



より良い光増感剤を求めて

筑波大学 石塚智也

2009年に筑波大学に着任して以来、小島隆彦教授の研究室で、遷移金属錯体触媒を用いる光触媒反応に関する研究に携わらせていただいている。学生には、新規性や独自性の高い錯体触媒を目指して、手間のかかる合成を頑張ってもらってきた。ただ、いざ光触媒反応の実験にあたっては、触媒以外のもう一つの大事な要素である光増感剤に関し先行研究を踏襲して、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridyl)を用いていた。このメールニュースの読者の方ならよくご存知だと思うが、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は、三重項励起状態の寿命の長さと、励起状態における大きく正側にシフトした還元電位、大きく負側にシフトした酸化電位のために、様々な活性種を光化学的に高効率に生成できる(表)[1]。そのため、水や CO_2 などの小分子の光触媒的酸化・還元だけでなく、ラジカル中間体を経由する有機化合物の光触媒反応においても、光増感剤として頻繁に用いられている[2]。しかし、ご存知の方も多いと思うが、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は照射下における安定性が低い[3]。長時間の照射により、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ から配位子の解離反応が進行して、光増感剤としての効率が低下し、解離反応から生成するRu錯体が望ましくない副反応を進行させる。一方、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ($\text{ppy} = 2$ -phenyl-pyridine)も、光触媒的基質還元反応における光増感剤として、よく用いられている[4]。しかし、光励起状態での還元電位が、比較的負側にあるために、触媒の酸化活性化には不向きで、光化学的に活性化できる触媒に限られる。

表. 光増感剤の酸化・還元電位(E_{Ox1} , E_{Red1})、および励起三重項のエネルギー(E_T)と寿命(τ_T)

| | E_{Ox1}^a | E_{Red1}^a | E_T^b | τ_T^c |
|--|--------------------|---------------------|---------|------------|
| $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ | +1.29 | -1.33 | 2.12 | 0.6 |
| $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]$ | +0.76 | -2.25 | 2.34 | 1.6 |
| 1 | +0.41 | -0.25 | 1.44 | 4.2 |

^a V vs SCE. ^b eV. ^c μs .

そこで我々は、環境負荷の小さな水中でも安定に機能し、様々な活性種を高効率に生成できる光増感剤の開発を試みた。注目したのは、水溶性ポルフィリン誘導体である。特にサドル型の大きな歪みを示すdodecaphenylporphyrinに着目し、水溶性置換基を導入した誘導体(**1**)を合成した[5]。ポルフィリン**1**は、酸化触媒となるRuを含むポリオキソメタレートと、水中で会合体を形成する。この会合体に、犠牲酸化剤の存在下、光を照射することで、酸化活性種が形成され、光触媒的有機基質酸化反応が高効率に進行することを明らかにした[5]。

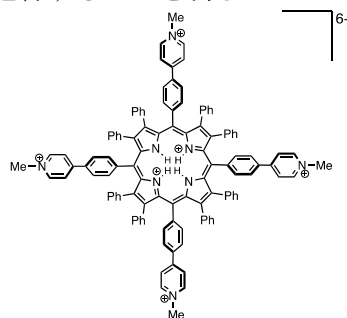


図. サドル型に歪んだ水溶性ポルフィリン**1**.

また同条件で、2時間、光を照射した際に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の吸収帯が66%減衰するのに対し、**1**では減衰を27%まで抑えられたことから安定性の向上に成功した。しかし、三重項の生成収率の低さなどのために、分子間反応の光増感剤としては、十分に機能しないなどの解決すべき問題点がある。**1**は、周辺の置換基変換が容易であり、物理および化学特性の精密制御が可能なことから、今後、目的の水中における反応に応じた最適な光増感剤への発展が期待できる。最後に、小島隆彦先生ならびに研究室の学生諸君に深く感謝して、この稿を終えたい。

[1] A. Juris, *et al. Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.

[2] C. K. Prier, *et al. Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.

[3] P. S. Ghosh, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4772.

[4] H. Shirley, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6617.

[5] T. Ishizuka, *et al. Green Chem.* **2018**, *20*, 1975.