

可視光増感色素を持つ金属錯体の合成と光触媒反応

東京工業大学 資源化学研究所 稲垣 昭子

太陽光エネルギーは無尽蔵で半永久的なエネルギー源として、その利用は大いに注目を浴びている。供給量自身も膨大で、地表面積平均に換算して、人類の年間消費量の1万倍ものエネルギー量が供給されているが、エネルギー密度が低く、供給が断続的な点はその利用を困難なものとしている。植物は、長い歴史の過程で、太陽光を利用する光合成プロセスを構築し、高効率でのエネルギー変換を達成している。このプロセスを人工的に実現する「人工合成」は、あらゆる分野における目標となっている。錯体化学の分野では、植物の光捕捉アンテナ部位の主骨格であるメタロポルフィリンや、ルテニウム(II) トリスビピリジル錯体を光増感ユニットとして含む錯体が多く合成され、光誘起エネルギー移動や、電子移動プロセスの研究が盛んに進められてきた。しかしながら、分子変換を目指した研究は、まだ研究途上であり、どのような触媒のデザインが反応に適しているかといった観点での分子設計は確立されていないのが現状である。私どもは、太陽光の主成分である可視光を利用して、様々な有機合成反応へ利用できれば、可視光を利用する手段のバラエティーが1つ増えるとともに、熱反応では達成できないユニークな反応を目指して、触媒設計と反応調査を進めてきた (Figure 1)。今回は主に、錯体の設計指針と触媒反応に注目して発表する。

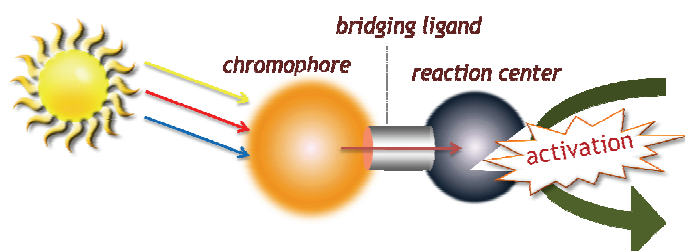


Figure 1.

単分子の光増感性触媒を合成する上で、光エネルギーを捕捉しうる可視光増感色素 (Figure 1, chromophore) と、分子変換を行う反応活性サイト (同, reaction center)、およびこれらをつなぐ架橋配位子 (同, bridging ligand) を必要とする。可視光増感性ユニットには優れた光物性を有し、長い励起三重項寿命を有するルテニウム(II)トリスビピリジル誘導體を用いた。反応サイトを導入するために、ビピリジル配位子の一つを、窒素四座配位子である 2,2'-ビピリミジン (bpm) に置換し、

$[(bpy)_2Ru(bpm)]^{2+}$ 骨格を合成することにより、様々な有機金属ユニットを導入することが可能である (Figure 2)。

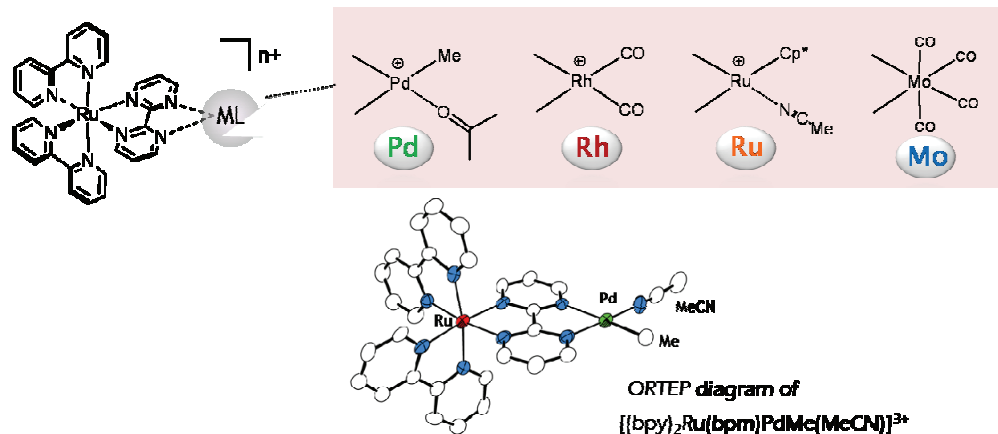


Figure 2.

これらの錯体を用いて、光触媒反応を調査する過程で、適切な位置に置換基を導入することで、触媒活性が大幅に向上することを見出した。置換基効果を系統的に調べた結果、ビピリジル配位子の 4,4'-位へ電子供与性基、ビピリミジン配位子の 5,5'-位へ電子吸引性基を導入すると MLCT 遷移が架橋配位子であるビピリミジン上へ局在化するために、光触媒活性が向上すると考えている (Figure 3)。

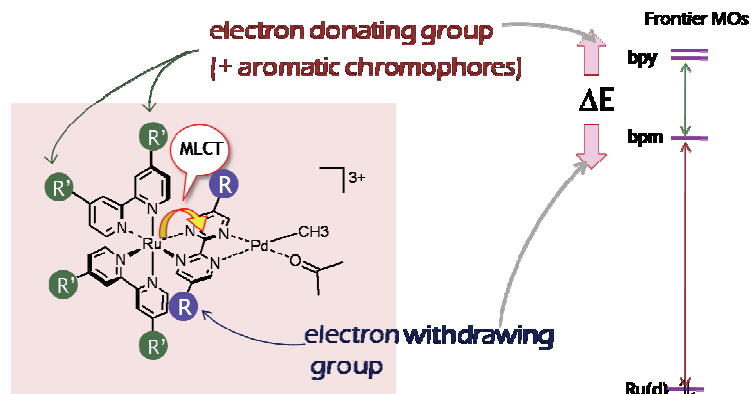


Figure 3.

また、励起三重項寿命を延長させることに着目して、紫外領域に吸収帯を持つ、ナフタレンなどの多環式芳香族と Ru(II) ポリピリジルユニットを組み合わせたバイクロモフォア錯体 (Figure 4) の物性や、反応性についても紹介する。

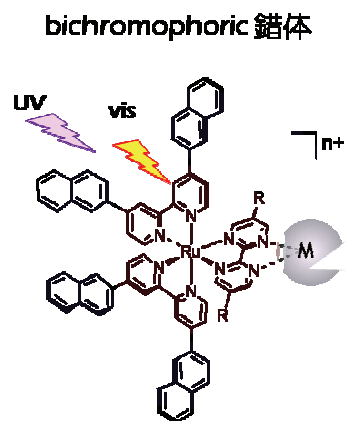


Figure 4