

電子やイオン等の能動的制御と反応  
2020年度採択研究代表者

2022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

## 研究成果の概要

本研究では、分子性触媒を用いた光触媒的な水素発生反応やCO<sub>2</sub>還元反応における、反応効率や耐久性に関する課題を解決できる新しい光触媒系の構築を目的とします。触媒や基質を単一の溶液に溶解させて行う従来の光反応系では、明反応と暗反応が同一の反応場で進行するため、触媒の「光分解」、反応中間体が光増感剤の光吸収を阻害する「内部フィルター効果」、目的とは逆方向に電子が移動する「電荷再結合」等、耐久性や効率を低下させる失活パスが多く存在します。そこで本研究では、混和しない二層の溶液の片側に光を照射することで反応場を「明反応場」と「暗反応場」に分離し、更に明反応場で生成した反応中間体(主に還元種)が自発的に暗反応場へ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。これまでの検討により、硫酸アンモニウム等による塩析効果を用いることでアセトニトリル-水溶液の二層溶液を構築できること、及びレドックスメディエーターであるピオローゲン誘導体を二層溶液中で光還元すると還元種が水層(下層)から有機層(上層)へ移動することが明らかになりました。光照射中の吸収スペクトル変化から各層におけるピオローゲン還元種の蓄積量の経時変化を追跡したところ、二層溶液系では上層に還元種を貯蓄することで単層溶液系と比べて多くの還元種を蓄積できることが分かりました。更にこの二層溶液に有機層へ選択的に分配する水素発生触媒(コバルト錯体)を加えたところ、上層におけるピオローゲン還元種から触媒への電子移動に伴う水素発生反応が触媒的に進行し、単層溶液系と比べて高い水素発生量を示しました。これらの結果から、二層溶液、及びメディエーターの層間移動反応を利用することで、ピオローゲンの光還元と水素生成が異なる反応場で進行して反応効率が向上することが示唆されました。