

● 逆反応に抗う

公募C班 中田 明伸

本領域が目指す人工光合成型の光物質変換は化学エネルギー獲得型のアップヒル反応である。言い換えると、生成系が原系よりも熱力学的に不安定であり、最終生成物、あるいは中間過程における逆反応（生成系→原系）は発エルゴン過程となる。これが人工光合成反応の難しさの一つであり、いかに逆反応に抗い、光励起によって獲得したエネルギーを物質変換に辿り着かせるかが我々研究者の至上命題と言える。

人工光合成系における逆反応の分かりやすい例として、水分解の逆反応、水素と酸素の燃焼反応を紹介する。PtやRhなどの貴金属微粒子はプロトンを還元してH₂を生成する触媒として働く一方、H₂とO₂から水を生成する触媒としても機能する。その結果、PtやRhを担持した光触媒で水分解反応を行っても、生成したH₂とO₂が貴金属助触媒上で即座に再結合し水へと戻る逆反応が進行してしまうため、見かけ上水分解が起こらないことがしばしばある。2006年に前田先生、堂免先生らは、Rh助触媒粒子の表面を数nmのCr₂O₃のシェルで被覆することでH₂とO₂の再結合反応を効果的に抑制し、水分解が効率よく進行することを報告した¹。熱力学的に有利な逆反応に抗い、可視光水分解を単独光触媒で達成した代表例である。

近年数多く報告されている人工Zスキーム反応²では、酸化側の光触媒から還元側の光触媒への選択的な電子移動が必須であり、目的と逆向き電子移動過程を抑制することが反応効率向上に不可欠である。最近、筆者とC班班長の阿部先生らのグループで、FeとRuの酸化物微粒子をO₂生成側の半導体光触媒に担持することでFe^{3+/2+}レドックス伝達体の逆電子移動を抑制し、Zスキーム水分解の高効率化に成功した³。本系では、光触媒表面のRuO_x種が水の酸化とFe³⁺電子受容体の還元を促進すると共に、共担持したFeO_x種がFe³⁺の還元によって生成するFe²⁺の再酸化を効果的に抑制することで選択的な水の酸化を可能にする(図1)。

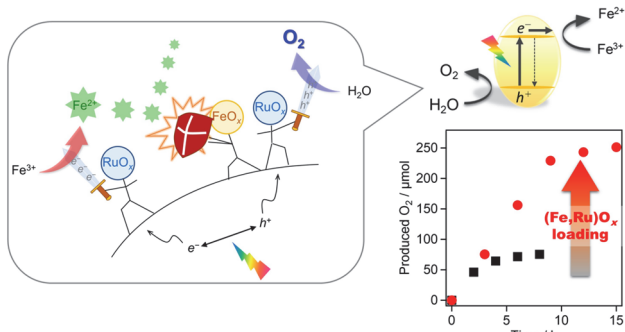


図1. Fe, Ru 酸化物共担持による Fe³⁺電子受容体を用いた水の光酸化における逆電子移動の抑制効果

さらに筆者は、二相に分離する溶液系を用いて光触媒と電子移動した後の電子メディエーターを相間で分離できれば、空間的に逆電子移動を抑制する新しい電子伝達系を構築できるのではないかと考えた(図2)。本コンセプトを実証するためのポイントは電子移動に伴って二相溶液間を移動する電子伝達体である。筆者は、水/有機二相溶液系において報告されている、フェロセン(Fc)が示す電子移動に共役した相間移動現象⁴に着目した。中性のFcは水への溶解性が極めて低く、水と分離するハロゲン系溶媒に選択的に分配されるが、電気化学酸化により生成したフェロセニウムカチオン(Fc⁺)はその水溶性により水相へと移動する。

この現象を利用して、光電子移動が共役した相間移動を誘起して、酸化還元体を二相の溶液間で分離することによる逆電子移動の抑制を目的とする研究課題を本領域の公募研究として採択していただいたので誌面を頂戴して簡単に紹介する。有機相にFcと[Ru(dmb)₃](PF₆)₂(dmb: 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)を溶解し照射を行うとFcがRu(II)錯体の励起状態に電子供与し、生成したFc⁺が水相へと移動することで特徴的な青色を呈した(図2)。一方、水を積層せずに同様の反応を行うとFc⁺は観測されなかったことから、電子伝達体が二相溶液を移動することで逆電子移動を抑制するコンセプトを実証できたと考えている⁵。この電子/相間移動システムを人工Zスキーム反応に応用する事でCO₂還元や水分解などの高効率化が期待される。

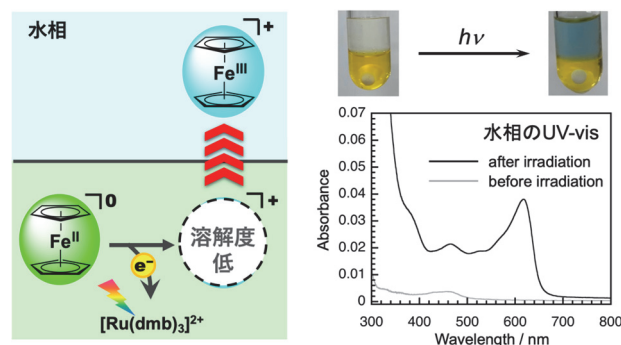


図2. Fc/Fc⁺が示す光電子移動共役型相間移動

1. K. Maeda, K. Domen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7806.
2. R. Abe, J. Tang *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 5201.
3. A. Nakada, R. Abe *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 45606.
4. H. S. White *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 18091.
5. R. Itagaki, H.-C. Chang, A. Nakada, *in preparation*.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第4巻・第2号(通算第38号)令和3年2月1日発行
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)
<http://photoenergy-conv.net/>