

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750048

研究課題名(和文) 電子プールを組み込んだ人工Zスキーム型光触媒の創製とその高効率化

研究課題名(英文) Creation and Improvement of Artificial Z-scheme-type Photocatalysts Incorporating an Electron Pool

研究代表者

森本 樹 (MORIMOTO TATSUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40452015

研究成果の概要(和文):

ビスカルボニルレニウム(I)錯体に電子プールとしてビオローゲンをアルキル鎖で連結した錯体、加えてルテニウム(II)錯体を導入した新規複核錯体の合成に成功した。これらの錯体は光化学的反応条件下において一分子中に複数の電子を蓄積しながら、光触媒的に二酸化炭素を還元することがわかった。さらに、その反応中にレニウム錯体が犠牲還元剤を取り込んだトリカルボニル錯体に変換され、最終的に光触媒反応が抑制されることがわかった。

研究成果の概要(英文):

Rhenium(I) biscarbonyl complexes linked with a viologen moiety as an electron pool as well as the complexes having a ruthenium(II) complex were successfully synthesized. These complexes were found to exhibit accumulation of multi-electrons in one molecule and photocatalytic abilities for reduction of carbon dioxide. Moreover, it was found that the rhenium(I) biscarbonyl complex was converted into a rhenium(I) tricarbonyl complex bearing a sacrificial electron donor, which led to inhibition of the photocatalytic reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：光触媒・レニウム錯体・電子プール・人工Zスキーム・二酸化炭素還元

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題やエネルギー問題を背景として、可視光をエネルギー源とする種々の反応が注目を集めている。中でも、炭素の再資源化や人工光合成系の観点から、光エネルギーによる二酸化炭素還元に関する研究が脚光を浴びつつある。しかしながら、これら

のレドックス光反応系には、系中に発生する不安定な酸化・還元中間体と、それに起因する副反応等、解決・改善すべき問題点が数多く残されている。

特に、この系で必須条件となる効率的な多電子還元反応は、1光子で1電子しか駆動しない光誘起電子移動反応を用いる場合

に最も制御が困難なポイントである。例えば、光増感部となるルテニウム錯体と触媒部となるレニウム錯体を連結した  $\text{CO}_2$  二電子還元光触媒系では、2 電子移動を駆動するために「光増感部の励起 還元的消光触媒部への電子移動」のサイクルを複数回回転させる必要がある。従って、触媒部へ 1 電子供給された後、すぐに 2 電子目を供給できないという問題が生じる。また、光増感部から触媒部への電子移動を有利にするために、触媒部の LUMO レベルを光増感部のそれよりもできるだけ低く抑えなければならない。一方で、二酸化炭素還元能を損なわない程度の還元力は維持する必要があることから、光増感部と触媒部の LUMO レベルの厳密な制御等、非常に細微な分子設計が必要とされ、合成上の問題点ともなっている。

## 2. 研究の目的

従来型の光触媒系におけるこれら問題点を克服して、 $\text{CO}_2$  を二電子還元し  $\text{CO}$  を生成する新しい光触媒反応系の開発とその高効率化を目指す。具体的にはまず、可視光励起により一電子移動を駆動する光増感部と、 $\text{CO}_2$  を二電子還元する光触媒部の間に、電子を蓄積する、いわゆる電子プールを配置した複核錯体を開発する。光増感部によってくみ上げられた電子がいったん電子プールに蓄えられ、これが「電子蓄積ユニット」として定常的に電子を確保し、[光触媒部]において生成する光励起種に速やかに電子を供給する順次的 2 光子励起 (人工 Z スキーム型) 電子移動系を構築する。また、この複核錯体とそのモデルとなる錯体群の光化学的・光物理的性質と光触媒能を評価することで、光触媒の高機能化に必要な設計・合成指針と、その制御因子を明確にするとともに、得られた情報を基にして、光増感部、電子プール、光触媒部の各部分だけでなく、架橋部の種類・長さ・接続様式等を種々検討することで、光触媒部へ電子が流れ込みやすい構造も最適化する。次に、各構成部分の最適化を行った上で、電子蓄積ユニットを複数有する多核錯体を合成し、二酸化炭素還元反応に必要な多電子移動過程が、順次的な 2 光子励起によってスムーズに進行する新しい均一系光触媒系の構築を目指す。

## 3. 研究の方法

[光増感部]、[電子プール]、及び[光触媒部]をアルキル鎖で連結した複核錯体を合成する。光増感部としてルテニウム(II)トリス

ジイミン錯体、電子プールとしてピオロゲン、また触媒部には、ジイミン配位子を有するレニウム(I)錯体を配し、プロピル基等のアルキル鎖で架橋した複核錯体を合成する。光増感部には、犠牲剤(3級アミン等)による還元的消光を有利にするために電子求引性ジイミン配位子を、光触媒部には、還元力を向上するために電子供与性ジイミン配位子を導入することで、 $\text{CO}_2$  還元に適するようそれぞれの HOMO、LUMO レベルを調節する。また、[電子プール]-[触媒部]の接続は、光励起 MLCT 状態にあるレニウム錯体への電子移動を有利にするために、触媒部のジイミン配位子との接続を避け、その軸配位子であるホスフィン配位子と電子プールを連結する。また、その対照化合物もあわせて合成する。これらの複核錯体の  $\text{CO}_2$  還元光触媒能に加えて、光化学的・光物理的性質も詳細に検討する。

同時に、対照化合物となる各 3 部分のモデルと、電子蓄積ユニット([光増感部]-[電子プール]) および[電子プール]-[光触媒部]の部分構造を有するモデル錯体の計 5 錯体を合成する。複核錯体と対照化合物の両者に関して、吸収・発光スペクトル、過渡スペクトル、および、発光量子収率や励起寿命の測定を行うことで、各部位の発光過程、無輻射過程、および電子移動プロセスの速度論を明らかにする。さらに、電気化学的測定の結果を組み入れることで、錯体中で起こる光触媒反応に関係する過程を定量的に評価する。

$\text{CO}_2$  と犠牲剤が共存する複核錯体に、光増感部、触媒部、そしてその両方の吸収帯に対応する光を照射したときの  $\text{CO}$  発生量を追跡する。また、同一条件下で対照化合物の触媒反応も評価し、複核錯体の触媒能(触媒回転数、触媒反応速度)と比較検討することで、 $\text{CO}_2$  還元反応の機構を明らかにする。

## 4. 研究成果

$\text{CO}_2$  から  $\text{CO}$  への 2 電子還元反応の光触媒となることが知られているレニウム(I)錯体について、より高効率な光触媒反応の実現を目指して、安定的に電子を蓄積し、光触媒部への効率的な電子供給を可能にする電子プールをレニウム(I)錯体の近傍に配置した新規錯体を合成し、その光物性および光触媒能を評価した。光触媒部としてトリアリールホスフィン配位子を 2 個有するレニウム(I)錯体 *cis, trans*-[Re(diimine) ( $\text{CO}$ )<sub>2</sub>( $\text{PAR}_3$ )<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を用い、また、電子プールとしてピオロゲンをホスフィン配位子もしくはジイミン配位子にアルキル鎖で連結した錯体を合成した。こ

これらの錯体の発光スペクトルを測定したところ、電子プールを持たないレニウム錯体と比較して、それぞれ87%、77%の消光が観測された。さらに、犠牲還元剤トリエタノールアミンを含むN,N-ジメチルホルムアミド溶液に、アルゴン雰囲気下において365 nmの単色光を照射したところ、いずれの錯体の場合においても、ピオローゲンの1電子及び2電子還元由来する紫外可視吸収スペクトル変化が、続いてレニウム錯体の一電子還元種の生成に特徴的な吸収変化が観測された。このことから、これらの錯体は、分子内電子移動反応によって発光が大きく消光されるとともに、一分子中に3電子が蓄積されるという特異な性質を示すことがわかった。また、CO<sub>2</sub> 雰囲気下において同様の光照射を行ったところ、CO<sub>2</sub>還元光触媒反応が確認された。例えば、ホスフィン配位子に電子プールを連結した錯体の場合、アルゴン雰囲気下と比較して、分子内での電子蓄積の速度が遅くなると同時に、COの生成のターンオーバー数TN<sub>CO</sub>が2.1となった。さらに、光増感剤としてルテニウム(II)トリスビピリジン錯体を共存させるとTN<sub>CO</sub>が5.1まで増加した。

この結果をふまえて、CO<sub>2</sub>からCOへの2電子還元光触媒反応の高効率化を目指し、光増感部としてルテニウム(II)トリスビピリジン錯体、触媒部としてトリアリールホスフィン配位子を2個有するレニウム(I)ジイミンビスカルボニル錯体を用い、これらを電子蓄積部および架橋部としてピオローゲンを配して、アルキル鎖で連結した新しい複核錯体を設計し、合成に成功した。このレニウム(I)錯体部について、二酸化炭素還元光触媒反応中における構造変化を各種分析手法によって追跡した。In-situ赤外分光法や核磁気共鳴分光法から、光触媒反応の進行に伴って、レニウム上のホスフィン配位子が脱離し、さらにビスカルボニル錯体からトリカルボニル錯体に変換されることがわかった。また、犠牲還元剤として添加したトリエタノールアミンに由来する酸化生成物が、原料であるレニウム(I)錯体に付加することが質量分析法によって判明した。さらに、同位体標識実験等から、トリエタノールアミンがCO<sub>2</sub>に付加することで炭酸エステルを生成し、系中で生成するレニウム(I)トリカルボニル錯体に配位子として取り込まれ、それが光触媒としても機能することも明らかになった。このことは、トリエタノールアミンが明反応・暗反応のいずれにおいても、二酸化炭素還元光触媒反応にとって重要な反応中間体・生成物を与えることを強く示唆している。最終的に、

ビスカルボニル錯体から生成したトリカルボニル錯体のジイミン配位子に、水素2個が付加することで芳香族配位子が還元され、可視光領域の吸収帯が大幅に減少し、COの生成が抑えられることがわかった。今回明らかにしたレニウム錯体部の失活・分解プロセスは、さらに高効率な光触媒反応を実現する上で重要な設計指針を与えると期待される。

#### 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6件)

1. Tatsuki Morimoto, Junji Tanabe, Kazuhiko Sakamoto, Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, 'Selective H<sub>2</sub> and CO Production with Rhenium(I) Biscarbonyl Complexes as Photocatalyst' *Research on Chemical Intermediates*, in press.
2. Tatsuki Morimoto, Megumi Ito, Kazuhide Koike, Tatsuhiro Kojima, Tomoji Ozeki, Osamu Ishitani, 'Dual Emission from Rhenium(I) Complexes Induced by Inter-ligand Aromatic Interaction' *Chemistry - A European Journal*, **2012**, *18*, 3292-3304.
3. Yusuke Tamaki, Katsuhiro Watanabe, Kazuhide Koike, Haruo Inoue, Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, 'Development of highly efficient supramolecular CO<sub>2</sub> reduction photocatalysts with high turnover frequency and durability' *Faraday Discussions*, **2012**, *155*, 115-127.
4. Hiroyuki Takeda, Kazuhide Koike, Tatsuki Morimoto, Hiroki Inumaru, Osamu Ishitani, 'Photochemistry and photocatalysis of rhenium(I) diimine complexes' *Advances in Inorganic Chemistry*, **2011**, *63*, 137-186.
5. 森本 樹、ルテニウム錯体を用いた水の酸化による酸素発生、触媒、**2010**, *52*, 58.
6. Yasuo Matsubara, Kichitaro Koga, Atsuo Kobayashi, Hideo Konno, Kazuhiko Sakamoto, Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, 'Development of an Efficient and Durable Photocatalytic

System for Hydride Reduction of an NAD(P)<sup>+</sup> Model Compound Using a Ruthenium(II) Complex Based on Mechanistic Studies' *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 10547-10552.

[学会発表](計10件)

1. 森本 樹・石谷 治, 「レニウム複核錯体を用いた二酸化炭素還元光触媒系」, 日本化学会第92春季年会, 2012.03.28、慶応義塾大学(東京)
2. Tatsuki Morimoto, Marina Tanaka, Yuki Nakagawa, Osamu Ishitani, 'Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Multi-nuclear Rhenium(I) Complexes' 第61回 錯体化学討論会(招待講演), 2011.09.17, 岡山理科大学(岡山)
3. 森本樹・田中真璃奈・中川優樹・船田裕佑・小池和英・石谷治, 「リング状レニウム多核錯体の多電子蓄積能と光増感作用を利用した二酸化炭素還元反応光触媒系」, 第22回光化学討論会, 2011.09.08, 宮崎市河畔コンベンションエリア(宮崎)
4. Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, 'PHOTOFUNCTIONAL PROPERTIES OF RHENIUM(I) COMPLEXES WITH AN ELECTRON POOL' 19th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, 2011.07.04, Atrium, University of Strasbourg, Strasbourg (France)
5. Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, 'Photocatalytic System for CO<sub>2</sub> Reduction Based on Multi-nuclear Rhenium(I) Complexes' NIMS International Symposium on Photocatalysis and Environmental Remediation Materials 2011, 2011.01.17, Japan・Tsukuba
6. Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, 'Photochemical and photocatalytic properties of rhenium(I) complexes bearing a viologen moiety' 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.19, USA・Honolulu
7. Tatsuki Morimoto, Manipulation of 'Photophysical Properties of Metal Complexes by Inter-Ligand Aromatic Interaction' Kyushu University Global COE Program "Science for Future Molecular Systems" 14th International Workshop, 2010.11.19, 日本・福岡
8. 森本樹・伊藤めぐみ・小池和英・石谷治, 「レニウム錯体における配位子間p-p相互作用による物性変調機構」, 第22回 配位化合物の光化学討論会, 2010.08.04, 日本・富山
9. 森本 樹・石谷 治, 「電子プールを組み込んだレニウム(I)錯体の光物性と光機能性」, 第60回 錯体化学討論会, 2010.09.28, 日本・大阪
10. Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, 'Photocatalytic and Photophysical Properties of Rhenium(I) Complexes Modulated by Inter-ligand Aromatic Interaction' NIMS Conference 2010, 2010.07.13, Japan・Tsukuba

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ishitani/member/morimoto.files/morimoto.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

森本 樹 (TATSUKI MORIMOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 40452015