

# 研究報告書

## 「アリールホウ素化合物による化学的光エネルギー変換への展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 作田 絵里

### 1. 研究のねらい

本研究では、アリールホウ素化合物およびアリールホウ素を置換基として有する新規遷移金属錯体の光酸化還元反応に基づく光エネルギー変換系の開拓を目標に研究を行う。

近年、エネルギー問題や地球温暖化対策に向けたエネルギー変換技術の開発は緊急の課題であり、多くの研究者が様々なアプローチから取り組んでいる。しかしながら、可視光あるいは太陽光を利用し、効率的な光エネルギー変換を達成するには多くの問題がある。本研究では、これまで全く研究されていない、大変興味深い光化学特性を有するアリールホウ素化合物およびその関連化合物の励起状態の特性を生かした光酸化還元反応の詳細を明らかにするとともに、これを利用した可視光による光エネルギー変換・物質変換系の構築へと展開する。特に、アリールホウ素化合物の励起物性や光反応性を巧みに利用した新規な二酸化炭素の光固定化・還元反応を目指す。

芳香族クロモフォアを典型元素 (N,Si,P) により架橋した $\pi$ 電子系化合物は、典型元素の特色を反映した電子状態を示すことから光化学的に興味深い化合物群の一つである。特にホウ素原子は空のp軌道を有することから、有機ホウ素化合物は極めて特異な電子状態をとることが古くから知られている。私はこれまでに典型元素としてホウ素原子に焦点を当て、一連のトリアリールホウ素化合物およびアリールホウ素を置換基として有する遷移金属錯体の合成および分光・励起物性に関する研究を進めてきた。その結果トリアリールホウ素化合物は励起状態において周辺のアリール基 ( $\pi(\text{aryl})$ ) からホウ素原子上の空のp軌道 ( $p(\text{B})$ ) への分子内電荷移動状態( $\pi(\text{aryl})$ - $p(\text{B})$  CT) をとることを明らかにしている。そこでアリールホウ素化合物の励起状態における分子内電荷移動状態を利用した化学反応 (光触媒反応・電子移動反応など) を可視光により誘起することが可能と考え、本研究の着想に至った。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

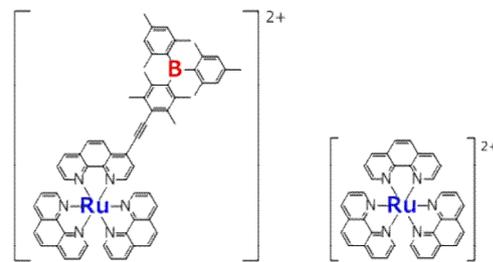
アリールホウ素化合物は励起状態において周辺のアリール基 ( $\pi(\text{aryl})$ ) からホウ素原子上の空のp軌道 ( $p(\text{B})$ ) への分子内電荷移動状態( $\pi(\text{aryl})$ - $p(\text{B})$  CT) をとるといった、特徴的な分光特性や励起物性を示すが、励起状態からの化学反応性に関する研究は殆ど行われていない。そこで、申請者はアリールホウ素化合物の励起状態における分子内電荷移動状態を利用した化学反応 (光触媒反応・電子移動反応など) を可視光により誘起することが可能と考え、研究を遂行した。具体的には、A)、B) の項目を中心に本研究を推進した。

#### (2) 詳細

A) アリールホウ素化合物の光酸化還元反応系の構築と展開

アリールホウ素化合物群は酸化還元活性を示すことが分かっている。実際に、極性溶媒中において、アミン類やキノン類と光誘起電子移動 (PET) を起こす。そこで、これらの化合物の PET 反応の詳細 (速度論、反応機構等) を明らかにし、アリールホウ素化合物の PET 反応に基づく光エネルギー変換系へ展開する指針を得ることとした。

実際にアリールホウ素置換基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体として  $4RuB^{2+}$  を用い (Scheme 1)、種々のアミン類やキノン類を用いた消光速度定数を検討した結果、一概にギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G_{ET}^0$  に基づいて消光速度定数が変化するわけではなく、一部の消光剤に関しては基底状態においても、相互作用が働



Scheme 1:  $4RuB^{2+}$  と  $Ru(phen)_3^{2+}$

いていることが明らかとなった。各種消光剤との消光速度定数より、光誘起電子移動に伴うギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G_{ET}^0$  を算出した結果、 $Ru(phen)_3^{2+}$  と  $4RuB^{2+}$  の  $\Delta G_{ET}^0$  を比較すると、 $4RuB^{2+}$  の方が正側に大きな値となった。これは、熱力学的には  $4RuB^{2+}$  の電子移動の方が不利であることを意味している。しかしながら、 $4RuB^{2+}$  の電子移動の方が高効率で進行する。そこで、補正した消光速度定数  $k'_q$  と  $\Delta G_{ET}^0$  の関係より、反応の活性化エネルギー  $\Delta G_{ET}^{*(0)}$  を算出すると、 $4RuB^{2+}$  の方が小さくなった。このことから、 $4RuB^{2+}$  の高効率な電子移動の要因には、長い励起寿命の他に、 $\Delta G_{ET}^{*(0)}$  の低下があることがわかった。

さらに、 $\Delta G_{ET}^*$  より再配向エネルギー  $\lambda$  を算出すると、 $4RuB^{2+}$  の方が小さくなった。これより、アリールホウ素置換基の導入によって、電子移動に伴う溶媒和や構造の変化の変化率が低下することが示唆された。外圏再配向エネルギーの理論値や発光スペクトルの Franck-Condon 解析結果と照らし合わせても、この結果は妥当であると考えられる。

以上のように、遷移金属錯体にアリールホウ素置換基を導入することで、発光の長寿命化や、再配向エネルギーの低下を引き起こすことができ、これまでの遷移金属錯体に比べ、より効率的な光誘起電子移動が起こることが明らかとなった。

#### B) アリールホウ素化合物の励起

物性および PET 反応を利用した  $CO_2$  の光固定化反応への展開

アリールホウ素化合物はアリール基からホウ素上の空の p 軌道への分子内電荷移動を起こし、励起状態においてはホウ素原子上に高い電子密度を持つことが明らかになっている。また、PET 反応によりアリールホウ素化合物のアニオンラジカルあるいは還元状態を作り出すことができる。一方、二酸化炭素は電子豊富な部位へ求電子攻撃して反応を起こすことが知られている。そこでアリールホウ素化合物の励起状態との直接的、あるいは PET 経路によ

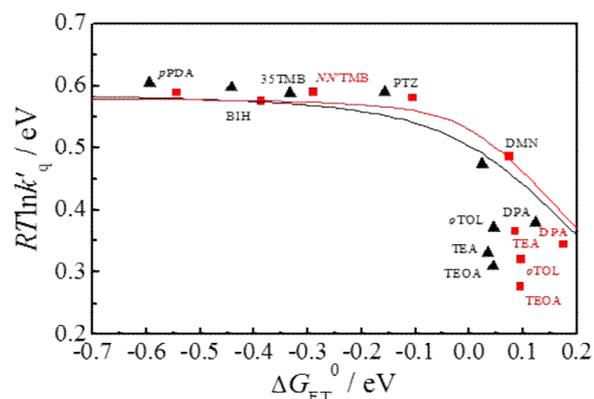


Fig. 1:  $Ru(phen)_3^{2+}$  (▲) および  $4RuB^{2+}$  (■) の  $RT \ln k'_q$  vs.  $\Delta G_{ET}^0$  プロットおよびフィッティング (黒)  $Ru(phen)_3^{2+}$ , (赤)  $4RuB^{2+}$ )

る二酸化炭素の光還元反応を行った。

まずはルニウム(I)トリカルボニル錯体の例を元に、二酸化炭素光還元反応では、0.05 mMの $4\text{RuB}^{2+}$ を含むアセトニトリル/TEOA = 5/1, (v/v) 混合溶媒に対し、二酸化炭素雰囲気下で光照射 (> 400 nm) を行った。その結果、光照射により、一酸化炭素および水素が生成した (Fig. 2)。電子供与体を添加することにより、 $4\text{RuB}^{2+}$ への逆電子移動が抑制されたために反応が進行したと考えられる。しかしながら、一酸化炭素生成の触媒サイクルの回転数を表すターンオーバー数 (TON) は約0.1であり、 $4\text{RuB}^{2+}$ は触媒として機能していない。

そこで、まずは反応の律速段階を探るべく、一電子還元種の検討を行うこととした。一電子還元種が反応に寄与しているか否かを探るべく、電気化学的に一電子還元種を生成させ、二酸化炭素光還元を試みた。電気化学還元反応では、二酸化炭素雰囲気下で $4\text{RuB}^{2+}$ の第一還元電位付近の電位を印加した。また、それぞれの実験について、気相中の成分をガスクロマトグラフィー、液相中の成分をキャピラリー電気泳動で分析し、光還元反応生成物を定量した。電気化学反応には、作用極にPtメッシュ、対極にPt、参照極にAg/Ag<sup>+</sup>電極、支持電解質として0.1 M TBAPF<sub>6</sub>を使用した。二酸化炭素雰囲気下で第一還元電位付近の電位を印加することにより、一酸化炭素が生成した (Fig. 3)。一方で、光還元とは異なり、水素の発生は観測されなかった。更に、TONは約2.0と、光還元に比べ一酸化炭素生成量が多く、反応前後での吸収スペクトル形状の変化もあまり観測されなかった。

これらの結果から、本二酸化炭素光還元系において、還元的消光の高効率化、光照射による $4\text{RuB}^{2+}$ の分解抑制、二酸化炭素光還元と競合的に起こっていると考えられる水素発生を抑制することにより、高効率化が実現できると考えられる。

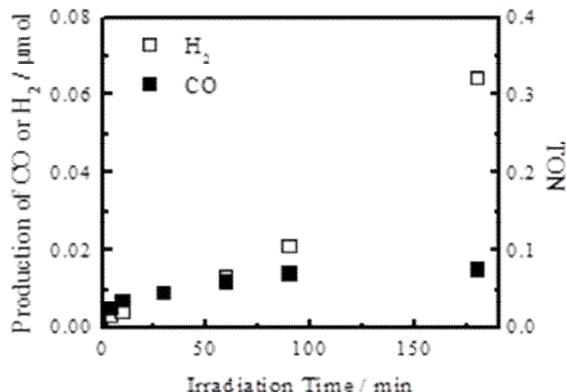


Fig. 2: 二酸化炭素雰囲気下、0.05mM  $4\text{RuB}^{2+}$  のアセトニトリル/TEOA (5/1, v/v) 溶液の光照射に伴う一酸化炭素および水素生成量

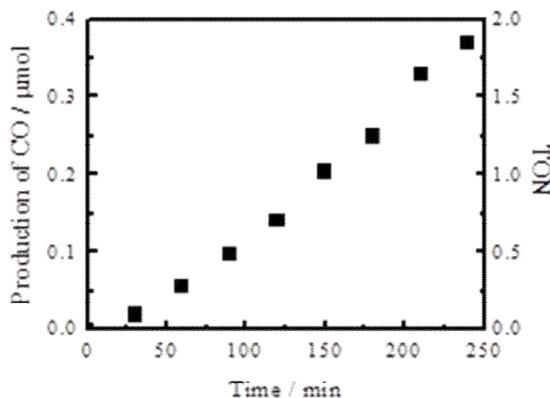


Fig. 3: 二酸化炭素雰囲気下、 $4\text{RuB}^{2+}$  のアセトニトリル溶液の第一還元電位 (-1.35 V) 印加に伴う一酸化炭素生成量

そこで、光増感剤や犠牲剤を種々検討した結果、**BIH** (1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole) を用いた系に関しては、消光効率が大きく、TEOA のみに比べ CO 生成量が増加した。さらに、光増感剤としてイリジウム錯体を添加した際にはさらに生成量が増加した (Fig. 4)。以上の結果より、 $4\text{RuB}^{2+}$  を用いた二酸化炭素光還元反応では、一電子還元種を増加させることが重要であり、そのために最適な犠牲剤と光増感剤を添加する必要があることがわかった。以上の結果より、アリールホウ素置換基を有する遷移金属錯体を用いた新規二酸化炭素光還元系の構築に成功した。

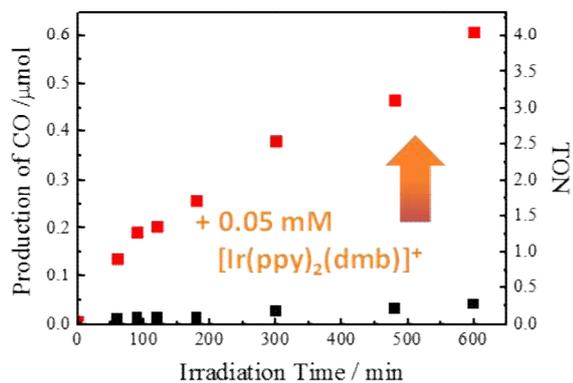


Fig. 4: 二酸化炭素雰囲気下、 $4\text{RuB}^{2+}$  および光増感剤の Ir 錯体および BIH 添加下でのアセトニトリル/TEOA (5/1, v/v) 溶液の光照射に伴う一酸化炭素生成量 ((黒) Ir 錯体無し, (赤) Ir 錯体添加)

### 3. 今後の展開

本研究では、アリールホウ素化合物およびアリールホウ素を置換基として有する新規遷移金属錯体の光酸化還元反応に基づく光エネルギー変換系の開拓を目標に研究を行ってきた。その結果、アリールホウ素置換基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体を用い、適切な光増感剤および犠牲剤を使用することで、新規光二酸化炭素光還元反応が進行することを明らかにした。しかしながら、本系の詳細な反応機構および高効率化の達成には至っていない。これは使用するルテニウム(II)錯体が徐々に分解していくことに由来していると考えられる。今後はアリールホウ素置換基をより効率的に利用できる錯体系の開発と錯体ではなく有機アリールホウ素化合物のみでの反応系へと展開していくことで、これまででない、二酸化炭素光還元反応系が構築できるものと期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本研究課題はこれまで合成してきた独自のサンプルを、これまで経験のない光反応系へと展開してきた。扱ったことのない新たな反応系の構築およびセットアップからスタートし、多くの研究者の助言やアドバイスの下、新たな光還元反応系の提案まで推進できたものと考えている。研究費は新たな光反応検討のための装置および合成試薬等へと使用してきた。研究実施体制としては学生 2 名とアリールホウ素置換基を有する新規遷移金属錯体の合成と光反応を分担協力しながら行ってきた。本研究課題は完全な完成系には至っていないが、これまでの研究設備や知識を元に発展させていきたいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

人工光合成の実現に向けて、分子触媒によるCO<sub>2</sub>の光還元へのアプローチでは希少金属錯体を用いた方法が主流であるが、現時点ではできるだけ多くの新しい方策を探索すべき段階にあると言える。作田博士は新規のCO<sub>2</sub>光還元分子触媒候補としてアリールホウ素化合物に着目した意欲的研究提案を行い採択された。アリールホウ素化合物の光化学的分子触媒機能については、これまで全く研究されていなかったが、作田博士は着実な研究努力を積み重ね徹底的な実験探索の結果、アリールホウ素化合物が励起状態において周辺のアリール基 ( $\pi(\text{aryl})$ ) からホウ素原子上の空の p 軌道 ( $p(B)$ ) への分子内電荷移動状態 ( $\pi(\text{aryl})-p(B)$  CT) をとることを明らかにした。またその励起状態の特性を生かした光酸化還元反応、特にCO<sub>2</sub>光還元反応探索に挑戦している。大変興味深いことにアリールホウ素化合物の励起状態はCO<sub>2</sub>により動的消光を受けることを見出しており、着想の実現への足掛かりを得ている。さらに、アリールホウ素置換基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体を新規に合成し、主に励起状態からの分子間電子移動反応、基礎光化学挙動を検討したうえでCO<sub>2</sub>雰囲気における分子触媒機能を探索した。大変興味深いことに還元生成物として少量の水素と共にCO<sub>2</sub>が還元されてCOを生成することを見出している。さらに進んでは、電気化学的還元や犠牲試薬を選択した光化学還元では触媒的にCO<sub>2</sub>を還元できることを見出した。新規の分子触媒としての可能性については今後の一層の展開を期待したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. Eri Sakuda, Mai Tanaka, Akitaka Ito and Noboru Kitamura.<br>Dynamic Emission Quenching of a Novel Ruthenium(II) Complex by Carbon Dioxide in Solution.<br>RSC Advances, Vol. 2, No. 4, pp. 1296-1298. (2012)                                   |
| 2. Eri Sakuda, Yuki Ando, Akitaka Ito and Noboru Kitamura<br>Long-lived and Temperature-independent Emission from a Novel Ruthenium(II) Complex Having an Arylborane Charge Transfer Unit<br>Inorg. Chem., Vol. 50, No. 20, pp. 1603-1613. (2011) |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

「Photophysical Properties and Application of Transition Metal Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units」

○Eri Sakuda

錯体化学会第 64 回討論会、S2-02 Invited Lecture (中央大学後楽園キャンパス、2014/09/18-20).

「アリールホウ素を置換基として有する遷移金属錯体の光化学物性とその利用」

○作田 絵里、

錯体化学会第 63 回討論会、2013、6S-02 依頼講演(琉球大学千原キャンパス、2013/11/02-04)。

「アリールホウ素化合物を利用した新規二酸化炭素光還元反応の構築に向けて」

○作田 絵里

2013 年光化学討論会、S4-03 シンポジウム招待講演(愛媛大学城北地区、2013/09/11-13)。