

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：32692

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810036

研究課題名(和文) 高効率な光増感作用を示す新規光機能性金属錯体の創製

研究課題名(英文) Creation of New Photofunctional Metal Complexes Exhibiting Efficient Photosensitization

研究代表者

森本 樹 (MORIMOTO, Tatsuki)

東京工科大学・コンピュータサイエンス学部・講師

研究者番号：40452015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：発光性および二酸化炭素還元光触媒能を有するレニウム(I)錯体を環状に連結したレニウム多核錯体が、その核数や連結様式を種々変化させることで、錯体内の配位子間相互作用に由来する高効率な光増感特性だけでなく、強発光性や多電子蓄積能を示すことを明らかにした。特に、最も長い励起寿命を有する環状多核錯体を光増感剤として用いる二酸化炭素還元光触媒反応を検討し、これまで報告されている中で最も高い反応量子収率を示す光触媒系を実現した。さらに、配位子間相互作用に基づく正四面体型銅(I)錯体の合成にも挑戦し、平面配位子間の芳香環相互作用を有する錯体を得たが、十分な発光性を示す安定な銅錯体を得るには至らなかった。

研究成果の概要(英文)：It was revealed that ring-shaped multi-nuclear rhenium(I) complexes exhibited efficient photosensitization as well as strong emission and multi-electron accumulation owing to the interligand aromatic interaction by changing the number of the nuclei and the modes of the linkage. In particular, the highest reaction quantum yield of photocatalytic CO₂ reduction was achieved by using a ring-shaped multi-nuclear rhenium(I) complex as a photosensitizer, which showed the longest excitation lifetime. Moreover, other new tetrahedral copper(I) complexes involving aromatic interaction were obtained, but they did not show significant thermal stability and emission properties.

研究分野：無機化学

キーワード：レニウム錯体 銅錯体 芳香環相互作用 光増感剤 強発光性 光触媒 二酸化炭素還元

1. 研究開始当初の背景

太陽電池、発光材料や光触媒の開発において、ルテニウム、イリジウムやレニウム錯体に代表される光機能性金属錯体の吸収・発光特性を精密に制御することは必要不可欠である。従来この制御には、共有結合的な置換基の導入による電子的効果が用いられてきた。しかし、芳香族ジイミン配位子とトリアリールホスフィン配位子を有するレニウム(I)錯体において、配位子間芳香環相互作用によって光物性が変調され、発光量子収率の増大・励起寿命の長寿命化に加えて、吸収の長波長化と発光の短波長化という、従来の手法では実現しえない、相反する二つの物性変調が同時に実現することが、研究代表者らによって明らかにされてきた。さらに、この特異な物性変調が芳香族配位子の相対配置(錯体の立体配座)に起因することを明らかにし、これを利用して単核レニウム(I)錯体からの Dual Emission を実現し、さらに、その物性を利用した光触媒系の開発にも展開している。しかしながら、この非共有結合的相互作用による物性制御は、簡便に合成できる錯体を用いた系に限られており、より積極的にこの相互作用を利用し、機能改変を行う、もしくは、他の金属錯体に適用された例はなかった。

2. 研究の目的

この配位子間相互作用を構造規制によって増強する、また、レニウム錯体以外の金属錯体にも適用することで、新しい光機能性金属錯体を合成し、高効率な光増感剤を構築することを旨として、以下の研究目的を設定した。

(1) 構造規制に基づく配位子間相互作用の増強によるレニウム(I)錯体の強発光化
強制的に強い配位子間相互作用を引き起こすために、レニウム(I)錯体を架橋部で連結した新規レニウム(I)多核錯体を開発する。この構造規制(ホスフィン配位子の回転運動の規制等)によって、発光量子収率の増加や励起寿命の長寿命化等の強発光性が誘起されるかを検証することで、配位子間相互作用による物性変調の有用性を示すとともに、高効率な光増感剤の開発を行う。

(2) 配位子間相互作用に基づく新規発光性銅(I)錯体の創製

嵩高い置換基を配したジイミン配位子による構造の剛直化によって発光性を発現させる手法がとられてきた銅(I)錯体について、配位子間の非共有結合的相互作用による構造と物性のマニピュレーションという新手法を用いることで、芳香族配位子を近接させた新規銅(I)錯体を合成し、発光過程を制御、さらに強発光性の誘起を目指す。また、配位子間相互作用による物性変調の概念が正四面体型錯体においても有効に機能することを検証し、また、元素戦略も見据えた、従来法に依らない次世代の発光性銅(I)錯体を開発する。

3. 研究の方法

配位子間に強い芳香環相互作用を働かせるために、レニウム錯体中の配位子を架橋部で連結して構造規制を施した新しいレニウム錯体を合成し、ホスフィン配位子の構造(立体配座)解析を1次元・2次元核磁気共鳴分光法、赤外吸収スペクトル、単結晶X線構造解析等によって行った。さらに、光物性(発光寿命の長短、吸収・発光極大のシフト、発光量子収率の増減等)および電気化学的物性(還元電位等)を調べ、特に、その強発光性と励起状態の安定性に注目し、光増感剤として優れた性能を有するかを評価した。加えて、光増感剤として好ましい性質を有する錯体を二酸化炭素還元光触媒に用い、効率的な光増感作用と光触媒作用を発揮できるかを検証した。

また、配位子間相互作用に基づく新しい物性変調手法の汎用性をさらに拡張するために、芳香族配位子間の距離を十分に近づけた正四面体構造を有する新規発光性銅(I)錯体の合成を行った。一例として、1,10-フェナントロリン等の二座配位子と相互作用できる、芳香環を置換基として持つ単座配位子2-アリールピリジン等を有する新規正四面体銅(I)錯体を合成した。この銅錯体についても、固体中および溶液中における立体構造を解析し、さらにそれに伴う物性変化を評価することで、構造規制による配位子間相互作用の増強が諸物性に与える影響とその相関を詳細に検討した。

これらの実験を通じて、この新しい物性変調法の適用範囲や有用性を明らかにするとともに、優れた性能を示す光増感剤を構築した。

4. 研究成果

(1) 高効率な光増感作用と強発光性を示す金属錯体の創製を目指して、レニウムジイミン錯体を二座ホスフィン配位子で連結し、各レニウム錯体ユニットが構造規制された環状レニウム多核錯体を種々合成した。その吸収・発光特性は、その核数や架橋鎖の長さに大きく依存した。その一例として、吸収・発光極大のシフトの大きさは環構造のサイズ、剛直性と相関が見られた。また、環骨格の小さい錯体は高い発光量子収率を示し、40%を超える強発光性レニウム錯体の合成に成功した。さらにこの錯体は5 μ sを超える励起寿命を有することがわかり、光増感剤として有利な光物性を有することがわかった。

さらに、環状多核錯体は複数の電子を一分子中に蓄積することが可能で、核数とレニウム中心間距離に応じて、蓄積電子数や酸化還元特性に違いが見られることが明らかになった。

長寿命な励起状態を有するこの錯体を光増感剤、配位活性なレニウム単核錯体を触媒として、犠牲還元剤存在下、可視光を照射して二酸化炭素還元光触媒反応を行った。その

結果、犠牲還元剤の約9割が消費されるまで順調に光触媒反応が進行し、また反応条件を最適化することで、その反応量子収率は82%に達した。この収率はこれまで報告されている二酸化炭素還元光触媒の中で最も高い数値である。

光触媒反応中における変化を紫外可視分光法によって追跡したところ、光触媒反応中で光増感剤が触媒錯体に効率よく電子を渡し、触媒として働いている錯体が分解するまでの間安定に存在し続け、光増感剤として機能していることが明らかになった。このことは、今回開発した光増感剤が好ましい光物性を持っているだけでなく、高い安定性も持ち合わせていることを明確に示している。

(2) 配位子間相互作用を有する正四面体型金属錯体として、フェナントロリンとフェニルピリジン2個を配位子とする銅(I)錯体の合成を試みたところ、それぞれの配位子が1個ずつ配位した錯体が得られることがわかった。同様の生成物は他の配位子を用いた場合にも確認され、例えば、立体障害を小さくしたフェニルイミダゾールを用いた場合にも、それぞれの配位子が1個ずつ配位した錯体が得られた。これらの事実から、当初目的としていた2カ所の配位子間相互作用を持つ銅(I)錯体の生成は困難で、相互作用部位を一点しかもたない錯体が主生成物であることが明らかになった。

さらに、ここで得られた1カ所のみ配位子間相互作用を有する銅(I)錯体は、空気中では不安定で、すぐに酸化され、非常にユニークな構造をした銅(II)4核錯体に変換することが、X線結晶構造解析から明らかになった。この4核錯体が即座に生成するために、今回得られた銅(I)錯体について、その配位子間相互作用の強弱や物性変調を解析することができず、発光性錯体を得るに至らなかった。

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7件)

1. Asatani, T.; Nakagawa, Y.; Funada, Y.; Sawa, S.; Takeda, H.; Morimoto, T.; Koike, K.; Ishitani, O. "Ring-Shaped Rhenium(I) Multinuclear Complexes: Improved Synthesis and Photoinduced Multielectron Accumulation" *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7170-7180. (DOI: 10.1021/ic501196q) (査読有)
2. 森本樹, 石谷治, 「太陽の光を化学物質に蓄える-人工光合成をめざして-」 *化学と教育*, **2014**, *62*, 454-455. (査読無)
3. 森本樹, 石谷治, 「高効率な二酸化炭素還元を実現する光触媒系の開発」 *ファインケミカル*, **2014**, *43*, 53-58. (査読無)
4. Morimoto, T.; Nakajima, T.; Sawa, S.; Nakanishi, R.; Imori, D.; Ishitani, O. "CO₂

Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine" *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825-16828. (DOI: 10.1021/ja409271s) (査読有)

5. Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Yamazaki, Y.; Ishitani, O. "Red-Light-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ using Os(II)-Re(I) Supramolecular Complexes" *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10902-10909. (DOI: 10.1021/ic4015543) (査読有)
6. Morimoto, T.; Nishiura, C.; Tanaka, M.; Rohacova, J.; Nakagawa, Y.; Funada, Y.; Koike, K.; Yamamoto, Y.; Shishido, S.; Kojima, T.; Saeki, T.; Ozeki, T.; Ishitani, O. "Ring-Shaped Re(I) Multinuclear Complexes with Unique Photofunctional Properties" *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266-13269. (DOI: 10.1021/ja406144h) (査読有)
7. Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Ishitani, O. "Substantial Improvement in the Efficiency and Durability of a Photocatalyst for Carbon Dioxide Reduction Using a Benzoimidazole Derivative as an Electron Donor" *J. Catal.* **2013**, *304*, 22-28. (DOI: 10.1016/j.jcat.2013.04.002) (査読有)

〔学会発表〕(計17件)

1. MORIMOTO, Tatsuki, "Development of New Photocatalysts for the Highly Efficient Reduction of Carbon Dioxide", 日本化学会第95春季年会, 2015年03月26日, 千葉県船橋市・日本大学.
2. 深澤優貴・竹田浩之・森本 樹・田中誠一・恩田 健・石谷 治, 「直線状構造を有するレニウム(I)多核錯体の合成とエネルギー移動」, 日本化学会第95春季年会, 2015年03月26日, 千葉県船橋市・日本大学.
3. 井森大介・森本 樹・小池和英・石谷 治, 「Re(I)二核錯体を用いたCO₂還元光触媒反応」, 日本化学会第95春季年会, 2015年03月26日, 千葉県船橋市・日本大学.
4. 山崎康臣・森本 樹・石谷 治, 「カップリング反応を用いた光機能性多核錯体の合成」, 日本化学会第95春季年会, 2015年03月26日, 千葉県船橋市・日本大学.
5. 古賀吉太郎・森本 樹・石谷 治, 「Ru(II)錯体を光触媒として用いたNAD(P)モデル化合物の面不斉還元」, 日本化学会第95春季年会, 2015年03月26日, 千葉県船橋市・日本大学.
6. 森本 樹, 「レニウム(I)錯体によるCO₂分子捕捉の反応機構」, 新学術領域「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合」第3回シンポジウム, 2015年01月31日, 東京都八王子市・首都大学東京.
7. Tatsuki MORIMOTO, Takuya NAKAJIMA, Eishiro KATO, Osamu ISHITANI,

- “Capturing carbon dioxide for photocatalytic CO₂ reduction”, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014年11月26日, 兵庫県淡路市・淡路夢舞台国際会議場.
8. Yuki FUKASAWA, Kenji OHASHI, Hiroyuki TAKEDA, Tatsuki MORIMOTO, Osamu ISHITANI, “Synthesis and optical property of linear shape rhenium complex”, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014年11月25日, 兵庫県淡路市・淡路夢舞台国際会議場.
 9. 森本 樹・中島拓也・加藤 詠詩朗・石谷 治, 「レニウム錯体による CO₂ 分子の捕捉と光触媒的還元反応」, 2014年光化学討論会, 2014年10月11日, 北海道札幌市・北海道大学.
 10. Tatsuki Morimoto, “CAPTURE AND PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE”, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design (招待講演), 2014年09月18日~2014年09月19日, 東京都千代田区・駐日英国大使館.
 11. 古賀 吉太郎・森本 樹・小池 和英・石谷 治, 「ルテニウム(II)ヒドリド錯体による NAD(P)モデル化合物の還元反応の速度論的解析」, 錯体化学会第64回討論会, 2014年09月19日, 東京都文京区・中央大学.
 12. 井森 大介・森本 樹・石谷 治, 「Re 二核錯体を用いた CO₂ 還元光触媒反応」, 錯体化学会第64回討論会, 2014年09月18日, 東京都文京区・中央大学.
 13. 深澤 優貴・山崎 康臣・竹田 浩之・森本 樹・石谷 治, 「直線状構造を有するレニウム(I)多核錯体の合成と光物性」, 錯体化学会第64回討論会, 2014年09月18日, 東京都文京区・中央大学.
 14. 山崎康臣, 竹田浩之, 森本樹, 小池和英, 石谷治, カップリング「反応を用いて合成した新規多核錯体の光物性と光触媒特性」, 第26回配位化合物の光化学討論会, 2014年08月07日, 東京都八王子市・首都大学東京.
 15. 森本 樹, 「Development of New Photocatalysts for the Highly Efficient Reduction of Carbon Dioxide」, 日本化学会第94春季年会, 2014年03月28日, 愛知県名古屋市・名古屋大学.
 16. 森本 樹・井森 大介・田中真璃奈・Jana Rohacova・小池 和英・石谷 治, 「構造規制されたレニウム(I)錯体の光物性とその光触媒反応系」, 2013年光化学討論会, 2013年09月11日, 愛媛県松山市・愛媛大学.
 17. T. Morimoto, C. Nishiura, Y. Nakagawa, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Funada, K. Koike, Y.

Yamamoto, T. Ozeki, O. Ishitani, “Unique Photofunctional Properties of Ring-Shaped Re(I) Multinuclear Complexes” 5th Gratama Workshop, 2013年05月30日, 東京都目黒区・東京工業大学.

〔図書〕(計2件)

1. 園池公毅、大友征宇、川上恵典、神谷信夫、溝口正、民秋均、牧野周、出羽毅久、池内昌彦、西村美保、鹿内利治、倉重佑輝、加藤裕介、坂本亘、広瀬脩、長谷あきら、大河浩、木下俊則、嶋田友一郎、森本樹(他35名), 光合成研究と産業応用最前線「光エネルギーを用いて炭酸ガスを還元する光触媒系の開発」, エヌ・ティー・エス, **2014**, 446 (253-261).
2. 森本樹、石谷治, 二酸化炭素を還元できる光触媒, 日本工業出版, **2013**, 63 (31-35).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cloud.teu.ac.jp/public/CSF/morimototk/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

森本 樹 (MORIMOTO, Tatsuki)

東京工科大学・コンピュータサイエンス部・講師

研究者番号: 40452015