

電子やイオン等の能動的制御と反応  
2020 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書
------------------

山崎 康臣

成蹊大学 理工学部  
助教

2 層の反応溶液と分子の自発的な動きを利用した高耐久な光触媒反応

## § 1. 研究成果の概要

本研究では、CO<sub>2</sub>還元や水素発生等の近年注目されている光触媒反応において問題となっている、光増感剤や触媒の「光分解・光退色」を抑制できる新しい光触媒系の構築を目的とします。そのために、混和しない二層の溶液の片側にのみ光を照射して、反応場を「明反応場」と「暗反応場」に分離し、さらに明反応場で生成した高エネルギーな反応中間体(特に一電子還元種)が自発的に暗反応場へと移動するサイクルを組み込むことで、中間体による光吸収が起こりづらい高耐久な光触媒系の構築を目指します。

2020年度は、まずカチオン性の分子が還元された時に自発的な層間移動反応を駆動するための分子設計指針を模索するために、様々なレドックスメディエーターを用いた層間移動反応を検討しました。側鎖の炭素鎖長を系統的に変化させた7種類のビオローゲン誘導体を、MeCN-酢酸バッファの二層溶液系に溶解させて、水溶性の光増感剤と還元剤存在下、水溶液層に光を照射したところ、どのビオローゲン誘導体を用いた場合でもまず水溶液層が青く変化し、ビオローゲン誘導体が光化学的に還元されたことが分かりました。炭素鎖長が長い場合には、その後青色の成分が徐々に MeCN 層へと移動する様子が観測されました。これら結果は、カチオン性のビオローゲン誘導体が還元されて対アニオンを失った時に、ビピリジニウム骨格の疎水性が高ければ水溶性が大幅に低減して、有機層へ層間移動することを示しています。さらにこの二層溶液に対して、MeCN 層へ選択的に分配される疎水的な水素発生触媒(白金錯体)を加えたところ、光照射中に水素生成反応が進行しました。この結果は、水溶液層で生成したビオローゲン誘導体の還元種から MeCN 層に存在する白金錯体へ電子移動が起こったことを示しており、レドックスメディエーターの層間移動反応を光触媒系へ組み込むことができる可能性が示唆されました。