



長波長光を利用できるレドックス光増感剤

東京工業大学 玉置悠祐

金属錯体を用いた CO₂ 還元光触媒系では、光吸収により電子移動を駆動するレドックス光増感剤と、それから電子を受け取り CO₂ を活性化・還元する触媒を組み合わせた系が多く報告されている (図 1)。

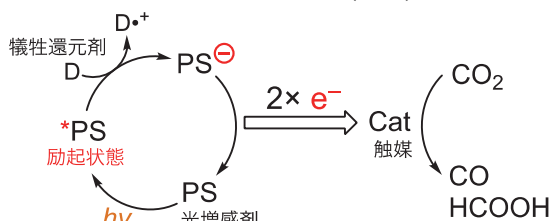


図 1. 光増感剤と触媒による CO₂還元光触媒

光増感剤は、可視光を良く吸収することが求められ、特により長波長の可視光吸収は、太陽光の有効利用だけではなく、触媒や基質などが光を吸収して無駄にしてしまう (内部フィルター効果) のを抑制するためにも重要である。一方、触媒は一電子還元された光増感剤から電子を受け取り、CO₂ を配位・活性化・還元する。これらから成る光触媒において光増感剤による光吸収を邪魔しないように、触媒は可視光を吸収しない方が望ましい。しかしながら、電気化学的に CO₂ を還元する触媒を単純に光増感剤と組み合わせた光触媒系では、触媒による光吸収を考慮していないか、あるいは 10² ~ 10⁵ 倍程度の大過剰量の光増感剤を用いていることが多い。大過剰の光増感剤を加えれば、触媒による光吸収はほぼ無視できるが、光増感剤の濃度を増やしすぎると光吸収が飽和してそれ以上の光増感剤の添加は意味をなさなくなる。そのために、必然的に触媒の濃度は低く抑えざるを得ない。結果として光触媒系が生成する生成物量も少なくなってしまう。以上から、電気化学的に CO₂ 還元には活性な触媒を単純に光触媒系に適用するのは必ずしも得策ではなく、よ

り長波長の光を利用できる光増感剤の開発もまた重要になる。

[Ru(N[^]N)₃]²⁺ (N[^]N = ジイミン配位子) 錯体は、最も広く使用されている光増感剤であるが、λ_{abs} < 550 nm 辺りまでの可視光しか吸収できない。これらの錯体の最低励起状態は ³MLCT 状態であるため、単純に電子供与性の配位子を導入して HOMO である Ru(II) の dπ 軌道を上げる¹か、あるいは LUMO である配位子の π* 軌道を下げる²ことで吸収を長波長化できる。しかしながらこの方法では、酸化力/還元力が低下し、エネルギーギャップ則により励起寿命も短くなる。

一方、中心金属として Ru(II)の代わりに Os(II)を用いた[Os(N[^]N)₃]²⁺は、λ_{abs} = 550-700 nm の領域に基底状態から ³MLCT 状態への直接励起 (S-T 吸収) による吸収をもち (図 2)、長波長光を利用できる光増感剤として働く³。これは Os(II)中心の重原子効果によるものであり、ほとんどの Ru(II)錯体では観測されない。最近、800 nm までの全可視領域の光を利用できる Os(II)光増感錯体についても研究している。

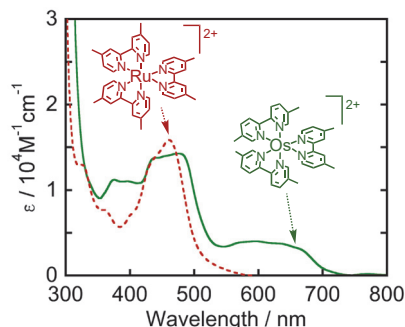


図 2. [M(N[^]N)₃]²⁺ の吸収スペクトル

これは光増感剤の吸収の長波長化に向けた、従来と全く異なる方法として有望である。Os^{VIII}O₄ の毒性のために敬遠されがちな Os 錯体ではなく、Ru 錯体でも S-T 吸収を示す光増感剤の開発にも最近成功した。

1. Tamaki, Y.; Ishitani, O. *et al. Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*.
2. Tsuji, Y.; Yamamoto, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 208.
3. Tamaki, Y.; Ishitani, O. *et al. Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11902.