



山の陰で人工光合成研究

島根大学 片岡 祐介

私の所属する島根大学は、その名の通り島根県に設置されており、鳥取県と共に「山陰地方」に分類されています。シンポジウム等で人工光合成研究を重視している事を説明しますと、「島根県は、山の陰で日照時間が少ないのでは・・・」と苦笑コメントをされる事もありますし、地域の高校生からは、「島根県には、水素ステーションが無いですよ？」とのコメントを受けた事もあります。島根県は、再生可能エネルギー研究に従事している科学者・企業が少ないことは事実です。しかし、近年の人工光合成への関心や再生可能エネルギーへの注目により、地域の方々からの関心が徐々に向上していることも事実です。その様な状況を背景に、本年度から島根大学と松江市が協力して「エコパーク施設の設立」を推進する事となりました。市民や観光で松江に来られた方々に、再生可能エネルギーをより理解をして頂きたいという趣旨の教育施設が設立されます。私も立ち上げメンバーとして参加させて頂いており、展示には、新学術領域研究 AnApple で開発させて頂いた光触媒システムによる光水素発生の映像も用いられる予定です。完成予定は3年後。山陰地方に足を運ぶ際にはぜひお立ち寄り頂ければ幸いです。

私の研究は、金属錯体触媒を使用した水の光還元反応(水素発生反応)に対し、実験と量子化学計算を駆使して反応メカニズムを解明することです。一般的な金属錯体を使用した光水素発生システムは、「光増感剤・水素発生触媒・犠牲剤」の三成分混合系が主流となっており、各成分の機能性向上を目指した研究が日進月歩で実施されています。最も研究が実施されている成分は、水素発生触媒であり、低過電圧で高効率に水を還元可能な分子の設計・開発に勢力が注がれています。その一方で私は、山陰独特の日照時間の少ない気候や現在の所属研

究室では伝統的に光増感剤の開発研究が実施されてきた事から、本大学に着任後は、光捕集の効率向上を目指した光増感剤開発に着手しています。^[1] 光増感剤に関しましては、ブレイクスルーとなる研究が数年に一度報告されます。私にとって印象的であった研究例は、カーネギーメロン大学の S. Bernhard 教授が報告したシクロメタレート型イリジウム錯体です。例えば、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ ($\text{Hppy} = 2\text{-phenylpyridine}$, $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$)は、 CH_3CN 溶液中で燐光発光 ($\tau = 390 \text{ nsec}$, $\Phi = 6.22 \%$)を示します。本錯体は、酸化還元活性 ($E_{\text{ox}} = 1.25 \text{ V vs SCE}$, $E_{\text{red}} = -1.42 \text{ V vs SCE}$)であり光増感剤として優れている事が解ります。彼らは、2005年に ppy および bpy 配位子に様々な置換基を有するイリジウム錯体の開発を行い、ハイスループットな光水素発生調査から、 $[\text{Ir}(\text{F-mpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ ($\text{F-mpy} = 5\text{-methyl-2-(4-fluoro)phenylpyridine}$)が優れた光増感剤である事を明らかにしています。^[2] シクロメタレート型イリジウム錯体の欠点は、反応耐久性が低く、反応中に bpy などのジイミン配位子がイリジウムから脱離する為、光増感作用が長続きしない事です。その為、彼らのグループは、3座配位子を結合させたイリジウム(III)錯体 $[\text{Ir}(\text{phbpy})_2]^+$ ($\text{phbpy} = 6\text{-phenyl-2,2'-bipyridine}$)を開発し、耐久性の向上にも成功しています。^[3] 最近では、CN基が配位したイリジウム錯体が光増感剤として高効率かつ耐久性に優れている事が報告されています。^[4] 光増感剤の開発研究に関しては、耐久性の問題に加え、吸収波長の近赤外化など解決すべき問題が残されています。日照時間が比較的少ない山陰地方でこれらの問題が少しでも解決される事を望み、学生達と研究に励みたいと思います。

[1] Y. Kataoka, et. al. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2018, 358, 345-355.

[2] J. I. Goldsmith, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7502-7510.

[3] L. L. Tinker, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10507-10511.

[4] J. A. Porras, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 9460-9472.