

電子やイオン等の能動的制御と反応
2020 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書

山崎 康臣

東京大学 大学院工学系研究科
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、CO₂還元反応や水素発生反応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」、及び還元状態と酸化状態の基質間で生じる「電荷再結合」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や電荷再結合の起こりづらい高耐久・高効率な光触媒系の構築を目指します。前年度の検討では、MeCN—酢酸バッファの二層溶液系において、レドックスメディエーターとして広く知られるメチルビオローゲンを光化学的に還元したところ、下層(水層)から上層(有機層)へ還元種の移動する様子が観測されました。2021年度は、一連のビオローゲン誘導体を用いて上記の層間移動挙動を詳細に検討しました。まずは、側鎖の炭素鎖長が異なる7種類のビオローゲン誘導体に対して基底状態、及び還元状態における分配比を測定しました。基底状態では、側鎖の炭素鎖が長くなるにつれて水層への分配比が低減し、ある一定以上の長さでは選択的に有機層へと分配されることが分かりました。一方還元状態では、炭素鎖長の長さによらず有機層へ選択的に分配されました。これらの結果は、炭素鎖長が比較的短い場合には、酸化還元状態によって大きく分配比が変化し、水層から有機層へ層間移動するための駆動力を十分に有していることが明らかになりました。この二層溶液に対して、有機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)を加えて光触媒的水素生成反応を行ったところ、炭素鎖の伸長に伴って反応速度が低下し、基底状態における分配比が光触媒反応速度において重要であることが分かりました。