

水分子を酸化できる有機光触媒



研究ノート

和田 雄二*, 北村 隆之, 柳田 祥三

Organic Photocatalyst for Oxidation of Water Molecule

Key Words : Photocatalyst, Oxidation, Water, Artificial Photosynthesis

1. はじめに

光エネルギーを化学エネルギーとして変換し貯蔵する化学系を創造しようと多くの科学者が様々な研究を行ってきた¹⁾。もし、植物が行っているように光合成を行う人工リーフができれば、未来のエネルギーはクリーンでしかも無尽蔵な太陽光を使って解決できてしまうからである。この人工光合成を達成するためには大きな3つの部品を造り上げなければならない。それは、光により励起した電子のエネルギーを還元反応により物質に蓄える還元触媒部位、水から電子を汲み上げるための酸化触媒部位、および両者をつなぐ電子のベクトル輸送系である。これらを個々に設計・創製し、最終的にシステム化するという考え方である。現在まで、還元触媒部位として機能するものについては金属錯体あるいは半導体微粒子など種々の材料が見出され、研究の対象となってきた。例えば、筆者らは、無機化合物半導体であるCdS, ZnS²⁾が光還元触媒として機能することを見出し、詳細な検討を行ってきた。一方、光駆動の酸化触媒部位として働くものについてはTiO₂およびNb複合酸化物など無機材料が注目され、水の酸化

反応に対する光触媒として機能することがわかっている³⁾。しかしながら、これらでは紫外光しか有効でないこと、活性サイトの構造がわからないためその分子設計ができないこと、作用機構の詳細も不明であるなどの問題が未解決のまま残されている。これらの問題にアプローチを可能にする分子あるいはクラスターレベルの材料としては未だ暗中模索である。

筆者らは導電性高分子化合物のひとつであるポリパラフェニレン(PPP)がアミン類を電子源として光で駆動する還元触媒として機能することを見出し、その詳細な研究を行ってきた⁴⁾。その過程で、PPPの水素原子をすべてフッ素で置換したペルフルオロポリパラフェニレン(F-PPP)が光で駆動する水分子の酸化触媒として働くことを見出した^{5), 6)}。本研究ノートでは初めて有機化合物として水分子の酸化光触媒として成功したペルフルオロポリパラフェニレンについて述べる。

2. 有機光酸化触媒の設計

光で駆動する水の酸化触媒を設計するためには、光により触媒中に酸化力を発生しなければならない。この酸化力を担うものは無機化合物半導体ではホールであり、有機化合物の場合にはカチオンラジカルである。有機化合物のカチオンラジカルを用いて水分子の酸化に成功するには、有機光触媒にふたつの要件が満たされる必要がある。第一はカチオンラジカルが水分子を酸化することが可能な強力な酸化力を有すること、第二はカチオンラジカルが安定で分解し

* Yuji WADA

1954年8月16日生

1982年東京工業大学大学院・理工学研究科・博士後期課程修了

現在、大阪大学大学院、工学研究科、物質・生命工学専攻、助教授、

工学博士、触媒化学、光化学

TEL 06-879-7925



ないことである。筆者らはこれをフッ素化合物を用いることで解決できると考えた。すなわち、フッ素は最も電気陰性度の大きな元素であるから、化合物の電子を吸引し、電子が占有する軌道のエネルギーを下げるはずである。これはカチオンラジカルの酸化力を高めることを意味する。

これらは化学者にとっては経験からの直感的な予測であるが、これを量子化学により解析してその予測をより確実なものにしようと試みた。PPPの一部をモデルとして切り出したテルフェニル (OPP-3) およびそのペルフルオロ体 (F-OPP-3) の安定化構造を分子軌道計算から求め、カチオンラジカルの生成熱を算出した (表1)。F-OPP-3ではカチオンラジカルの生成熱が

表1 分子軌道計算によるラジカルカチオンの物性の評価^{a)}

	生成熱 ^{b)} /kcal mol ⁻¹	C-F(H) 結合距離
OPP-3	—	1.095
OPP-3 ⁺	187.4	1.097
F-OPP-3	—	1.334
F-OPP-3 ⁺	233.9	1.324

- a) MOPAC/PM3により構造最適化を行った。
b) ラジカルカチオンおよび基底状態の生成熱の差。

OPP-3に比べかなり大きく、これはカチオンラジカルの酸化力の増大を示している。また、カチオンラジカル両末端のC-HまたはC-F結合距離がOPP-3では基底状態に比べ長くなっているのに対し、F-OPP-3では短くなっている。すなわち、カチオンラジカルではF-OPP-3は結合が安定なのである。結果的に、PPPの水素原子をすべてフッ素に置換したF-PPPへの的は絞られることとなった。

3. F-PPPによる水分子の光酸化

このようにして設計したF-PPPを合成し、実際に水分子の酸化に有効かどうかを調べた。反応系としては、酸化に比較的安定なアセトニトリル溶媒にF-PPPを分散し、水、ベンゼンを加え、酸素で系を置換した後、290nmよりも長波長側の光で照射した。反応系を分析した結果、生成物としてフェノールおよび過酸化水

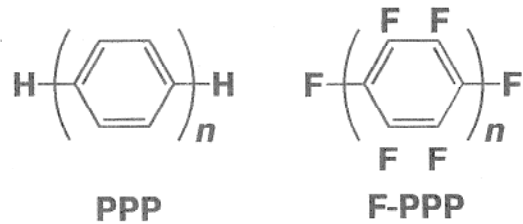


図1 鎖状芳香族化合物光触媒

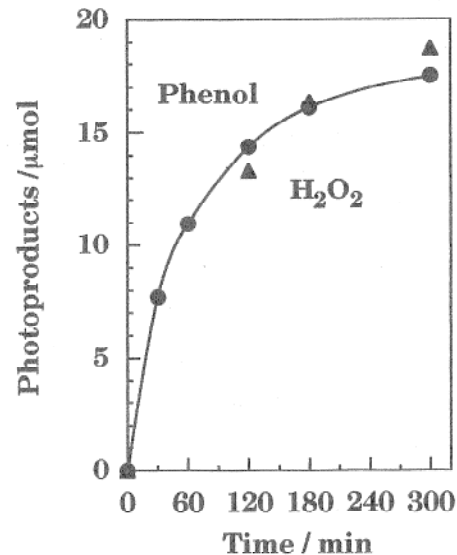


図2 F-PPPを光触媒とする水存在下におけるベンゼンのヒドロキシル化反応
: (●) フェノール, (▲) 過酸化水素

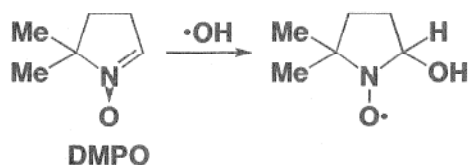
素が検出された。両生成物はほぼ同量生成し、光照射とともに増加した (図2)。これらの生成物は系内にヒドロキシルラジカル (HO[•]) が生成したことを示唆している。そうならば、予想通り水の酸化が進行し、たぶん1電子酸化によるヒドロキシルラジカル生成であると予想できる (スキーム1)。



スキーム1 F-PPPカチオンラジカルによる水分子光酸化

4. 水分子由来のヒドロキシルラジカルの証明

ヒドロキシルラジカルは非常に反応性が高いため短寿命でしか存在できず、直接、なんらかの方法で観測することは困難である。そこでスピントラップ法という手法を用いた。これはスキーム2に示した化合物 (DMPO) がラジカル



スキーム 2 DMPOによるヒドロキシルラジカルの捕捉

を捕捉反応し、安定なラジカルに転化することを利用して、不安定ラジカル種に関する情報を得ようとする手法である。安定なDMPO付加体ラジカルのESRスペクトル中の超微細分離の構造がもとの短寿命ラジカル種の構造を反映することから、その構造が推定できる。上記の反応条件下でDMPOを加え、照射後に得られたESRスペクトルが図3である。スペクトルは窒素と水素による超微細構造が現れ、この構造から得られる超微細結合定数はヒドロキシルラジカル付加物に対して得られる値に極めて近い。従って、系内にヒドロキシルラジカルが生成している可能性が強く支持された。

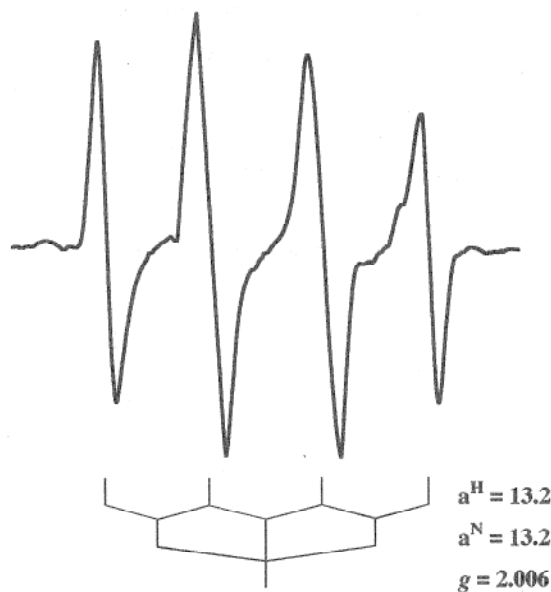


図3 F-PPP光触媒系にDMPOを添加することによって得られるESRスペクトル

次にこのヒドロキシルラジカルが水分子に由来していることを確認するため、先に述べた反応を水にラベルをした $H_2^{18}O$ を用いて反応を行った。この反応系中に生成するフェノール中の酸素原子を調べるため、フェノールの分子量をガスクロマトグラフ-質量分析計により調べたところ(表2)ここで明らかに反応初期では ^{18}O

表2 F-PPPおよびF-OPP-3光触媒系により生成した $C_6H_5^{18}OH/C_6H_5^{16}OH$ 比^{a)}

反応時間/min	$C_6H_5^{18}OH/C_6H_5^{16}OH$	
	F-OPP-3	F-PPP
20	—	3.47
40	1.92	1.77
60	1.64	1.39
80	1.34	1.12
100	1.08	1.10
120	0.82	0.85
180	0.53	0.58

a) ガスクロマトグラフ-質量分析計により決定。

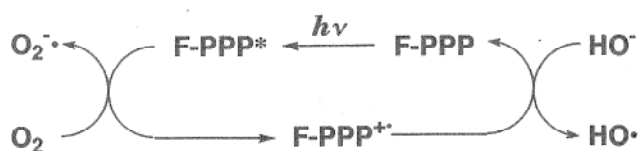
が取り込まれたフェノールが選択的に生成していることがわかった。後期で ^{16}O が入ってくるのは系内の酸素の還元を経て生成する過酸化水素からのヒドロキシルラジカル生成が関与しているからである。

以上の結果から、F-PPPは酸素存在下で、反応系内に照射下、水分子をヒドロキシルラジカルに酸化していることが証明された。

5. F-PPPの水分子光酸化の機構

F-PPPは有機溶媒に不溶な白色粉末であるため、その光触媒としての作用機構を検討するための情報を得ることが困難である。そこで、F-OPP-3を用いてその光化学を調べ、F-PPPの作用機構を考察することとした。レーザーフラッシュホトリシスにより、F-OPP-3は光励起後、速やかに3重項状態に項間交差することがわかった。おそらく、この3重項状態が酸素により酸化的に消光されてカチオンラジカルに転化すると考えている。レーザーフラッシュホトリシスでは、まだこのカチオンラジカルがはっきりとは捕らえられていない。このようなペルフルオロ鎖状芳香族化合物のカチオンラジカルに関するスペクトルおよび電子状態に関する情報はほとんどなく、これはこれからの課題である。

ここまでで得られた知見をもとに推定したF-PPPの光触媒作用機構をスキーム3に示した。すなわち、F-PPPは光励起後すみやかに3重項状態に項間交差し、この3重項状態が酸素分子により酸化的消光を受けてカチオンラジカル



スキーム 3 F-PPP 水分子光酸化触媒系の作用機構

に転化する。このカチオンラジカルが水分子を 1 電子酸化し、ヒドロキシルラジカルが生成する。反応系内のベンゼンにヒドロキシルラジカルは捕捉されてフェノールが生成する。

6. おわりに

ペルフルオロポリパラフェニレンは光を駆動力として水分子を酸化できる初めての有機化合物光触媒である。この光触媒設計では有機化合物ならではの分子設計が極めて有効であることが示された。これは最近、急速の進歩を遂げ、実験化学者にも手軽に利用可能になったコンピューター・ケミストリーの助けも大きい。今後の課題は、可視光で駆動する酸化光触媒の設計と開発、さらに電子プールとのハイブリッド化によ

り水分子を多電子酸化を行い酸素発生へと導くことである。そのためには、生体に学び、その学んだものを人工系としてどのように取り入れてゆくかが鍵と考えている。

参 考 文 献

- 1) "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", Ed. M. Grätzel, Academic Press, New York (1983).
- 2) 和田雄二, 柳田祥三, 表面, 16 (1995), 180.
- 3) a) 井上康宣, 化学総説, No.23, (1994), pp.113, b) 堂免一成, 化学総説, No.23, (1994), pp.121.
- 4) 柳田祥三, 和田雄二, 化学総説, No.23, (1994), pp.86.
- 5) Katsuya Maruo, Yuji Wada, and Shozo Yanagida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, (1992), 3439.
- 6) Katsuya Maruo, Yuji Wada, and Shozo Yanagida, Chem. Lett., (1993), 565.

