

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H05355・20K20367

研究課題名(和文)強いS-T吸収を有するレドックス光触媒の創製

研究課題名(英文)Development of the Redox Photocatalysts with Strong S-T Absorption

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) 20,000,000円

研究成果の概要(和文): 太陽光のエネルギーを有効利用するには、長波長の可視光を活用することが重要である。そこで本研究では、本来禁制遷移である基底状態から三重項励起状態への直接遷移(S-T吸収)を発現する光増感剤の開発を目的とした。

異なる三座配位子を二つ有するルテニウム錯体が、S-T吸収を発現し、光増感剤として機能することを見出した。配位子の電子的・立体的性質を種々検討した結果、二つの三座配位子をプッシュ-プル型の構成にしたとき、S-T吸を強く発現し、720 nmまでの可視光を吸収できた。また、分子設計をオスミウム錯体に適用することで、800 nmまでの可視光全波長領域を利用できる光増感剤を開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光を有効に利用するには、長波長の光を活用することが不可欠である。従来の方で光増感剤の吸収を長波長化すると、光増感剤に深刻な機能低下を引き起こしてしまう。本研究では、S-T吸収により光増感剤の機能を維持したまま、長波長の可視光を利用することに成功した。S-T吸収を発現できるルテニウム錯体の分子設計を明らかにできたことは、光化学の学術面で非常に意義深いものである。また可視光の全波長領域を利用できる光増感剤は、様々な光反応を可視光全域で駆動できる可能性がある。

研究成果の概要(英文): In order to utilize solar light efficiently, absorption of longer-wavelength visible-light is highly important. In this study, therefore, we have focused on developing the redox photosensitizer expressing S-T absorption, that is originally forbidden direct transitions from ground state to the triplet excited states.

We have found that the heteroleptic ruthenium complexes having two different tridentate ligands function as a redox photosensitizer exhibiting S-T absorption. Based on the results using ligands with various electronic and steric characters, the ruthenium complexes having push-pull type configuration of tridentate ligands expressed strong S-T absorption and absorbed light shorter than 720 nm. The osmium complex with similar ligands absorbed entire wavelength range of visible light up to 800 nm and functioned as a redox photosensitizer.

研究分野：光反応化学

キーワード：光反応化学 レドックス光増感錯体 S-T吸収 光触媒反応

### 1. 研究開始当初の背景

レドックス光増感剤は、太陽光をエネルギー源として CO<sub>2</sub>還元や水分解を駆動する人工光合成研究において中核的な役割を果たす。また有機合成分野においては、レドックス光触媒とも呼び、光増感剤を用いた多様な反応（レドックス光触媒反応）の開発が精力的に行われている。

光増感剤は、光化学的に安定であり、光励起寿命が長く、さらに一電子酸化もしくは還元された状態も安定でなければならない。この条件を満たすものとして、Ru(II)やIr(III)を中心金属とし、二座配位子を有する金属錯体がよく用いられている。人工光合成研究においては、なるべく幅広い波長の太陽光をエネルギー源として用いることが、有機合成研究においては、副反応を誘起しないように選択的に光増感錯体だけを励起することが非常に重要である。そのため、より長波長の可視光を活用できる光増感錯体の開発が望まれている。これらの錯体は、中心金属から配位子への電荷移動によって起こる<sup>1</sup>MLCT吸収帯（一重項のMLCT励起状態が生成する許容遷移）を可視部に有している。従来では、これを長波長化するために、配位子の電子求引性や配位子場を変調させてHOMO-LUMO間のエネルギーギャップを小さくする方法が採られてきた。しかしこの方法では、光増感錯体にとって大きな負の効果を同時に引き起こしてしまう。すなわち、<sup>1</sup>MLCT吸収帯を長波長化すると、励起エネルギーが低下するため、最低励起状態である三重項MLCT(<sup>3</sup>MLCT)励起状態の寿命が短くなる。さらに、光増感錯体の酸化力や還元力も低下するため、基質との反応が遅くなるか、場合によっては起こらなくなってしまう。申請者らは、金属錯体を中核としたCO<sub>2</sub>還元光触媒の開発を長年続けており、その過程で、この二律背反的状况を打破する必要性を強く感じていた。

本申請研究においては、本来は禁制遷移である光増感錯体のS-T吸収の遷移確率を飛躍的に増加させる新手法の開発を目指した。S-T吸収を強く発現できれば、反応に必要な性質を維持したまま、吸収する光の波長領域を長波長側に拡大できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、人工光合成や有機合成におけるレドックス光触媒反応などにおいて中心的な役割を果たす光増感錯体の機能を飛躍的に向上させ、その方法論を確立することを目的とする。

従来、光増感錯体の物性変調は、電子供与・受容性や配位子場の異なる配位子を選択することにより行われてきた。そのため、太陽光の有効利用を目指して、もしくは反応基質自体の光励起による副反応を避けるため光増感錯体の吸収を長波長化すると、同時に還元力もしくは酸化力が低下し、さらに光励起寿命が短くなるなど、光増感錯体に深刻な機能低下を引き起こしてしまう。

本研究では、本来は禁制遷移である基底状態(S<sub>0</sub>)から三重項励起状態(T<sub>n</sub>)への直接励起、すなわちS-T吸収を高効率で発現する新規遷移金属錯体の開発を目指した。これが達成できれば、(1)長波長まで幅広い可視光を吸収し、(2)長い光励起寿命、(3)優れた還元力・酸化力をバランス良く兼ね備えた光増感錯体の開発が可能になる。さらに従来の光増感錯体の場合起こってしまう、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差過程におけるエネルギーロスが起こらず、光エネルギーをもっと有効に化学反応へと利用できるようになる。本申請研究の目標を達成するために、人工光合成や有機合成において光増感錯体としてよく用いられるRu(II)、Re(I)およびIr(III)錯体において、これまで観測されることすらあまりなかったS-T吸収を発現させるためのメカニズムを解明し、それを強化するための分子設計を明らかにすることを目指した。このことにより、S-T吸収を活用した新たな光化学分野を開拓することを目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) S-T吸収を示すRu(II)光増感錯体の開発

オスmium錯体[Os(N<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (N<sup>^</sup>N = ジイミン配位子)は、強いS-T吸収を示す珍しい金属錯体である(図1 緑実線)。本来S-T吸収は、スピン反転を伴う禁制遷移であるが、重い遷移元素であるOsを有する錯体では、その重原子効果によりスピン-軌道相互作用が強く働き、禁制が部分的に解けて観測されるようになる。しかし、OsO<sub>4</sub>の毒性のためか、光増感錯体としてほとんど用いられていない。一方、代表的な光増感錯体であるルテニウム錯体[Ru(N<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の場合、S-T吸収は観測されず、比較的短波長の可視光しか吸収しない(図1 赤点線)。これは中心金属が、オスmiumより軽いルテニウムであるためと説明されてきた。ところが我々は、三座配位子を有するRu(II)錯体が、弱くではあるがS-T吸収を明確に示すことを見出した。この結果を足がかり

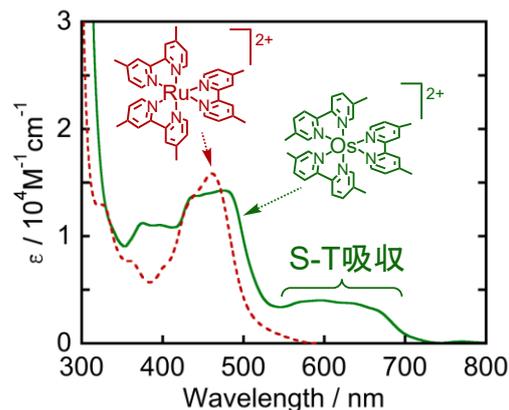


図1. 金属錯体の吸収: S-T吸収を持つOs(II)錯体(緑実線)、持たないRu(II)錯体(赤点線)

にして、まず三座配位子の電子的、立体的特性を系統的に変えた Ru(II)錯体を合成した。それによって 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観測することで、三座配位子を有する Ru(II)錯体が S-T 吸収を発現するための分子設計や機構を明らかにした。

### (2) S-T 吸収発現の一般化

上記研究により得られる、三座配位子を有する Ru(II)錯体の構造と S-T 吸収強度の相関に関する情報を活用し、より一般的な二座配位子を有する  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$  型錯体や  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$  ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  = シクロメタレート配位子) 型錯体においても S-T 吸収を発現させることを目指した。

上述の研究により得られた錯体構造、電子状態と S-T 吸収強度の相関から、遷移金属錯体の S-T 吸収を発現させるための一般的方法論の確立を目指した。

### (3) 励起状態からの失活過程の制御

S-T 吸収を増強すると、その逆過程である輻射失活過程も促進される可能性が高い。無輻射失活過程を抑制する方法を見出すことで、S-T 吸収の強化と 3 重項励起状態の長寿命化の両立を目指した。

## 4. 研究成果

### (1) S-T 吸収を示す Ru(II)光増感錯体の開発

二つの異なる三座配位子 2,2':6',2''-terpyridine 誘導体と bis(N-methylbenzimidazolyl)pyridine を有するルテニウム(II)錯体 (図2赤実線) が、長波長の可視光を利用できる光増感剤として働くことを見出した。詳細な分光測定および計算科学的手法により、長波長側の吸収帯は、S-T 吸収であることが分かった。これは、最も広く用いられている光増感錯体である  $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$  (図2点線) を含めた他のルテニウム(II)錯体では見られない特異な性質であった。この長波長吸収を利用することで、ルテニウム(I)触媒と犠牲還元剤の共存下で、赤色光 ( $\lambda_{\text{ex}} > 620 \text{ nm}$ ) 照射下での光触媒的  $\text{CO}_2$  還元反応を駆動することに成功した。

三座配位子の電子的・立体的特性を系統的に変えることで、ルテニウム(II)錯体の分子軌道および立体的配位構造を変調させ、それによって 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解析した。 $\sigma$  供与性の強い三座配位子である bis(N-methylbenzimidazolyl)pyridine を有するとき、ルテニウム(II)錯体が S-T 吸収を示すことが分かった。また 2,2':6',2''-terpyridine 配位子の 4' 位に様々な置換基を導入し、それらの光物性を詳細に検討したところ、電子求引性の置換基を用いると S-T 吸収が長波長化した。すなわち、二つの三座配位子をプッシュプル型の構成にしたとき、S-T 吸収が強く発現することを見出した。

また、このルテニウム(II)光増感錯体を触媒と連結した超分子光触媒を開発した。この複核錯体は  $\lambda_{\text{abs}} < 750 \text{ nm}$  までの可視光を吸収し、 $\text{CO}_2$  を  $\text{CO}$  あるいは  $\text{HCOOH}$  へと光触媒的に還元した。

### (2) S-T 吸収発現の一般化

同様の配位子を有するオスミウム(II)錯体も光増感剤として働くことを見出した。ルテニウム(II)錯体より長波長側にずっと顕著な S-T 吸収帯を示し、可視光の全波長領域で吸収を示した (図2緑実線)。ルテニウム(II)触媒を共存させ、 $\lambda_{\text{ex}} > 770 \text{ nm}$  の近赤外光のみを照射しても  $\text{CO}_2$  を光触媒的に  $\text{HCOOH}$  へと還元した。すなわち、全波長領域の可視光を活用できる光増感剤の開発に成功した。

シクロメタレート配位を導入した  $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$  および  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$  型の三座配位子を有するイリジウム(III)錯体は、弱いながらも S-T 吸収を示し 550 nm までの可視光を吸収した。この光増感剤は、上述のルテニウム(II)錯体やオスミウム(II)錯体より強い還元力を有するため、より多様な触媒と組み合わせることができる。計算化学による検討から、この錯体の S-T 吸収が弱い要因は、フロンティア軌道へのイリジウムの寄与が、ルテニウムやオスミウムと比較して小さいことであることを明らかにした。

### (3) 励起状態からの失活過程の制御

ルテニウム(II)錯体の 2,2':6',2''-terpyridine 配位子の 4' 位に様々な置換基を導入し、それらの光物性を詳細に検討したところ、電子求引性の置換基を用いると S-T 吸収が長波長化したとともに、励起状態の寿命が長くなった。例えばピリミジンを導入した錯体は、 $\lambda_{\text{abs}} < 720 \text{ nm}$  までの長波長吸収と  $\tau_{\text{em}} = 327 \text{ ns}$  の長寿命を実現した。すなわち、光増感剤として有用な二つの性質の改善を両立できた。これらのルテニウム(II)錯体の励起寿命の温度依存性等を詳細に検討した結果、励起状態を長寿命化できたのは、最低励起状態から熱平衡にある d-d 励起状態を経由した無輻射失活を抑制できたためであることを明らかにした。

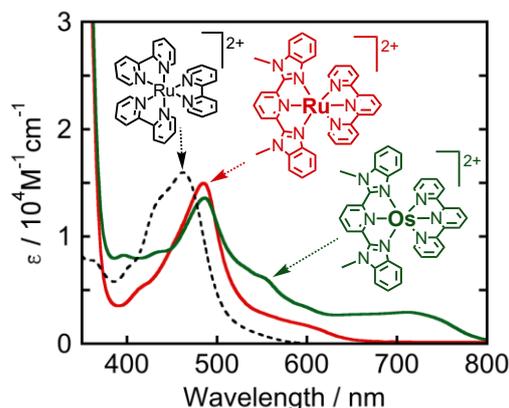


図 2. 金属錯体の吸収スペクトル: S-T 吸収を示さない  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (点線) と S-T 吸収を示す Ru(II)錯体および Os(II)錯体 (実線)

## 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）

1. 著者名 Ozawa Kyohei, Tamaki Yusuke, Kamogawa Kei, Koike Kazuhide, Ishitani Osamu	4. 巻 153
2. 論文標題 Factors determining formation efficiencies of one-electron-reduced species of redox photosensitizers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 154302 ~ 154302
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0023593	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yusuke Tamaki, Riho Murakoshi, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Ruthenium heteroleptic bis-tridentate complex as a photosensitizer utilizing longer-wavelength light
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 入倉 茉里、玉置 悠祐、石谷 治
2. 発表標題 可視光全域を吸収する光増感剤によるCO <sub>2</sub> 還元触媒反応
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊 裕春、玉置 悠祐、石谷治
2. 発表標題 Quaterpyridine配位子を有するRu(II)錯体のCO <sub>2</sub> 還元光触媒反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 入倉 茉里、玉置 悠祐、石谷 治
2. 発表標題 可視光全波長を活用できるレドックス光増感剤の開発とCO <sub>2</sub> 還元光触媒反応への応用
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 裕春、玉置 悠祐、石谷 治
2. 発表標題 低過電圧でCO <sub>2</sub> を還元するRu(II)触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

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

1. 発表者名 村越莉帆・玉置悠祐・芳賀正明・石谷治
2. 発表標題 半導体との複合化を志向したレドックス光増感ルテニウム( )錯体の開発
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 玉置悠祐・石谷治
2. 発表標題 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 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Osamu Ishitani
2. 発表標題 Photocatalytic systems for CO2 reduction consisting of metal complexes and semiconductors
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石谷治
2. 発表標題 CO2資源化を目指した人工光合成の開発：現状と将来展望
3. 学会等名 石油化学部会シンポジウム
4. 発表年 2018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)	東京工業大学・理学院・助教    (12608)	

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