

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19081

研究課題名（和文）熱活性化遅延蛍光有機分子と金属錯体の協奏的機能開発：CO<sub>2</sub>還元光触媒への新展開研究課題名（英文）Concerted development of TADF organic photosensitizer and metal complexes: application to photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction

研究代表者

石谷 治（Ishitani, Osamu）

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：50272282

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：熱活性化遅延蛍光（TADF）を示す有機分子を5種類合成し、これらをレドックス光増感剤として用いて、CO<sub>2</sub>還元光触媒反応を行った。その結果、電子ドナー部としてジフェニルアミン基を有するTADF有機分子2種類が優れた光増感剤として機能した。光誘起電子移動過程を詳細に解析したところ、T1状態だけでなく、S1状態も還元されることが分かった。S1状態が還元される割合を減らすように反応条件を調整すると、CO<sub>2</sub>還元反応の量子収率が23%から43%まで向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TADFを示す有機分子が、高性能なレドックス光増感剤として機能するための、分子設計指針や反応条件設定を明らかにした。すなわち、従来の遷移金属錯体光増感剤では、光吸収能や励起寿命、酸化還元特性を上手く調整すれば良かったが、TADF有機分子では、それに加えてS1状態が電子移動に寄与しないようにすることが重要であると分かった。これは光化学的に非常に興味深い結果である。また元素戦略の観点から、希少な元素を使わずに高効率な光触媒系を構築するために重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：Five organic compounds displaying thermally activated delayed fluorescence (TADF) were synthesized and used as a potential redox photosensitizer for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. As a result, the organic TADF compounds with diphenylamine as a electron-donating moieties functioned as a good photosensitizer. Investigation of the photo-induced electron transfer processes revealed that not only T1 excited state but also S1 excited state contribute the reductive quenching processes. The quantum yield for CO<sub>2</sub> reduction increased from 23% to 43% when optimizing the reaction condition to decrease the contribution of S1 state to the reductive quenching.

研究分野：光反応化学

キーワード：熱活性化遅延蛍光 レドックス光増感剤 光触媒反応 CO<sub>2</sub>還元

## 1. 研究開始当初の背景

光吸収により電子移動を駆動するレドックス光増感剤は、太陽光をエネルギー源とし、水からの水素発生や CO<sub>2</sub> 還元を目的とした人工光合成研究において中核的な役割を果たす。これらの光触媒反応の初期過程は、光励起された光増感剤と基質との光電子移動 (2 分子) 過程である。この過程は、励起状態の単分子失活と競争であるため、光増感剤が高効率に機能するためには、その励起寿命が長くなければならない。そのため、定量的に三重項励起 (T<sub>1</sub>) 状態が得られる Ru(II) や Ir(III) 等の重原子を中心金属とする金属錯体が多く反応系で用いられてきた。しかしながら、一重項励起 (S<sub>1</sub>) 状態から T<sub>1</sub> 状態への項間交差過程における大きなエネルギーロスのために吸収した光エネルギーの一部しか使えない、これら従来の光増感剤を用いる限り、光エネルギー変換効率向上には本質的限界がある。また Ru(II) や Ir(III) 等の希少な元素が必須であるため、元素戦略の観点からも問題がある。

発光材料として開発されてきた熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す有機分子は、複数の励起状態の混ざり合いを大きくするために S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub> 状態間のエネルギー差をできるだけ小さくしているという特徴を有する。そのため有機、分子としては T<sub>1</sub> 状態の生成効率が高く励起寿命も長い。これらのことは、TADF 分子の光増感剤としての可能性を示している。しかし、発光材料として開発された TADF 分子を単純に光増感剤として適用しても、その性能には数多く問題が残される。まず、励起直後に生成する S<sub>1</sub> 状態からの即時蛍光過程が高速で起こるため、光励起状態のかなりの部分が 2 分子反応に有効に使えない。更に、光触媒反応における光増感剤の光励起状態や酸化・還元状態は、一定の時間、様々なラジカル種や活性種が共存する反応溶液中において安定に存在しなければならないが、従来の TADF 分子は、これらの安定性を考慮して開発されていない。我々は、発光材料として TADF 分子の光増感剤としての可能性と適応性を徹底的に検証することの重要性に着目した。TADF 有機分子を光増感剤として用いた有機合成光反応や CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応が報告されつつあるが、単純に従来の金属錯体光増感剤と置き換えて、照射しているだけで、その詳細な反応機構や金属錯体との違いに着目して反応条件を検討した報告例はなかった。

## 2. 研究の目的

発光材料として活発に研究されている TADF 分子は、その S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> 状態間のエネルギー差が小さいため、本来禁制である S<sub>1</sub> ⇌ T<sub>1</sub> の項間交差が比較的効率よく起こる興味深い分子群である (図 1)。比較的効率よく T<sub>1</sub> 状態が生成するので、TADF 分子の励起状態の寿命は通常の有機分子と比べ大変長い。一方、太陽光により CO<sub>2</sub> 還元や水分解を駆動する人工光合成のように光エネルギーを駆動力とした多様な

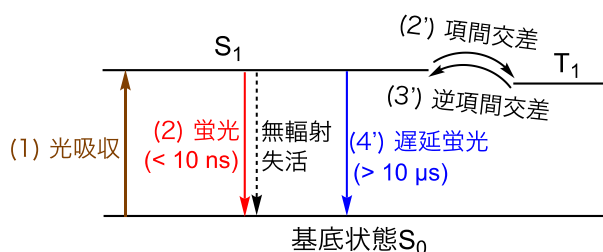


図 1. TADF 有機分子の光物理過程

反応において、光を吸収し電子移動を駆動するレドックス光増感剤は重要な役割を果たす。光増感剤としては以下の性質が重要である。(1) 可視光を吸収する。(2) 励起状態の寿命が長い。(3) 励起状態や一電子還元・酸化状態において高い安定性と優れた還元力・酸化力を示す。一般に有機化合物の最低励起状態は S<sub>1</sub> 状態であるため励起寿命は非常に短く、基質との拡散衝突が起こりにくいため光電子移動反応の効率は低くなってしまふ。一方 Ru(II) や Ir(III) 錯体などは、中心金属の重原子効果のため S<sub>1</sub> 状態から T<sub>1</sub> 状態への項間交差が高速となり、基底状態への失活過程が禁制遷移である T<sub>1</sub> 状態は長い励起寿命 (数百 ns ~ 数 ms) を持つために光増感剤として広く用いられている。しかし、これらの金属錯体光増感剤の S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> 状態間のエネルギー差が大きいため、吸収した光エネルギーの多くが項間交差過程で熱として失われるという、光エネルギー変換の観点からは大きな問題が残されている。

我々は、可視部に吸収を有する TADF 分子が、上述した光増感剤としての条件 (1: 可視光吸収) および 2: 長い励起寿命) を満たしていることに着目した。しかも、TADF 分子の S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> 状態間のエネルギー差は従来の金属錯体光増感剤と比べはるかに小さい。そこで本申請研究では、TADF 分子を、CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応における高効率光増感剤として活用することを目指す。まず、TADF 分子の光増感剤としての適用性 (条件 3) を確認し、この情報を用いて、これまでほとんど CO<sub>2</sub> 還元光触媒系に適用されていない TADF 分子を光増感剤として最適化する。更に、TADF 分子に金属錯体を結合することで中心金属の重原子効果により、さらにスピン軌道相互作用を

強化し、それぞれ単独では実現し得ない優れた光物性を発現させた新しい光増感剤を開発することを旨とした。

### 3. 研究の方法

TADF 分子は、レドックス光増感剤としても一部使われ始めているが、発光材料として開発された分子をそのまま転用しているため光増感剤として最適化されていない。すなわち、項間交差の高速化が不十分で、かなりの  $S_1$  状態が  $T_1$  状態に遷移する前に失活する (図 1 (1)→(2): 即時蛍光)。初期過程が 2 分子反応 (光電子移動) である光増感剤としては、寿命の短い  $S_1$  状態からの高速失活は光反応効率の低下に直結するため避けなければならない。すなわち、TADF 分子を光増感剤として用いるには、即時蛍光過程より項間交差を高速化することで  $S_1$  状態からの失活の寄与を減らす必要がある。そこで TADF 分子の項間交差速度に注目し、 $S_1$  と  $T_1$  状態間のエネルギー差や電子分布との相関を検討した。種々の時間分解分光法や量子化学計算を活用して、項間交差を加速する分子設計の確立と光エネルギーを無駄なく利用できる有機化合物光増感剤を開発した。更に、上述した光増感剤として必要な性質 (3: 励起状態及び酸化/還元状態における強い酸化力/還元力) を TADF 分子に、その光励起状態の特性を損なうことなく導入する方法を開発し、我々がすでに開発した Mn(I)や Fe(II)触媒と組み合わせることで、稀少金属や貴金属を用いない高効率  $CO_2$  光還元触媒系を開発した。

### 4. 研究成果

ジフェニルアミン基やカルバゾール基の電子ドナー部を電子アクセプター部であるシアノベンゼンに連結した、5 種類の TADF 有機分子を合成した (図 2)。これらの分子は、いずれも可視光を吸収し、数マイクロ秒～数十マイクロ秒の長い TADF の発光寿命を有するという点でレドックス光増感剤に適した光物性を示した。そこでこれらを光増感剤として使い、Mn(I)触媒と組み合わせて、 $CO_2$  還元光触媒反応を試行した。その結果、ジフェニルアミン基を有する 4DPAIPN と 3DPAFIPN が優れた光増感機能を発揮し、CO と HCOOH が生成物として得られた。特に 4DPAIPN を用いた系は、量子収率  $\Phi_{CO+HCOOH} = 23\%$ 、ターンオーバー数  $TON_{CO+HCOOH} > 650$  と優れた光触媒性能を示した。一方、4CzIPN と 3CzCIIPN は還元電位が不足していたため、Mn(I)触媒に電子を供給できず、光触媒反応が進行しなかった。また、5CzBN は光吸収能が不十分のため、Mn(I)触媒が高速で分解してしまい、ごく少量の CO と HCOOH しか生成しなかった。

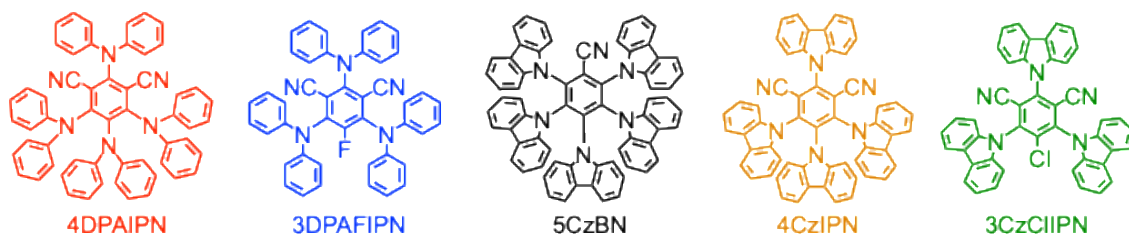


図 2. 合成した TADF 有機分子の構造と略称

4DPAIPN を光増感剤として用いた光触媒系について、時間分解発光測定等を用いて光誘起電子移動過程を明らかにした。図 3 に示すように、 $T_1$  状態 ( $^34DPAIPN^*$ ) は 84  $\mu s$  と非常に長い励起寿命を有し、犠牲還元剤 BIH (0.1 M) に  $1.5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$  の速度定数で還元的に消光される。すなわち生成した  $^34DPAIPN^*$  はほぼ定量的に還元される。一方 2.9 ns と非常に短い励起寿命しかない  $S_1$  状態 ( $^14DPAIPN^*$ ) の一部 (44%) も BIH に還元的に消光されることが分かった。 $S_1$  状態の還元と  $T_1$  状態への項間交差は競争しているため、 $^14DPAIPN^*$  が還元されることは、 $^34DPAIPN^*$  の生成量を減少させることになる。これら二つの還元過程の光触媒反応への影響を明らかにするため、BIH の濃度等の反応条件を様々変更して反応を行った。その結果 BIH の濃度を減少させると、 $^14DPAIPN^*$  が還元される割合が減少し、 $^34DPAIPN^*$  の生成量が増えると同時に、 $CO_2$  還元の量子収率も向上することが分かった。例えば 0.01 M の BIH を用いた場合、 $\Phi_{CO+HCOOH} = 42\%$  と  $[BIH] = 0.1 M$  の場合の 1.8 倍になった。すなわち、 $S_1$  状態が電子移動過程に関与する割合を減少させることが光反応の効率向上に寄与した。これは、 $S_1$  状態の犠牲還元剤との衝突で生じるラジカルイオンペアも一重項状態であるため、高速に逆電子移動が起こって基底状態に戻ってしまうためであると考えられる。以上の結果から、TADF 有機分子を高効率な光増感剤として用いるための反応条件設定の指針が得られた。また TADF 有機分子を光増感剤として最適化するには、 $S_1$  状態が電子移動に寄与せず、 $T_1$  状態が定量的に生成する分子設計指針が必要だと分かった。

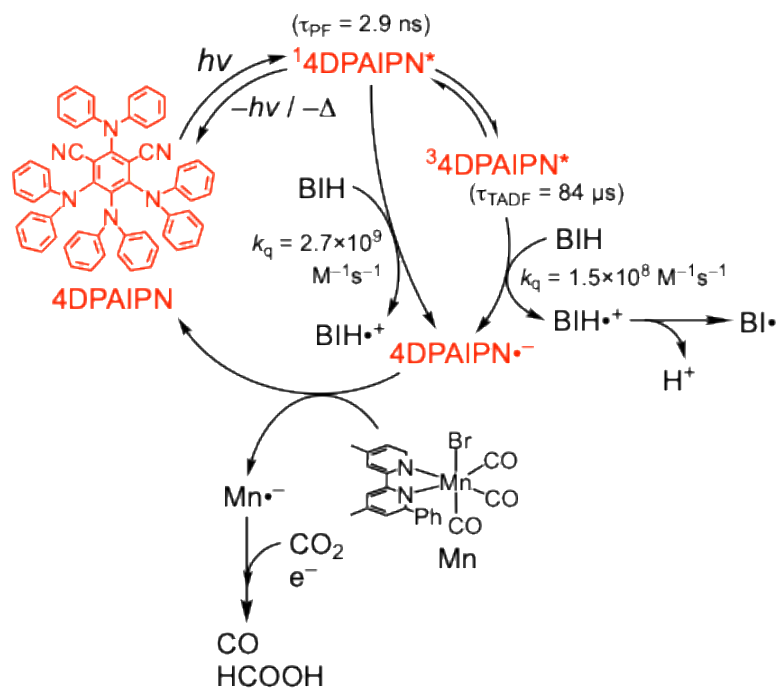


図 3. 4DPAIPN を光増感剤として用いた系の光誘起電子移動過程

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kamogawa Kei, Santoro Antonio, Cancelliere Ambra M., Shimoda Yuushi, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Puntoriero Fausto, Campagna Sebastiano, Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu	4. 巻 13
2. 論文標題 Highly Efficient Supramolecular Photocatalysts for CO <sub>2</sub> Reduction with Eight Carbon-Carbon Bonds between a Ru(II) Photosensitizer and a Re(I) Catalyst Unit	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9025 ~ 9032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c01407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Bassan Elena, Inoue Rei, Fabry David, Calogero Francesco, Potenti Simone, Gualandi Andrea, Cozzi Pier Giorgio, Kamogawa Kei, Ceroni Paola, Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu	4. 巻 7
2. 論文標題 Visible-light driven photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction promoted by organic photosensitizers and a Mn(i) catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 3454 ~ 3463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SE00546A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Santoro Antonio, Cancelliere Ambra M., Kamogawa Kei, Serroni Scolastica, Puntoriero Fausto, Tamaki Yusuke, Campagna Sebastiano, Ishitani Osamu	4. 巻 13
2. 論文標題 Photocatalyzed CO <sub>2</sub> reduction to CO by supramolecular photocatalysts made of Ru(II) photosensitizers and Re(I) catalytic subunits containing preformed CO <sub>2</sub> TEOA adducts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11320 ~ 11320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-023-38411-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Sakakibara Noritaka, Kamogawa Kei, Miyoshi Akinobu, Maeda Kazuhiko, Ishitani Osamu	4. 巻 38
2. 論文標題 Synergetic Effect of Ligand Modification of a Ru(II) Complex Catalyst and Ag Loading for Constructing a Highly Active Hybrid Photocatalyst Using C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> for CO <sub>2</sub> Reduction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2343 ~ 2350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.3c04126	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 二酸化炭素の資源化を目指した人工光合成系の創成
3. 学会等名 第 14 回 中国四国地区錯体化学研究会 錯体化学若手の会中国・四国支部 第 6 回勉強会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> の資源化を目指した人工光合成の構築
3. 学会等名 東京大学生産技術研究所光物質ナノ科学研究センターシンポジウム「ナノメートル領域の物理・化学・デバイスが拓く未来」（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 Supramolecular multi-electron redox photosensitisers comprising a ring-shaped Re(I) tetranuclear complex and a polyoxometalate
3. 学会等名 INPOMs Annual Meeting 2023（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 人工光合成 太陽光で二酸化炭素を資源化
3. 学会等名 長崎県理科・化学教育懇談会 市民公開講座「光と化学～世界をあかるくする話～」（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 人工光合成の創成
3. 学会等名 日本技術士会応用理学部会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 金属錯体を中核とした二酸化炭素還元光触媒系の開発
3. 学会等名 2023年度人工光合成研究センター活動報告会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 金属錯体の光化学を基盤とする光触媒システムの創製
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会(2024) (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yusuke Tamaki, Elena Bassan, Rei Inoue, Francesco Calogero, Pier Giorgio Cozzi, Paola Ceroni, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Visible-light driven photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction promoted by organic photosensitizers and a Mn(I) catalyst
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry(ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上 麗、エレナ バッサン、カロジェロ フランチェスコ、ポテンティ シモーネ、グアランディ アンドレア、コッツィ ピエール、チェ ローニ パオラ、玉置 悠祐、石谷 治
2. 発表標題 TADF有機分子を光増感剤 Mn(I)錯体を触媒として用いたCO2還元光触媒反応
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上 麗、Elena Bassan、Francesco Calogero、Simone Potenti、Andrea Gualandi、Pier Cozzi、Paola Ceroni、玉置 悠祐、石谷 治
2. 発表標題 TADF有機分子を光増感剤 Mn(I)錯体を触媒として用いたCO2還元光触媒反応
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会 (2024)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 人工光合成によるCO2の資源化
3. 学会等名 第27回 関西大学先端科学技術シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 人工光合成 -太陽光エネルギーを用いて二酸化炭素資源化を目指す-
3. 学会等名 高知工科大学「現代科学の最先端」講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 錯体光触媒の基礎と応用例
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第12回CSJ化学フェスタ2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 人工光合成の創成
3. 学会等名 第45回蔵前科学技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Osamu Ishitani
2. 発表標題 New Directions to Development of Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction
3. 学会等名 23rd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (23rd IPS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Osamu Ishitani
2. 発表標題 Dye-Sensitized Molecular Photocathodes for Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction using Water as a Reductant and Visible Light as Energy
3. 学会等名 Gordon Research Conference Renewable Energy: Solar Fuels (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 麗, Elena Bassan, Pier Cozzi, Francesco Calogero, Paola Ceroni, 玉置 悠祐, 石谷 治
2. 発表標題 TADF有機分子を光増感剤として用いたCO2 還元光触媒反応
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 麗, Elena Bassan, Francesco Calogero, Simone Potenti, Andrea Gualandi, Pier Cozzi, Paola Ceroni, 玉置 悠祐, 石谷 治
2. 発表標題 TADF有機分子を光増感剤 Mn(I)錯体を触媒として用いたCO2還元光触媒反応
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
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
研究 分担 者	玉置 悠祐  (Tamaki Yusuke)  (10752389)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員    (82626)	

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
---------	---------