

光捕集機能や光触媒機能を有する多核金属錯体の創製

— 金属錯体の光化学研究からの時間分解測定への期待 —

東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻

石谷 治

【序】

金属錯体を集積化する技術は長足の進歩を遂げているが、光機能を持つ金属錯体を多核化し、新たな機能を発現させた研究例はまだ少ない。どのような結合で連結すれば、個々の錯体の光特性を維持できるのか、さらに高次の光機能性を付与するためには、どのような錯体の組み合わせが必要か、光機能性超分子金属錯体を創製するための方法論の確立が待たれている。本講演では、レニウムカルボニルピリジン錯体を中核に用い、異種もしくは同種の金属錯体との集積化により発現する興味ある光機能性について報告する。単核レニウム錯体は、(1) 室温溶液中、強く発光する、(2) 二酸化炭素の光還元触媒として働く等、興味深い光機能を示すことがよく知られている¹⁾。

また講演では、金属錯体の光化学研究を進めるために欠くこととできない時間分解測定に関して、我々が行っている研究と今後の課題についても述べる。

【強発光性 Re(I) 多核錯体】

我々が独自に見出した光配位子交換反応を活用することにより、直鎖状及びリング状レニウム多核錯体 (図 1 および 2) の一般的合成法を確立した²⁾。リン架橋配位子を用いると、多核化しても、その発光特性は維持もしくは強化されることが分かった。この合成法を用いると、異なるレニウム錯体を順次的に結合させていくことができる。

この特長を生かし、様々な、HOMO および LUMO 軌道のエネルギーを持つレニウム錯体を連結し、分子内で (1) 光を一方方向に流す、(2) 中心に集光する、(3) エネルギー移動と電子移動を順次的に起こす超分子の開発に成功した。また、直鎖状およびリング状レニウム多核錯体は、二酸化炭素還元反応の優れた光触媒としても働くことを見出した。

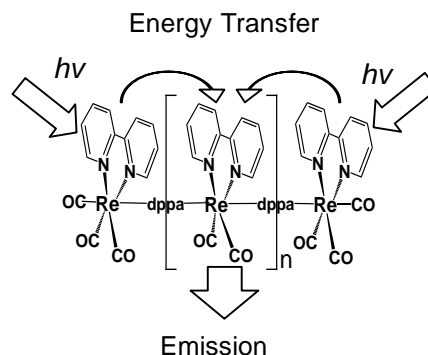


図 1. 直鎖状 Re(I) 多核錯体

n = 0 - 18

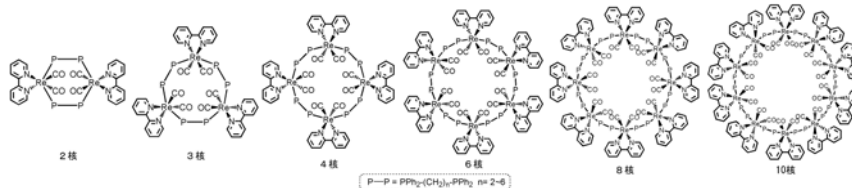


図 2. リング状 Re(I) 多核錯体

【超分子錯体光触媒】

上述したようにルテニウムビピリジン錯体は、効率の良い CO₂ 還元的光触媒であることが知られているが、これらの錯体は可視部の吸収は弱く、太陽光を有効に利用できない欠点がある。本研究では、太陽光を効率良く吸収できるルテニウムビピリジン錯体とルテニウム錯体を連結することにより、可視光により高い効率で二酸化炭素を還元する光触媒の開発に成功した (図3) ³⁾。

種々の時間分解分光法や電気化学測定の結果から、本光触媒反応は、図4に示す機構で進行していることがわかった。

- (1) Ru 部による光吸収と、その ³MLCT 励起状態の生成により反応は開始される。
- (2) この ³MLCT 励起状態は、BNAH により還元的に消光され、Ru は元の2価に戻る。
- (3) この電子が、架橋配位子のルテニウム側に移動する。
- (4) ルテニウムサイトの再励起と還元的消光を経て CO₂ の還元が進行する。

これらの結果を基にして、Ru-Re 超分子錯体の性能向上を図った結果、可視光での CO₂ 還元の量子収率を 0.31 まで向上させることに成功した。

【文献】

- (1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2023-2031; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15544-15555; *Dalton Trans.*, **2005**, 385-395; *Res. Chem. Intermediat.* **2007**, 33, 37-48; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1996**, 96, 171-174; *Organometallics*, **1997**, 16, 5724-5729; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1019-1023..
- (2) *Chem. Commun.*, **2001**, 1514-1515; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4712-4717; *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2777-2783; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11448-11455.
- (3) *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2326-2336; *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, 6, 454-461.

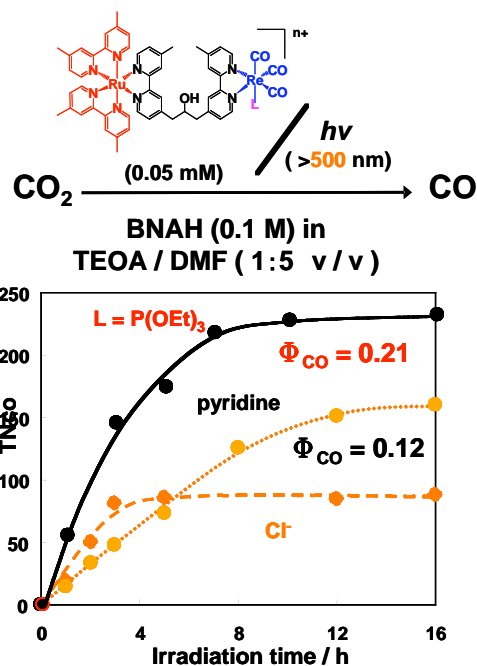


図3. 様々なペリフェラル配位子Lを有するRu-Re超分子錯体の光触媒特性

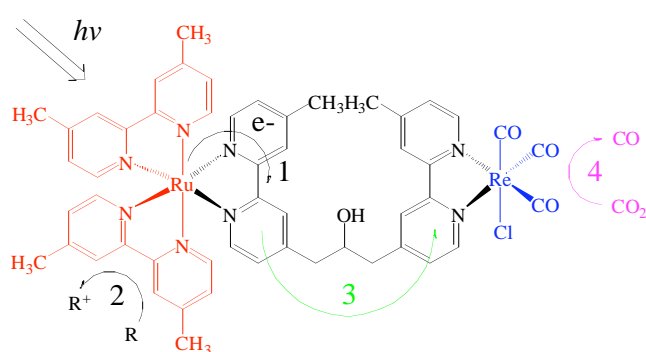


図4. 反応機構