\text{PF}_6^-$ として報告されている文献を参考に $[\text{Ir}1^+]\text{Cl}^-$ を合成した。次に、それを $n\text{-Bu}_4\text{N}^+[\text{Ir}2^-]$ とメタノール中で混合し、イオンペア $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ を収率 79% で合成した。次いで、単離されたイオンペアの $^1\text{H NMR}$ を CD_3CN 中で測定し、それらスペクトルの低磁場領域を解析すると、 $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ は $[\text{Ir}1^+]\text{Cl}^-$ と $n\text{-Bu}_4\text{N}^+[\text{Ir}2^-]$ のスペクトルの重ね合わせとほぼ一致した。しかし、 CDCl_3 中では一部のピークが対照化合物とは異なる位置へシフトすることが判明した。これは、 CD_3CN 中では溶媒和で $[\text{Ir}1^+]$ と $[\text{Ir}2^-]$ に解離するが、 CDCl_3 中ではイオン対を形成していることを示す。このイオンペア形成挙動は、 CDCl_3 中における $^1\text{H DOSY}$ 測定の結果からも支持された。ROESY による NMR 解析では、 $[\text{Ir}1^+]$ と $[\text{Ir}2^-]$ が単に静電相互作用で会合しているだけでなく、それらの配向に関する詳細な情報も得ることができた。

CH_3CN 中の吸収特性については、アニオン性錯体のクマリン配位子内の電子遷移に特徴的な強い可視光吸収帯が 450 nm 付近に観測された (図 5)。 $[\text{Ir}1^+]\text{Cl}^-$ と $n\text{-Bu}_4\text{N}^+[\text{Ir}2^-]$ のスペクトルの重ね合わせとほぼ一致したことから、基底状態における $[\text{Ir}1^+]$ と $[\text{Ir}2^-]$ の電子的相互作用はないと考えられた。イオンペアのアニオン部位 $[\text{Ir}2^-]$ を選択的に光励起できる波長がなかったため、 $[\text{Ir}1^+]$ も同時に吸収するが $[\text{Ir}2^-]$ が主に吸収する 440 nm を励起波長として、続く発光測定を CH_3CN と CHCl_3 中で行った (図 6 a,b)。まず対照化合物の発光極大波長から、 $[\text{Ir}1^+]$ の励起エネルギーの方が $[\text{Ir}2^-]$ よりも小さいことが確認され、発光量子収率にも両者に顕著な差がみられた。この傾向は、いずれの溶媒中でも類似していた。一方、イオンペア $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ に注目すると、スペクトルの概形と発光量子収率に大きな溶媒効果があることが分かった。特に量子収率には 24% の差が生じた。つまり、 CH_3CN 中では強発光性のアニオン部位の寄与が大きく、 CHCl_3 中ではそれが消光されてカチオン部位の性質に支配されているような挙動を示した。 CH_3CN 中では溶媒和で $[\text{Ir}1^+]$ と $[\text{Ir}2^-]$ に解離してそれぞれ独立した発光特性を示すが、 CHCl_3 中ではイオン対を形成し、本研究で期待しているアニオンからカチオン部位への励起エネルギー移動が起きることが明らかになった。さらに、この励起エネルギー移動系の速度論的取り扱いに基づいて励起エネルギー移動効率の算出も試みた結果、93% という高い効率を得られた。なお、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) を溶媒とする 77 K における発光測定でも、イオンペアの発光特性には CHCl_3 中と同様に $[\text{Ir}1^+]$ の寄与が大きく表れることが分かった (図 6 c)。

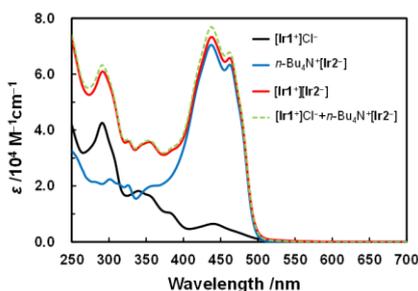


図5. Ir錯体の CH_3CN 中におけるUV-vis吸収スペクトル

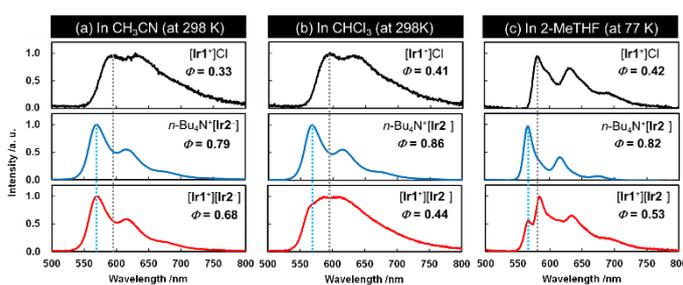


図6. Ir錯体の様々な条件下における発光特性

次に、そのイオンペアと対照化合物の DPPC ベシクルへの取り込み実験を行った。その結果、何れの錯体もベシクル膜に取り込まれ、それぞれ CHCl_3 中と同様の発光特性を示した。すな

わち、膜表面でも $[\text{Ir}1^+]$ と $[\text{Ir}2^-]$ は静電相互作用による会合状態を保っており、可視光吸収アニオン性 Ir 錯体からカチオン性 Ir 錯体への励起エネルギー移動、すなわち期待するイオンペア間励起エネルギー移動が起こることを確認した。この結果を踏まえて、イオンペアを CO_2 還元触媒として機能する $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (図4)とともにベシクル膜に取り込ませ、アスコルビン酸イオン(Asc^-)を電子供与体とする光触媒的 CO_2 還元反応を行った(図7)。実験の結果、イオンペアは光増感剤として効果的に機能し、還元生成物 CO を生成した。さらに、対照化合物として $[\text{Ir}1^+]\text{Cl}^-$ および $n\text{-Bu}_4\text{N}^+[\text{Ir}2^-]$ をそれぞれ増感剤として用いた反応よりも CO 発生量が多く、アニオン部位 $[\text{Ir}2^-]$ の分解も顕著に抑えられることが判明した。

一方で $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ は、プロトン還元触媒として水溶性 $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体 NiP をベシクル外水相に配した光水素発生系では増感剤として効果的に機能しなかった。 $[\text{Ir}1^+]$ の一電子還元体の還元力が高く、 Asc^- 酸化体への逆電子移動が競合しているためだと考えられた。そこで最終年度には、カチオン性 Ir 錯体を $[\text{Ir}3^+]$ に変えて還元力を調整したイオンペアを合成し、光物性を評価後に光水素発生系に応用した(図8)。 CHCl_3 とベシクル膜中において、 $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ と同様にアニオン性錯体 $[\text{Ir}2^-]$ からカチオン性錯体 $[\text{Ir}3^+]$ への励起エネルギー移動が起こることが確認された。しかし興味深いことに、

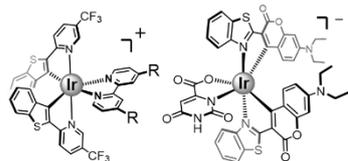


図8. $[\text{Ir}3^+][\text{Ir}2^-]$ の化学構造 ($\text{R} = \text{H}, \text{OCH}_3$)

励起状態相互作用には電子移動も関与し、その寄与が $[\text{Ir}3^+]$ 上の置換基 R によって変化することが明らかとなった。具体的には、メトキシ基導入によってアニオン性錯体からカチオン性錯体への電子移動が抑制された。現在のところ、 $[\text{Ir}3^+][\text{Ir}2^-]$ を増感剤とする反応系では発生した水素の量が少なく、明確なイオンペア効果は確認できていないが、反応条件最適化や他のカチオン性錯体の選択によって水素発生反応への展開も充分期待できる。

以上のように、基本的にカチオンおよびアニオン性錯体を混合するだけというイオンペア形成を利用した新しい戦略によって、連結系化合物を合成することなく増感剤を高機能化させるという本研究課題の目的を達成した。ベシクル膜を反応場とすることで、極性有機溶媒中では解離してしまうとともに水には溶けない性質を持つ光機能性イオンペアを、水中で効果的に利用できるようにした点も特筆すべき成果と言える。アニオンとカチオン錯体の柔軟な選択や組み合わせが可能な手法であるため、将来的には Ir のような希少金属でなく、地球上に豊富に存在する金属のイオン性錯体への応用も可能である。 $[\text{Ir}1^+][\text{Ir}2^-]$ に関して得られた本研究成果は学術論文として投稿し、現在審査中である。

〈引用文献〉

- ① Takizawa, S.; Ikuta, N.; Zeng, F.; Komaru, S.; Sebata, S.; Murata, S. 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.
- ② Sebata, S.; Takizawa, S.; Ikuta, N.; Murata, S. Photofunctions of Iridium(III) Complexes in Vesicles: Long-Lived Excited States and Visible-Light Sensitization for Hydrogen Evolution in Aqueous Solution. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14914–14925.
- ③ Kuramochi, Y.; Ishitani, O. Iridium(III) 1-Phenylisoquinoline Complexes as a Photosensitizer for Photocatalytic CO_2 Reduction: A Mixed System with a $\text{Re}(\text{I})$ Catalyst and a Supramolecular Photocatalyst. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5702–5709.
- ④ Takizawa, S.; Kano, R.; Ikuta, N.; Murata, S. An Anionic Iridium(III) Complex as a Visible-Light Absorbing Photosensitizer. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11041–11046.

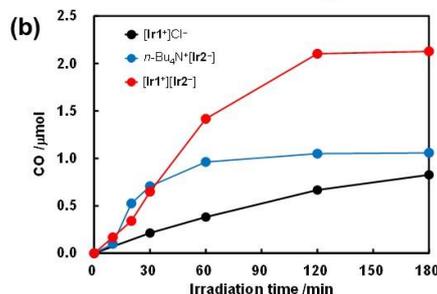
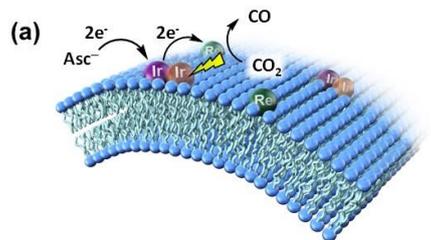


図7. ベシクル膜を反応場とする光触媒的 CO_2 還元反応の(a)模式図と(b)光照射時間に伴う CO 発生量の変化。反応条件: 1.0 M NaCl/pH 7.5 Tris-HCl , AscNa (100 mM), $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (14 μM), >390 nm.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 滝沢進也、奥山貴太、村田 滋
2. 発表標題 カチオン性およびアニオン性Ir錯体から成る新規イオンペアの光物性
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥山貴太、滝沢進也、村田 滋
2. 発表標題 カチオン性およびアニオン性Ir錯体から成るイオンペアのベシクル膜中における光物性
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shin-ya Takizawa, Takahiro Okuyama, Shigeru Murata
2. 発表標題 Excited-state interaction between cationic and anionic Ir(III) complexes in various media
3. 学会等名 4th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥山貴太、滝沢進也、村田 滋
2. 発表標題 カチオン性およびアニオン性Ir錯体から成る新規イオンペアの合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎 傑、滝沢進也、正井 宏、岩井智弘、寺尾 潤
2. 発表標題 カチオン性およびアニオン性Ir(III)錯体から成る新規イオンペアの光物性と光増感機能
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------