

令和 2 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14238

研究課題名(和文) 三座配位子を有する金属錯体を基盤とした次世代レドックス光増感錯体の開発

研究課題名(英文) Development of novel redox photosensitizer using metal complexes having tridentate ligands

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：[Ru(NNN)2]2+錯体を用い、従来の[Ru(NN)3]2+錯体では実現できない光増感機能を発揮させることを目的として研究を行った。

- ・[Ru(NNN)2]2+錯体がS-T吸収を示し、光増感剤として働くことを明らかにした。これにより赤色光照射下でもCO2還元光触媒反応を駆動した。また配位子に様々な置換基を導入することにより、S-T吸収の長波長化と励起状態の長寿命化を両立することに成功した。
- ・[Ru(NNN)2]2+光増感部をもつ超分子光触媒を半導体光触媒と複合化した。この複合系はCO2をギ酸へ還元する光触媒として駆動した。中性～塩基性条件では、従来より優れた光触媒能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三重項励起状態への直接遷移(S-T遷移)を示すルテニウム錯体レドックス光増感剤を初めて開発した。従来の物性変調とは全く異なる方法で、吸収を長波長化することができた。これにより本来は相反する長波長吸収と励起状態の長寿命化を両立できた。またこの光増感部を有する超分子光触媒と半導体光触媒からなる複合系が、中性～塩基性条件で従来の系より優れた光触媒能を示した。三座配位子を有するルテニウム錯体光増感部が、多機能複合系における優れた分子設計であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In order to add new functions, which cannot be achieved using most-frequently used [Ru(NN)3]2+, as a photosensitizer, we used [Ru(NNN)2]2+ complexes.

- (1) [Ru(NNN)2]2+ complexes exhibited longer-wavelength absorption by S-T transitions and functioned as a photosensitizer. Under red-light irradiation, it photocatalyzed the reduction of CO2 in combination with the rhenium(I) catalyst. By surveying various substituents on ligands of [Ru(NNN)2]2+ complexes, we achieved both longer-wavelength absorption (< 720 nm) and longer lifetime in the excited state (327 ns).
- (2) The hybrid photocatalyst consisting of semiconductor photocatalyst and the supramolecular photocatalyst with [Ru(NNN)2]2+ photosensitizer unit photocatalyzed the reduction of CO2 to HCOOH. In neutral-basic condition, it exhibited better photocatalytic abilities than that having [Ru(NN)3]2+ + photosensitizer unit.

研究分野：金属錯体の光化学

キーワード：光増感剤 光触媒 CO2還元 金属錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、光エネルギーを駆動力とした CO<sub>2</sub> 還元や水分解および有機合成などの多様な反応が盛んに研究されており、太陽エネルギー変換やグリーンケミストリーの観点から注目を集めている。これらの反応では、光を吸収して生じる励起状態の強い酸化力と還元力を利用して電子移動を駆動するレドックス光増感剤 (図 1) が中核的な役割を果たしており、遷移金属錯体がよく用いられている (レドックス光増感錯体)。光増感錯体として効率良く機能するためには、以下のような特徴的な性質をバランス良く兼ね備えていることが求められる: (1) 幅広い波長範囲の可視光を吸収する、(2) 励起状態の寿命が長い、(3) 励起状態や一電子還元・酸化状態において目的の反応を駆動するのに十分な還元力・酸化力を示す。以上の条件から光増感錯体としては、ジイミン配位子 (N^N) やシクロメタレート配位子 (C^N) などの二座配位子を有し、Ru(II)や Ir(III)などを中心金属とする錯体 ([Ru(N^N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ir(C^N)<sub>2</sub>(N^N)]<sup>+</sup>) が最も良く用いられてきた。配位子の電子供与/求引性や配位子場の強さ等を調整することで、目的とする反応に適した光増感錯体の物性変調が行われている。

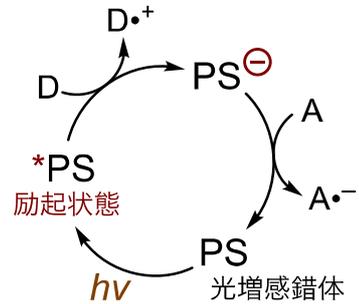


図 1. 光誘起電子移動の例: 光エネルギーを利用して電子供与体 (D) から受容体 (A) へと電子を受け渡す

しかしながらこれらの物性変調法は限界に達しており、二座配位子を有する光増感錯体に幾つかの問題が生じている。(1) 上述の三つの性質はトレードオフの関係にあり、従来の物性変調法では全ての性質を一挙に改善することは非常に困難である。例えば HOMO - LUMO 間のエネルギーギャップを小さくすることで吸収を長波長化すると、還元力と酸化力のいずれかは必ず低下し、エネルギーギャップ則により励起状態の寿命も短くなってしまふ。(2) 電子供与体や触媒あるいは固体材料との複合体を形成する際、二座配位子の一置換体を用いて連結すると、それらの相対位置によって複数の異性体が生成してしまう。そのため、異性体の立体構造に依存して電子移動およびエネルギー移動の角度や距離が変わってしまい、場合によっては電子ドナーとアクセプターが近づくことで逆反応を加速してしまう (図 2 左)。しかしながら特定の異性体の選択的な合成や混合物からの分離は非常に困難である。

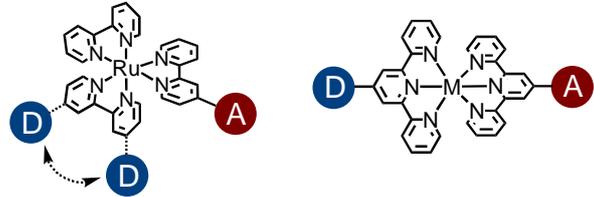


図 2. [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (左) および三座配位子を有する錯体 (右) を光増感部とした多機能複合系

これら二つの問題を解決するためには、光増感錯体の立体構造や電子的性質および物性変調法を抜本的に改善した次世代の光増感錯体とその光物性を目的に応じて変調する方法が必要である。

2. 研究の目的

上述の二つの問題を解決し得る次世代の光増感錯体の基本骨格として、三座配位子を二つ有し、Ru(II)や Ir(III)を中心金属とする錯体を提案する。従来の物性変調法である配位子の電子求引/供与性や配位子場の強さの調整に依らない、全く新しい物性変調の方法として以下の実現を目的とする。

(1) 基底状態から励起三重項状態 (多くの場合 <sup>3</sup>MLCT) への直接遷移 (S-T 遷移) を利用する方法: Ru(II)などの遷移金属錯体では、まず光励起により励起一重項状態 (<sup>1</sup>MLCT) が生じ、高速な交換交差により <sup>3</sup>MLCT へと遷移すると共に差分のエネルギーを熱としてロスする (図 3)。S-T 遷移はスピン反転を伴う禁制遷移であり通常起こり得ないが、もし実現できれば交換交差で無駄になるエネルギーを節約し、還元力や酸化力を維持したまま、吸収を長波長化することができる。最近、二つの三座配位子を有する Ru(II)錯体が CO<sub>2</sub> 還元を駆動する光増感錯体として機能することを見出した。この光増感錯体の光物性を詳しく検討したところ、弱いながらも S-T 吸収を示すことが分かった (図 4 実線)。これは [Ru(N^N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 錯体 (図 4 点線) 等では見られない特徴である。S-T 吸収を発現する Ru(II)光増感錯体を実現できれば応用面だけでなく光化学の学術面からも非常に興味深い。

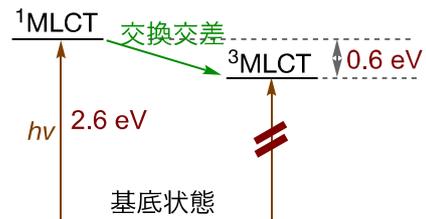


図 3. [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の光吸収と交換交差

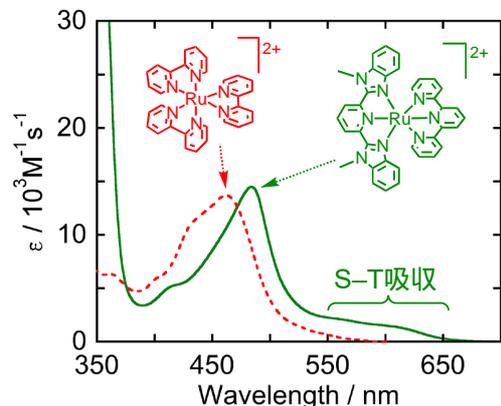


図 4. 金属錯体の吸収: S-T 吸収を持たない [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (点線), S-T 吸収を持つ Ru(II)錯体 (実線)

(2) 分子内の配位子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用による物性変調：  
 $\text{CO}_2$  を還元する光触媒である *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_2(\text{PAr}_3)_2]^+$  錯体は、ジイミン配位子のピリジン環とリン配位子のフェニル環の平面同士がスタックするような配座 (図5左) において  $\pi$  電子同士の弱い相互作用 ( $\pi$ - $\pi$  相互作用) により、吸収が長波長化、発光が短波長化し、励起寿命が長くなったと報告されている。これはいずれも光増感錯体としては好ましい方向の物性変調であり、 $\pi$ - $\pi$  相互作用により基底状態と励起状態の配位座標の差が小さくなっているためと説明されている。そこでこの  $\pi$ - $\pi$  相互作用による物性変調法を  $[\text{M}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{n+}$  (M = Ru(II), Ir(III), Os(II)) 型錯体に応用し、吸収の長波長化と励起状態の長寿命化の両立を目指す。三つの二座配位子がそれぞれ互いにねじれた構造をしている  $[\text{M}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{n+}$  錯体に比べて、二つの三座配位子が互いに垂直な構造を取る  $[\text{M}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{n+}$  錯体の方が  $\pi$ - $\pi$  スタックするような立体配座をはるかに形成しやすいと考えられる。

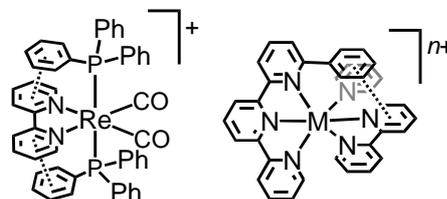


図5. Re(I)錯体 (左) および  $[\text{M}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{n+}$  (右) 錯体による分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用

上述の  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$  錯体由来の立体異性体による多機能複合系における問題点は、(3)  $[\text{M}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{n+}$  錯体を光増感部として用い、三座配位子の中央のユニットを基点として多成分系を構築することで解決できる (図2右)。当研究室では  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$  型光増感部と触媒部を連結した超分子錯体光触媒を、

半導体光触媒や電極などの固体材料と複合化したハイブリッドを報告している。これらの系では超分子錯体の立体異性体の混合物が用いられており、特定の立体構造では逆反応を促進する恐れがある (図6左)。三座配位子を二つ有する Ru(II) 錯体に光増感部を変更することで、固体材料と触媒部を互いに最も離れた位置に配置することができる (図6右)。

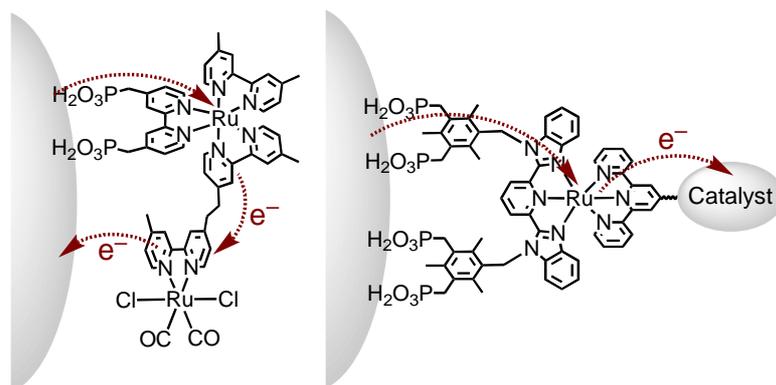


図6.  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$  (左) および  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^{2+}$  (右) を光増感部とする固体材料 - 超分子錯体光触媒複合系

### 3. 研究の方法

目的の錯体を合成し、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、最低励起状態からの熱平衡を経由した失活過程について解析した。また光増感錯体の最適構造や分子軌道を DFT 計算により見積もり、TD-DFT 計算を用いて S - T 遷移の由来について検討した。均一系の光触媒反応は、犠牲還元剤 (1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole) 共存下、光増感錯体と触媒錯体を含む溶液に  $\text{CO}_2$  を通気した後、 $\lambda_{\text{ex}} > 620 \text{ nm}$  の赤色光を照射することで行った。生成物の分析は、気相にガスクロマトグラフィー、液相にキャピラリー電気泳動装置を用いた。

また半導体光触媒と超分子光触媒の複合系は、Ag を担持した TaON に超分子光触媒を固定化することで合成した。この複合系を水溶液に懸濁し、光触媒反応を行なった。また時間分解発光測定から光増感部の励起状態の失活過程について分析した。

### 4. 研究成果

#### (1) S-T 吸収を示す Ru(II)光増感錯体の開発：

弱い S-T 吸収を示した錯体の基本骨格を基に、三座配位子の電子的特性を系統的に変調させ、それによって Ru(II)錯体の S-T 吸収の波長領域およびモル吸光係数がどのように変化するかを詳細に検討した。その結果、bis(N-methylbenzimidazolyl)pyridine などの sigma 供与性の強い三座配位子と電子求引性の置換基を導入した 2,2':6',2''-terpyridine を用いることで、S-T 吸収がより長波長側により顕著に発現することが分かった。またエネルギーギャップ則とは逆に、発光スペクトルが長波長シフトしたとき励起寿命が長くなった。これにより吸収の長波長化と励起状態の長寿命化という光増感剤として重要な性質の改善を両立することに成功した。例えば 2,2':6',2''-terpyridine に pyrimidine を導入すると、吸収は 720 nm まで長波長化し、励起寿命は 327 ns に達した。また  $\text{CO}_2$  還元触媒と組み合わせることで、赤色光 ( $\lambda_{\text{ex}} > 620 \text{ nm}$ ) で駆動する光触媒系の構築に成功した。

#### (2) 分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用による物性変調：

異なる二つの三座配位子を有する Ru(II)錯体を基本骨格とし、ターピリジン誘導体の 6 位および 6,6''位にフェニル基を導入した錯体を合成した。しかしながら期待とは逆に、励起寿命が短くなってしまった。これは、フェニル基を導入したことによる負の影響(立体障害等による構造の歪み)の方が現れてしまったためであると考えている。

(3) 立体配置の明らかな多機能複合系の構築：

三座配位子を二つ有する Ru(II)錯体光増感部を CO<sub>2</sub> 還元触媒と連結した超分子光触媒を合成し、半導体光触媒 TaON との複合体を構築した。この複合系は CO<sub>2</sub> を還元しギ酸を選択的に生成する光触媒として駆動した。従来の分子設計の超分子光触媒と比較すると、酸性水溶液中では光触媒能が劣っていたが、中性~塩基性水溶液中では逆転し、より優れた光触媒能を示した。また発光寿命測定および計算科学の結果から、励起状態の光増感錯体から半導体への目的とは逆方向の電子移動が抑制できていることが分かった。従来の系より向上した光触媒能は、固体表面への吸着安定性の改善と目的とは逆方向の電子移動過程を抑制できたことが主因であると考えられる。多機能複合系における[M(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>型の光増感部の分子設計の優位性を実証できた。

## 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 1件/うちオープンアクセス 0件）

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Ghosh Debashis, Takeda Hiroyuki, Fabry David C., Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu  | 4. 巻<br>7                 |
| 2. 論文標題<br>Supramolecular Photocatalyst with a Rh(III)-Complex Catalyst Unit for CO <sub>2</sub> Reduction  | 5. 発行年<br>2018年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Sustainable Chemistry & Engineering   | 6. 最初と最後の頁<br>2648 ~ 2657 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acssuschemeng.8b05728   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |
| 1. 著者名<br>Yusuke Tamaki, Kazuma Tokuda, Yasuomi Yamazaki, Daiki Saito, Yutaro Ueda, Osamu Ishitani  | 4. 巻<br>7                 |
| 2. 論文標題<br>Ruthenium picolinate complex as a redox photosensitizer with wide-band absorption  | 5. 発行年<br>2019年           |
| 3. 雑誌名<br>Frontiers in Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>in press    |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3389/fchem.2019.00327  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |
| 1. 著者名<br>Cancelliere Ambra M., Puntoriero Fausto, Serroni Scolastica, Campagna Sebastiano, Tamaki Yusuke, Saito Daiki, Ishitani Osamu  | 4. 巻<br>11                |
| 2. 論文標題<br>Efficient trinuclear Ru(II)?Re(I) supramolecular photocatalysts for CO <sub>2</sub> reduction based on a new tris-chelating bridging ligand built around a central aromatic ring | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Chemical Science  | 6. 最初と最後の頁<br>1556 ~ 1563 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9sc04532e  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>該当する              |
| 1. 著者名<br>Fabry David C., Koizumi Hiroki, Ghosh Debashis, Yamazaki Yasuomi, Takeda Hiroyuki, Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu  | 4. 巻<br>39                |
| 2. 論文標題<br>A Ru(II)-Mn(I) Supramolecular Photocatalyst for CO <sub>2</sub> Reduction  | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Organometallics   | 6. 最初と最後の頁<br>1511 ~ 1518 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.organomet.9b00755   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yusuke Tamaki, Takuya Nakajima, Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani  |
| 2. 発表標題<br>Photocatalytic reduction of low concentration of CO <sub>2</sub> using Ru(II)-Re(I) binuclear complex photocatalyst |
| 3. 学会等名<br>International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>玉置悠祐・石谷 治                             |
| 2. 発表標題<br>三重項励起状態への直接遷移を利用したルテニウム(II)光増感錯体の高機能化 |
| 3. 学会等名<br>錯体化学会第68回討論会                          |
| 4. 発表年<br>2018年                                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yusuke Tamaki  |
| 2. 発表標題<br>Toward artificial photosynthesis: Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> using metal complex photocatalyst as key players |
| 3. 学会等名<br>Taiwan-Japan-US Joint Workshop on Energy Materials and Sustainable Development (招待講演) (国際学会)                                   |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>玉置悠祐                  |
| 2. 発表標題<br>光反応の性能評価: 指標の定義から方法まで |
| 3. 学会等名<br>第1回光機能ミニセミナー (招待講演)   |
| 4. 発表年<br>2018年                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani  |
| 2. 発表標題<br>Redox photosensitizing function of ruthenium(II) complexes with tridentate ligands |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第99春季年会   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>玉置悠祐・石谷 治                            |
| 2. 発表標題<br>一重項 - 三重項遷移を利用した ルテニウム(II)光増感錯体の高機能化 |
| 3. 学会等名<br>第30回配位化合物の光化学討論会                     |
| 4. 発表年<br>2018年                                 |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yusuke Tamaki  |
| 2. 発表標題<br>Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> using multinuclear metal complexes |
| 3. 学会等名<br>Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2019 (招待講演) (国際学会)    |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani   |
| 2. 発表標題<br>Redox photosensitizing function of ruthenium(II) bis-tridentate complex with wideband absorption utilizing singlet-to-triplet transitions |
| 3. 学会等名<br>The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (国際学会)                                  |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani  |
| 2. 発表標題<br>DEVELOPMENT OF REDOX PHOTSENSITIZER WITH WIDE-BAND ABSORPTION USING RUTHENIUM(II) BIS-TRIDENTATE COMPLEX     |
| 3. 学会等名<br>3rd International Solar Fuels Conference / International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>玉置悠祐、石谷治                            |
| 2. 発表標題<br>S-T 遷移による長波長光利用を志向した Ru(II)光増感錯体の開発 |
| 3. 学会等名<br>2019年光化学討論会                         |
| 4. 発表年<br>2019年                                |

〔図書〕 計1件

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>Yusuke Tamaki, Hiroyuki Takeda, Osamu Ishitani   | 4. 発行年<br>2018年     |
| 2. 出版社<br>Wiley  | 5. 総ページ数<br>209-250 |
| 3. 書名<br>Molecular Technology: Energy Innovation "Molecular Technologies for Photocatalytic CO2 Reduction" |                     |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

|         |                           |                       |    |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|