



## まわりの効果

高知工科大学 伊藤亮孝

せっかく機会をいただいたので、辞書では「光触媒」がどのように扱われているのか、手元にある広辞苑（第七版）にて引いてみました。

【光触媒】光の吸収により触媒として働く物質。光を吸収して生成した励起電子などがエネルギー移動や電子移動により他の物質に化学反応を起こさせる。二酸化チタンなど。

思っていたより詳しい記述で正直驚いています。この記事を読んでいる皆さんが光触媒の反応サイクルを描くときには、光励起に伴って酸化還元や基質との結合生成が起こって...などという形で記載していくかと思えます。その際「光」以外でスキームに現れるのは、広辞苑での記述と同じく、触媒や基質、生成物といった化学変換に直接関与するものばかりです。しかしながら実際には、光触媒反応を行う系内に基質と触媒だけということはほとんどなく、これらは液体や気体の媒質とともに存在しています。にも拘わらず、電子源などとして積極的に反応系に関与しない限り、とりまく環境は反応条件としてスキームに登場するくらい、ということがほとんどではないでしょうか。

私は、光吸収／発光を示す物質や、さらにセンサーなどの機能を付与した物質の開発・物性評価を中心とする研究に取り組んでいます。そのせい（細かいことを詳しく知りたい性格のせい？）か、反応スキームに条件としてのみ記載されるまわりの環境が、反応にどう寄与するのか、その理解を目指してきました。中でも、発光性金属錯体の光物理的／化学的性質に対する媒体の「リジッドさ」の効果については、高分子フィルム [1] や金属-有機構造体 [2] に入れてみたり、金属酸化物の表面に結合させたり [3] と、系を変えて調査してきました。

金属錯体を固相環境に導入した試料に対して種々の分光測定と、得られた結果に対する詳細な解析を実施していくと、周辺媒体のリジッドさは光励起状態の安定化や、発光と競合する無輻射失活過程に強く寄与していることがわかりました。また、固相環境中における光誘起反応（光誘起電子移動や励起エネルギー移動）において、周辺媒体のリジッドさは基質同士の出会い確率を支配していました。これらの挙動を総合的に評価すると、たとえガチガチの固体の状態であっても、周辺環境のリジッドさは溶液における粘度の延長上として議論できるということがわかってきました。

このように周辺環境は、光の吸収や放出を伴わない過程を中心に重要な役割を担っており、主役である触媒や反応基質たちを、文字通り陰ながら支えているようです。ただ最近では、周辺媒体がより積極的に機能する系を構築することで、光増感（これも広辞苑に載っています）反応が効率よく駆動することがわかってきました。触媒反応と組み合わせることで、まわりの環境が少し目立った高効率な光触媒システムへ展開できるのではと期待しています。

私自身も、いち研究者としてまわりの方々の協力を頂戴しながら、また学生たちを中心とした一緒に研究に取り組んでいる方々の反応性（アクティビティ）を高めることができるよう、励んでいきたいと考えています。

- [1] Ito, A.; Stewart, D. J.; Fang, Z.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 15132.; Ito, A.; Fang, Z.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4880. ほか
- [2] Kent, C. A.; Liu, D.; Ito, A.; Zhang, T.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; Lin, W. J. *Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14982.
- [3] Song, W.; Ito, A.; Binstead, R. A.; Hanson, K.; Luo, H.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11587. ほか