

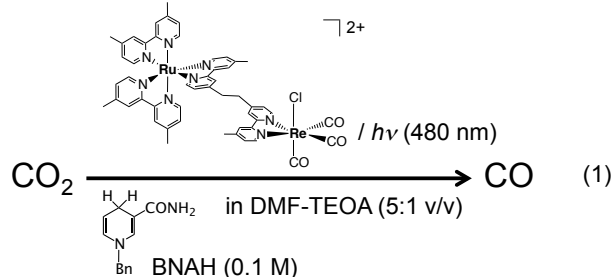
論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ru(II)-Re(I)超分子光触媒のCO ₂ 還元光触媒特性と素過程の速度に対する架橋配位子の影響
Title(English)	
著者(和文)	大久保圭
Author(English)	Kei Ohkubo
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10066号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,岡田 哲男,腰原 伸也,河合 明雄,前田 和彦,恩田 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10066号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

【序】化石資源の大量消費によるエネルギーおよび炭素資源の枯渇や地球温暖化の進行は、人類の将来にとって深刻な問題である。これらを一挙に解決する方法として、太陽光をエネルギー源として用い、CO₂を光触媒によって、高エネルギーの炭素資源へ変換する人工光合成システムの構築が望まれている。

近年、遷移金属錯体を用いた人工光合成の研究が盛んに行われている¹。当研究室では、可視光をよく吸収し、電子移動を駆動することができる Ru 錯体と、CO₂を CO へと選択的に還元することができる Re 触媒を連結した超分子光触媒を用いて、犠牲還元剤

BNAH 共存下、可視光照射によって CO₂を CO へと選択的に還元することに成功している (式 1)²。超分子光触媒の性能は、架橋配位子に大きく依存する。例えば、式 1 に示した超分子光触媒 (架橋部の炭素数 2) の CO₂還元光触媒能は、架橋部の炭素数を 4、6 と増やすと低下する。これは、炭素数が 2 のもの



において、Ru 錯体部と Re 錯体部間に弱い電子的相互作用が発現し、Ru 錯体部の励起状態における酸化力が増強した結果、還元剤による還元的消光の効率が向上したためと推測されている。このように、錯体部間の電子的相互作用は超分子光触媒の光触媒能に影響を及ぼすことが分かっているが、架橋配位子を変えることにより発現する電子的相互作用が与える光電子移動過程、および光触媒特性への影響に関する定量的情報は不足していた。また、架橋配位子の性質が大きな影響を与えられ、一電子還元された Ru 錯体部から Re 錯体部への分子内電子移動の速度はこれまで求められていなかった。そこで本研究では、エチレン鎖を 1 本もしくは 2 本導入した Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の、光物性、電気化学的性質および光触媒特性を調べる

ことで、架橋配位子を経由した錯体部間の電子的相互作用と光触媒特性の相関について詳細に検討を行った。また、Fig. 1

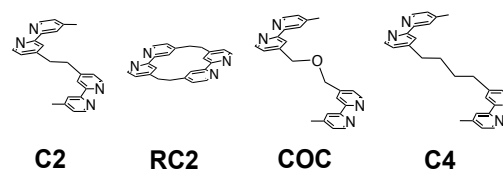


Fig. 1 Bridging ligand

に示す架橋配位子により結合された超分子光触媒の Ru 光増感部から Re 触媒部への分子内電子移動過程の速度を、時間分解 IR 測定によって決定することに成功した。

【結果と考察】

1. Ru(II)-Re(I)超分子光触媒への環状型架橋配位子の導入

1 本のエチレン鎖で 2 つのピリジンを連結した架橋配位子 C2 と比較して、より強い電子的相互作用の発現が期待される 2 本のエチレン鎖を有する環状型架橋配位子 RC2 を 2 種の Ru(II)-Re(I)超分子光触媒 (Fig. 2) に導入した新規超分子光触媒を合成した。これら超分子光触媒の Ru(II)錯体部の光励起状態はいずれも BNAH によって還元的消光を受けたが、その効率は、RC2 で連結したものが C2 で連結したものよりも向上した。この還元的消光過程は、光触媒反応の初期過程なので、光触媒機能の向上に繋がると考えられる。実際、[Ru-RC2-ReCl]²⁺ の場合、その CO₂還元光触媒能は、

[Ru-C2-ReCl]²⁺ と比べて 20%向上した。一方で、

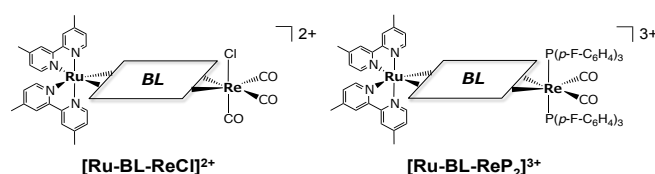


Fig. 2 Supramolecular complexes [Ru-BL-ReCl]²⁺, [Ru-BL-ReP₂]³⁺

$[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ の光触媒能は、 $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ よりも 40%低下した。この違いが生じた原因は、 CO_2 還元光触媒反応の機構を解明することによって、以下のように明らかになった。

$[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ と $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ を用いた光触媒反応後の溶液をエレクトロスプレー質量分析により解析すると、いずれの超分子光触媒においても、その一部の Re 錯体部が $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^+$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{N}^{\wedge}\text{N} =$ 架橋配位子) 骨格へと変換されていることが分かった。 $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ の場合、その一部が、光触媒反応初期に $[\text{Ru-C2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ へと変換され、光照射 120 分後には、 $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ と $[\text{Ru-C2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ の比が 1 : 6 で光定常状態に達した。また、 CO 生成には、反応初期に誘導期間が観測された。光定常状態に達した後は、ほぼ等速で CO 生成が進行した。このことは、 $[\text{Ru-C2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ が真の光触媒として働き、残った $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ は光化学的に電子を供給するレドックス光増感剤として機能していることを示唆している。一方、 $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ の場合、 $[\text{Ru-RC2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ への構造変化が $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ と比べて遅かった。しかし、光照射を続けると $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ は連続的に減少し続け、 $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ と $[\text{Ru-RC2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ の間に光定常状態は観測されなかった。

これら超分子光触媒の電気化学測定を行った結果、 $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ の Re 錯体部の還元は、 $[\text{Ru-C2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ のオンセット還元電位とほぼ同じ電位で観測されたのに対し、 $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ の Re 錯体部の還元は、 $[\text{Ru-RC2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ のオンセット電位よりも約 100 mV 正側で観測された。このことは、 $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ の一電子還元種から $[\text{Ru-RC2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ への電子移動が、 $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ の一電子還元種から $[\text{Ru-C2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ への電子移動と比べて起こり難いことを明確に示している。

以上の実験結果より、 $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ の光触媒能が $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ と比べて低かった原因は、主に以下の 2 点であると考えられる。 $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ は、錯体部間に強い電子的相互作用が発現したことによって、(i)一電子還元状態において、Re 錯体部の架橋配位子のジイミン部位に電子はより局在化し、それに伴って Re 中心の電荷密度が相対的に低下したため、リン配位子の脱離が起こり難くなった。また、(ii) $[\text{Ru-RC2-ReP}_2]^{3+}$ における Re 錯体部の還元電位が低下した結果、真の光触媒である $[\text{Ru-RC2-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ への電子移動が吸エルゴンのようになった。

2. Ru(II)-Re(I)超分子光触媒における還元的消光および分子内電子移動過程への架橋配位子の影響

架橋配位子を経由した電子的相互作用が、還元的消光速度および光触媒特性にどのような影響を与えるのかについて評価するために、Fig. 1 に示した 4 つの架橋配位子を有する超分子光触媒 $[\text{Ru-BL-Re}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}_2)]^{2+}$ の、BNAH による消光効率と光触媒特性の相関について検討した。その結果、電子的相互作用を強く発現する架橋配位子を有する場合に、より高い消光の効率を与えること、また高い消光効率が観測された光触媒は、その CO_2 還元量子収率も向上することが明らかとなった。

還元剤として 1,3-dimethyl-2-aryl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を用いた時間分解 IR によって、一電子還元された Ru 錯体部から Re 錯体部への分子内電子移動速度の測定を試みた。典型的な例として $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ の時間分解 IR の結果について述べる。レーザー光照射直後から、 1866 cm^{-1} と 1942 cm^{-1} に、Ru 錯体部の一電子還元種の減少（初期には $^3\text{MLCT}$ 励起状態の減少も一部含まれる）に対応する負のピークが増大し、それに伴って、より低波数側 ($1836, 1907 \text{ cm}^{-1}$) に新たな吸収帯の立ち上がり観測された。これは、Re 錯体部における CO 配位子への π -逆供与が増加したことを示しており、Re 錯体部が還元されたと考えるとよく理解できる。すなわち、目的の分子内電子移動が観測されたことになる。 1836 cm^{-1} のピーク、すなわち Re 錯体部の一電子還元種の増加過程のプロットは、Ru 錯体部位の $^3\text{MLCT}$

励起状態の BIH による還元的消光、およびそれによって生成した Ru 錯体部の一電子還元種から Re 錯体部への電子移動を想定した速度式により良くフィッティングされた。この結果から、 $[\text{Ru-C2-ReP}_2]^{3+}$ における分子内電子移動速度定数 k_e は $1.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と求まった。他の超分子光触媒においても同様の方法で k_e を求めた。得られた分子内電子移動速度は、最も遅いもの (C4 を架橋配位子) でも $k_e = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ とかなり速く、これらは例えば、光触媒機能を評価した溶液中での BIH (0.1 M) による $[\text{Ru-BL-ReP}_2]^{3+}$ の光励起状態の消光速度よりも速い ($k_q[\text{BIH}] \approx 1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)。また、架橋配位子を経由した電子的相互作用が強いほど分子内電子移動は速いことが分かった。さらに、分子内電子移動の機構を検討したところ、架橋配位子の架橋鎖長と電子移動速度定数の関係から、これらの超分子光触媒の分子内電子移動の機構が、 σ 結合を介したスルーボンドによるものであることが分かった。

【参考文献】

- (1). H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 346-354.
- (2). K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, 207, 109-114.

【報文目録】

- (1) Ohkubo, K.; Yamazaki, Y.; Nakashima, T.; Tamaki, Y.; Koike, K.; Ishitani, O. "Photocatalyses of Ru(II)-Re(I) Binuclear Complexes Connected with Two Ethylene Chains for CO₂ Reduction" *J. Catal.*, **2016**, *accepted*.
- (2) Ohkubo, K.; Koike, K.; Tanaka, S.; Onda, K.; Ishitani, O. "Intramolecular electron transfer process in Ru(II)-Re(I) binuclear complexes with various bridging ligands" *in preparation*.
- (3) Kato, E.; Takeda, H.; Koike, K.; Ohkubo, K.; Ishitani, O. "Ru(II)-Re(I) Binuclear Photocatalysts Connected by -CH₂XCH₂- (X = O, S, CH₂) for CO₂ Reduction" *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3003-3012.

【講演目録】

- (1) 大久保圭・小池和英・田中誠一・恩田健・石谷治 "Ru(II)-Re(I)超分子光触媒における架橋配位子の影響：分子内電子移動速度と光触媒特性の相関" 第27回配位化合物の光化学討論会, 佐渡, 2015. 8.
- (2) Ohkubo, K.; Koike, K.; Ishitani, O. "Synthesis of new Ru(II)-Re(I) supramolecular complexes and their photocatalysis for CO₂ reduction" 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, P5-31, Awaji, 2014.11.