

金属錯体の光化学を基盤とする  
光触媒システムの創製

Development of Photocatalytic Systems Based on Photochemistry of Metal Complexes



近未来の人類の存亡に関わる資源・エネルギー・環境問題の解決には、太陽光エネルギーを高効率で貯蔵可能な化学エネルギーに変換するための反応系の構築が必要不可欠である。石谷治氏は、新たな光エネルギーの化学エネルギーへの変換システム(人工光合成)の創製を目指し、多様な金属錯体の可視光吸収特性、光反応性や触媒特性を制御し高機能化する新手法を開発してきた。また、それらを活用することで金属錯体を中核とした人工光合成、特に新たな高機能CO<sub>2</sub>光触媒還元システムを創製することに成功した。以下に同氏の業績を紹介する。

1. CO<sub>2</sub>還元を駆動する金属錯体光触媒の高機能化

化石燃料の大量消費で引き起こされた資源・エネルギー・環境問題を根本的に解決するために、光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する反応系の構築が喫緊の研究課題となっている。同氏は、可視光を駆動力とするCO<sub>2</sub>還元触媒の開発研究において世界を先導してきた。多様な金属錯体を光触媒に用いたCO<sub>2</sub>還元の詳細な反応機構解明を通して新たな光触媒の分子設計を行い、光触媒能を飛躍的に向上させた。1996年以降、最高効率のCO<sub>2</sub>還元光触媒はすべて同氏の研究室で開発されている。高効率のCO<sub>2</sub>還元光触媒反応を進行させるために、光電子移動を駆動させるためのレドックス光増感部位と、CO<sub>2</sub>を活性化し電子注入を行う反応部位の2つの機能を有する超分子光触媒を合成し、高機能の多核金属錯体光触媒への道を開拓した。

## 2. 金属錯体光触媒と半導体の創発的融合によるZスキーム型光触媒の開発

固体表面において、光増感剤と触媒間で高速の電子移動が進行する超分子光触媒の特性を活かし、超分子光触媒と半導体微粒子を融合することで、独創的なハイブリッド光触媒を開発した。このハイブリッド光触媒は、段階的に二光子を吸収し強い酸化力と高いCO<sub>2</sub>還元能を同時に発現する。様々な半導体光触媒微粒子と、Ru(II)-Re(I)およびRu(II)-Ru(II)超分子光触媒を組み合わせることでCO<sub>2</sub>還元のターンオーバー数が40万と高耐久性のハイブリッド光触媒を開発した。また、超分子光触媒とp型半導体電極からなる色素増感分子光カソードを開発し、n型半導体光アノードを組み合わせることで、可視光照射下、水の酸化により生じた電子をCO<sub>2</sub>還元利用する光電気化学セルを構築した。

3. 高いCO<sub>2</sub>捕集機能を有する金属錯体触媒の発見と低濃度CO<sub>2</sub>を直接還元する光触媒系および電気化学触媒系への展開

高いCO<sub>2</sub>還元触媒機能を持つRe(I)錯体やMn(I)錯体に、脱プロトン化したトリエタノールアミンを配位させることで高いCO<sub>2</sub>捕獲機能を付与できることを発見した。その成果を応用し、低濃度のCO<sub>2</sub>を含む気体からも効率良くCO<sub>2</sub>を捕集し還元を行う光触媒および電気化学触媒システムの構築に成功した。

## 4. ヒドリド移動だけを駆動する金属錯体光触媒の創製

緑色植物の光合成において、光エネルギーによって水から汲み上げられた電子は2つずつ酸化還元補酵素NADPに蓄えられる。石谷氏は、新しい金属錯体光触媒を分子設計することで、補酵素NADPのモデル化合物を選択的に二電子還元できる人工的な光触媒システムを開発した。本光触媒反応の機構は、光配位子交換により錯体に取り込まれた3級アミンが還元剤として機能し、アミンが配位した錯体が再度光励起されることにより生成したヒドリド錯体が重要な中間体となるという従来にない光反応を経ていることを明らかにした。

## 5. Re(I)錯体の新規光反応の発見と発光性錯体ポリマー合成への応用

Re(I)ジイミナルボニル錯体は、特異な発光特性や光触媒機能を有するため注目されてきたが、その光安定性が逆に合成上の制約となっていた。同氏の発見した光配位子交換反応はその制約を取り払うものであり、レニウム錯体の化学に新しい局面を開く端緒となった。これらの光反応を活用してRe(I)多核錯体の合成法を確立し、多様な光機能分子や錯体高分子の合成に成功した。Re(I)ジイミナルボニル錯体を直鎖状に連結し、その中心部に発光性のRu(II)錯体を導入することで光捕集機能を有する多核錯体を合成した。この異種多核錯体を、壁面が有機基とシリカ部位で構成され規則的な細孔を有するメソポーラス有機シリカ(PMO)に固定化する方法を開発し、壁面を構成する数百の有機基が吸収した光エネルギーが、まず直鎖状Re(I)5核錯体部に移動し、その後1つのRu(II)錯体部に集約される2段階光捕集系を創製した。また、高い光増感機能を有するリング状Re(I)多核錯体の一般的合成法を確立した。

## 6. 金属錯体の新しい光物性制御法の開発

配位子間に働く $\pi$ - $\pi$ およびCH- $\pi$ 相互作用を金属錯体に導入することで、金属錯体の光物性・光反応性が制御できることを示した。この方法を用いて、従来の方法で達成できない、特徴のある錯体の光機能性制御を可能にした。例えば、Re(I)錯体のピピリジン配位子のcis位に2つのトリアリールホスフィン配位子を導入すると、吸収は長波長シフトするにもかかわらず発光は短波長シフトし、発光寿命と量子収率が数倍長く、大きくなった。また、励起状態の酸化力も大幅に向上するため、光増感剤としての機能が大幅に向上した。

以上のように、石谷氏の研究は、金属錯体の新反応を見だし、反応機構を解明することで新たな光機能性や光触媒特性を有する新物質を創生したものである。その結果、生み出された多くの独創的な成果は、新たな金属錯体の光化学、光触媒、光機能の学問分野を切り拓くものである。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。