



## その気泡に魅せられて

立教大学 中菌孝志

今回は、九州大学酒井研在籍時より研究してきた、錯体触媒を用いた溶液系での光酸素発生に焦点を当てたい。私事ではあるが、中学生の時からアクアリウムを趣味としている。水槽中に CO<sub>2</sub> を添加し、ライトを照らすと、やがて水草は酸素の気泡をつけはじめる。その美しい姿に憧れたのが、光酸素発生に興味を持ったきっかけである。

人工系での光を用いた酸素発生には、酸素発生触媒、光増感剤、犠牲酸化試薬を利用する。光増感剤にはトリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム ([Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)、犠牲酸化試薬には過硫酸イオン (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) がよく用いられる (図 1)。[Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の Ru<sup>III</sup> の酸化還元電位は 1.26 V vs. NHE である。酸素発生反応の平衡電極電位は 1.23 - 0.059 × pH (V vs. NHE) であることから、反応駆動力はあまり大きくないことが分かる。特に酸性条件下で酸素を発生させることは難しい。

この系の反応過程では、まず [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の励起種が S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> による酸化的消光を受け、[Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>、並びに硫酸ラジカル(SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>)、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)を生成する。SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> が 2 V vs. NHE 以上の酸化力を持つため、もう一分子の [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> と反応して [Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> を生成する。従って、一光子当たり計二分子の [Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> が生成するとされているが、必ずしもその通りにはならない。これは、SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> が強力な酸化力を持つため、触媒の分解、[Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の配位子の酸化など、多くの副反応が起こり得るためである。酸素発生は塩基性条件で進行しやすいが、[Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> の分解反応が進行しやすくなる。これは、LMCT 励起状態の [Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> の bpy が溶液中でヒドロキシ化された後、他の [Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> に酸化されるためである<sup>1</sup>。最終的に bpy は CO<sub>2</sub> まで酸化される。この分解経路があるために、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> を二電子酸化剤としたときの発生した酸素の収率は 50%程度にとどまる例が多く、

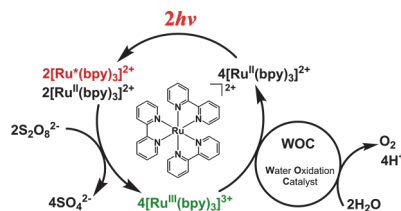
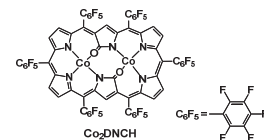


図 1. 光酸素発生系

90%を超えるものは数例である<sup>2</sup>。ガス定量の際は CO<sub>2</sub> も発生することを考慮すべきであり、気体の体積や圧力の変化を用いたガス定量は注意すべきである。また、[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> を犠牲試薬に用いた系もある。その酸化還元電位は 0.32 V vs. NHE と低く、ラジカルを生じないため系の分解は起こりにくい。しかし、塩基性条件下ではそれ自身が分解しやすい欠点がある。実際に私も pH=9 の条件下で使用したところ溶液が見るも無残な黒色溶液になった経験がある。前術の通り、酸性条件下では [Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> による反応駆動力が小さいため、この犠牲酸化試薬を用いた例は少ない。

最後に私の研究を少し紹介したい。現在、二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子としたコバルト二核錯体 (Co<sub>2</sub>DNCH) の触媒反応の研究を行っている。Co<sub>2</sub>DNCH は二つの金属と配位子が多段階の酸化還元が比較的低い電位で起こる。通常、触媒反応は反応ごとに異なる思想で設計を行うものであるが、この特徴により、複数種の反応を高効率に触媒することが分かってきている。今回は酸素発生反応のみ紹介する。S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> を犠牲試薬とした光酸素発生では、触媒回転頻度が 3.9 s<sup>-1</sup>、触媒回転数は 1200 と、極めて高い値を示し、また S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> を基準とした酸素の収率は 90%を超えた。さらに、犠牲試薬に [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> を用いた場合でも高い活性を示した。この様に、Co<sub>2</sub>DNCH の優れた触媒活性を明らかにすることができた。この研究をもとに天然の系を超える持続的な反応系を構築したいと考えている。



1. Ghosh et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 4772.
2. Ding et al. *Chem. Rec.*, **2018**, 1531.