

平成 30 年 6 月 11 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：16K17891

研究課題名(和文) CO₂還元触媒を導入したリング状Re(I)多核錯体光触媒の開発研究課題名(英文) Development of Ring-shaped Re(I) multinuclear complex photocatalysts having a catalyst for CO₂ reduction

研究代表者

玉置 悠祐 (TAMAKI, Yusuke)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：10752389

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：特異な性質を有するリング状Re(I)多核錯体を光増感錯体として用い、リング内に触媒部を導入した超分子錯体光触媒を構築する試みはあまり上手くいかなかったが、その過程でいくつかの重要な知見が得られた。(1) 異なる三座配位子を二つ有するヘテロレプティックRu(II)錯体は光増感部として機能し、触媒部に応じてCOやギ酸を選択的に生成した。(2) そのRu(II)錯体は、一重項-三重項直接遷移による長波長光の吸収という特異な性質を示した。

研究成果の概要(英文)：A trial to introduce a catalytic unit into the ring-shaped Re(I) multinuclear complex, which exhibits unique properties as a redox photosensitizer, did not work well. During the research, however, I obtained some important results and knowledge. (1) Heteroleptic Ru(II) complexes with two different tridentate ligands worked as a redox photosensitizing unit and produced CO or formic acid selectively in combination with catalyst units. (2) The Ru(II) complexes exhibited a peculiar photophysical property of longer-wavelength light absorption by the direct excitation from singlet ground state to triplet excited state.

研究分野：錯体の光化学

キーワード：光触媒反応 CO₂還元

1. 研究開始当初の背景

近年、大気中の二酸化炭素濃度の増加による地球温暖化やエネルギー源、炭素原料としての化石資源の枯渇が深刻な問題として広く認識されつつある。太陽光をエネルギー源とし、CO₂を有用な有機化合物へと変換する人工光合成システムの開発は、これらの問題を一挙に解決しうる有望な解決策の一つに数えられている。その中でも金属錯体を用いたCO₂還元光触媒反応は、そのCO₂還元に対する選択性の高さから、重要な役割を果たすことが期待されている。

金属錯体光触媒は、可視光を吸収し電子移動を駆動する光増感剤と、光増感剤から電子を受け取りCO₂を活性化・還元する触媒から成る。光増感剤として機能する金属錯体は、ジイミン配位子(N[^]N)やシクロメタレート配位子(C[^]N)を有するルテニウム錯体([Ru(N[^]N)₃]²⁺)やイリジウム錯体([Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺, [Ir(C[^]N)₃])がよく用いられている。これらの系では、配位子への電子求引性・供与性置換基の導入によって光物性を変調し、目的の光吸収や還元・酸化力を有する錯体を合成してきた。しかしながら、これらは共にHOMO-LUMO間のエネルギー差に依存し、同時に改善することは非常に困難である。さらに光増感剤として機能するために非常に重要な性質である励起状態の寿命は、HOMO-LUMO間のエネルギー差が小さくなるにつれて短くなるのがよく知られている(エネルギーギャップ則)。すなわち、従来の配位子の電子状態に依存した光増感錯体の物性変調は限界に達しており、全く新しい物性変調法が必要である。また光増感部と触媒部を連結した超分子錯体光触媒において、CO₂還元を効率良く駆動するには、非共役なアルキル鎖によって光増感部と触媒部を連結することが重要であると報告されている。^[1]これは、触媒部の還元力が低下するのを避けるためであるが、光物性に顕著な影響は観測されず、その点では退屈である。

当研究室では、複数のRe(I)ユニット(*cis,trans*-[Re(N[^]N)(CO)₂(PPh₃)₂]⁺)を二座のリン配位子(Ph₂PC₂H₄PPh₂, Ph₂PC₆H₄PPh₂)を用いて環状に連結した多核錯体が光増感剤として機能し、Re(I)触媒と混合した系はCO₂を効率良くCOへと還元することを報告している。^[2]この要因の一つは、リング状Re(I)多核錯体の励起寿命が非常に長い(~7 μs)ことである。これは、二座リン配子上のPh基とジイミン配位子の間にπ-π相互作用が働き、さらにリング状Re(I)多核錯体を構成することにより立体配座が制限され、π-π相互作用が強化されていることに起因する。すなわち従来のHOMOとLUMOのエネルギー準位の調整に依らない、全く新しい方法によって、光増感錯体としての機能を強化することに成功した稀有な例である。

<参考文献>

[1] Tamaki, Y.; Ishitani, O. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3394. [2] Rohacova, J.; Ishitani, O. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8899.

2. 研究の目的

上述のように特異な光増感錯体であるリング状Re(I)多核錯体のリング内に触媒部を組み込んだ、超分子錯体光触媒の開発とその特異な立体構造を利用した光触媒反応の検討が当初の目的である。それに加えて、その研究過程で新たに発見した、リング状Re(I)多核錯体の分子内π-π相互作用ともまた異なる、全く新しい光増感錯体の物性変調と機能強化の方法についても検討した。また、光増感部と触媒部の間に強い電子的相互作用があり、超分子化が光物性に顕著な影響を与える系についても検討した。

3. 研究の方法

合成した錯体は、溶液中での紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率、発光寿命等の測定により光物性を、サイクリックボルタンメトリー測定等により電気化学的特性を詳細に検討した。また、発光寿命の温度依存性を詳細に検討することにより、最低励起状態より高いエネルギーを有する励起状態との熱平衡について解析した。また光増感錯体の最適構造や分子軌道は、DFT計算により見積もった。

光触媒反応は、犠牲還元剤(1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole)共存下、超分子錯体あるいは光増感錯体と触媒錯体を含む溶液にCO₂を通気した後、照射することで行った。生成物の分析は、気相をガスクロマトグラフィー、液相をキャピラリー電気泳動装置を用いた。また、光反応中の錯体の変化を追跡するため、照射中の吸収スペクトルや光電気化学測定を行った。

4. 研究成果

(1) 触媒部を導入したリング状Re(I)多核錯体光触媒の開発

まずCO₂を還元できるヘテロリング光触媒系を開発するため、その構成要素となる触媒や還元剤について検討した。リング状ルテニウム多核錯体は、可視光を吸収し電子移動を駆動する光増感機能を有することが分かっている。そこで、このリング状ルテニウム多核錯体から電子を受け取り、その電子を用いて二酸化炭素を還元できる触媒を探索した。その結果、二種類の異なるルテニウム錯体[Ru(tpy)(N[^]N)(CO)]²⁺および[Ru(N[^]N)(CO)₂Cl₂](tpy = 2,2':6',2''-terpyridine)が有望であることが分かった。これらの錯体は、光還元されたリング状ルテニウム多核錯体から電子を受け取ることができ、CO₂をCOあるいはギ酸へと高選択的に還

元することを見出した。実際、ルテニウム錯体 $[(mbip)Ru(tpy)]^{2+}$ ($mbip = bis(N\text{-methylbenzimidazolyl})pyridine$) を光増感部として導入した新規超分子錯体は、上述の二種類のルテニウム錯体を触媒として用いた場合、 CO_2 を効率よく還元する光触媒として働いた。 $[Ru(tpy)(N^{\wedge}N)(CO)]^{2+}$ を触媒として用いると、その生成物分布はジミン配位子の置換基によって調整できるルテニウム中心の電子密度に依存することが分かった。またヘテロリング光触媒は、いくつかの合成上の問題のため開発することができなかったが、その検討の途上で上述したように重要な成果と知見が得られた。

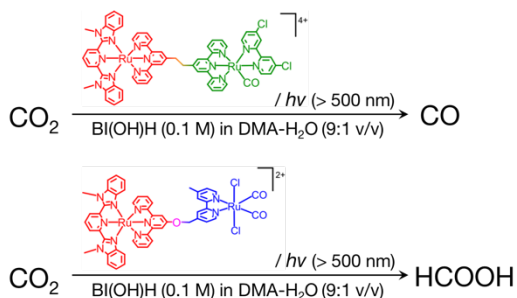


図 1. 超分子錯体を用いた光触媒反応

(2) 全く新しい光増感錯体の物性変調と機能強化の方法

二つの異なる三座配位子を有するヘテロレプティック型ルテニウム錯体 $[(mbip)Ru(tpy)]^{2+}$ は、光増感部として従来良く用いられている $[Ru(N^{\wedge}N)_3]^{2+}$ 型錯体では達成できない優れた性質を示した。これらの錯体は、550-700 nm の領域に特異的な吸収帯を示し、詳細な検討の結果、三重項励起状態への直接励起によるもの (S-T 吸収) であると示唆された。これは、光増感機能を有する Ru(II) 錯体において S-T 吸収を示す初めての例であり、従来の方法では不可能な、励起寿命や還元力を維持したままの吸収波長領域の拡大に成功した。Re(I) や Mn(I) のカルボニル錯体と共存させることで、赤色光を用いて CO_2 還元光触媒反応を駆動させることに成功し、CO あるいはギ酸を選択的に生成した。また tpy の 4' 位に様々な置換基を導入したところ、電子不足な tpy 誘導体が S-T 吸収帯をより顕著に発現させることが分かった。

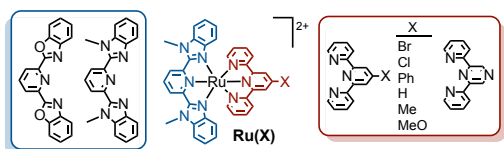


図 2. $[(mbip)Ru(tpy)]^{2+}$ 誘導体の構造

また光増感錯体の固体材料表面への吸着を強化するため、アンカーとなるホスホン酸基の数を 2 から 4 へと増やせるように分子設計した。mbip 配位子に 4 つのホスホン酸置換基を導入した Ru(II) 錯体を合成し、

半導体表面への吸着挙動とその安定性について評価すると、従来の $[Ru(N^{\wedge}N)_3]^{2+}$ 型錯体と比べ、半導体表面からより外れにくくなっていることが分かった。

(3) 光増感部と触媒部の間に強い電子的相互作用を有する超分子光触媒

脱プロトン化することでアニオン性の四座配位子となる 2-(benzimidazole-2-yl)pyrimidine を架橋配位子として有する Ru(II)-Re(I) 複核錯体を合成した。その複核錯体は、単核錯体とは全く異なる光物性 (より低エネルギーの可視光吸収) を示し、 CO_2 を還元するのに十分な還元電位を維持していた。実際に光触媒反応を行うと、光照射 24 時間でターンオーバー数 20 に相当する CO を生成した。

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 5 件)

(1) "Ruthenium Tris-Bipyridine Single-Molecule Junctions with Multiple Joint Configurations" Komoto, Y.; Yamazaki, Y.; Tamaki, Y.; Iwane, M.; Nishino, T.; Ishitani, O.; Kiguchi, M.; Fujii, S. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1297-1301. (DOI: 10.1002/asia.201800166) (査読有).

(2) "Investigation of excited state, reductive quenching, and intramolecular electron transfer of Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts for CO_2 reduction using time-resolved IR measurements" Koike, K.; Grills, D. C.; Tamaki, Y.; Fujita, E.; Okubo, K.; Yamazaki, Y.; Saigo, M.; Mukuta, T.; Onda, K.; Ishitani, O. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2961-2974. (DOI: 10.1039/c7sc05338j) (査読有).

(3) "A High-Valent Metal-Oxo Species Produced by Photoinduced One-Electron, Two-Proton Transfer Reactivity" Hu, K.; Sampaio, R. N.; Marquard, S. L.; Brennaman, M. K.; Tamaki, Y.; Meyer, T. J.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 486-494. (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02758) (査読有).

(4) "Supramolecular Photocatalysts for the Reduction of CO_2 " Tamaki, Y.; Ishitani, O. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3394-3409. (DOI: 10.1021/acscatal.7b00440) (査読有).

(5) "Supramolecular photocatalysts constructed with a photosensitizer unit with two tridentate ligands for CO_2 reduction" Tamaki, Y.; Ishitani, O. *Faraday Disc.* **2017**, *198*, 319-335. (DOI: 10.1039/C6FD00220J) (査読有).

[学会発表](計14件)

(1) Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Development of Ru(II) redox photosensitizers with wideband absorption by singlet-to-triplet transitions" 日本化学会第 98 春季年会 (優秀講演賞(学術)受賞), **2018**.

(2) 村越莉帆, 玉置悠祐, 芳賀正明, 石谷治 "半導体との複合化を志向したレドックス光増感金属錯体の開発" 日本化学会第98春季年会, **2018**.

(3) Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Investigation of Ru(II) complexes with two tridentate ligands as a redox photosensitizer utilizing singlet-to-triplet transitions" Applications of Photoactive Coordination Compounds, **2017**.

(4) Tamaki, Y.; Nakajima, T.; Ueno, K.; Morimoto, T.; Ishitani, O. "Binuclear complex photocatalyst for the reduction of low concentration of CO₂" 22nd International Symposium of Photochemistry and Photophysics on Coordination Compounds, **2017**.

(5) Tamaki, Y. "Development of Ru(II) redox photosensitizers: Toward visible light absorption over a much wider range of wavelengths by singlet-to-triplet transitions" Japan-Italy Bilateral Symposium on Artificial Photosynthesis Using Metal Complexes, **2017**.

(6) Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Development of Ru(II) redox photosensitizers utilizing visible light over a wider range of wavelengths by singlet-to-triplet transitions" 錯体化学会第 67 回討論会, **2017**.

(7) Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Supramolecular Photocatalysts for CO₂ Reduction designed for the Immobilization with Heterogeneous Materials" 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, **2017**.

(8) Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Supramolecular photocatalysts constructed with a Ru(II) photosensitizer unit having two tridentate ligands for CO₂ reduction" Artificial Photosynthesis: Faraday Discussion, **2017**.

(9) Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Development of the supramolecular complex photocatalysts for CO₂ reduction molecular-designed for the immobilization with heterogeneous materials" 日本化学会第 97 春季年会, **2017**.

(10) Fabry, D.; Koizumi, H.; Yamazaki, Y.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. "Selective Photocatalytic CO₂ to CO Reduction with

Bulky Mn(I) Complexes" 錯体化学会第 67 回討論会, **2017**.

(11) 谷津大気, 西川哲矢, 玉置悠祐, 熊谷啓, 石谷治 "電子プールを分内に導入した複核金属錯体による電気化学的 CO₂還元反応" 日本化学会第 97 春季年会, **2017**.

(12) 中村珠実, 玉置悠祐, 石谷治 "Os(II)錯体光増感剤と Ru(II)錯体触媒を連結した CO₂還元超分子光触媒の開発" 第 29 回配位化合物の光化学討論会, **2017**.

(13) Tamaki, Y. "Photocatalytic CO₂ reduction using multinuclear metal complexes" Royal Society of Chemistry: Inorganic Chemistry Symposium (招待講演), **2016**.

(14) 玉置悠祐, 森本樹, 中島拓也, 上野一樹, 石谷治 "Ru(II)-Re(I)複核錯体を光触媒として用いた低濃度 CO₂の還元" 第 28 回配位化合物の光化学討論会, **2016**.

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉置 悠祐 (TAMAKI, Yusuke)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号: 10752389

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者