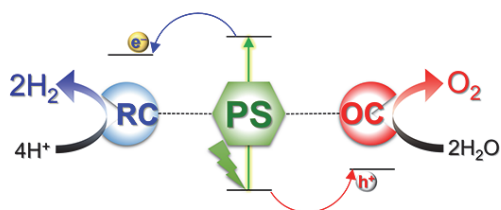




## 電子移動と分子配向

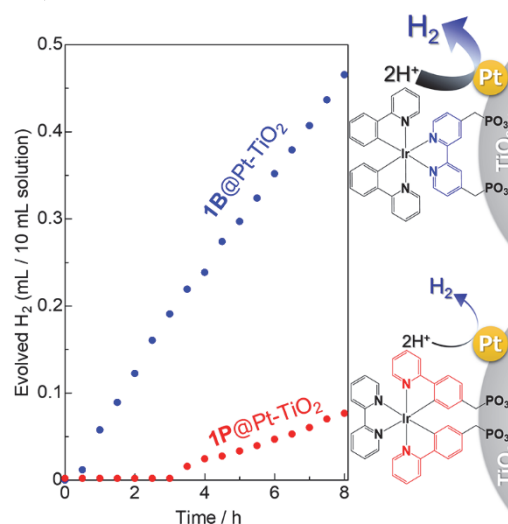
北海道大学 大学院理学研究院  
小林 厚志

水と太陽光からエネルギー資源（水素等）を作り出すには、光吸収により電子と正孔を、それぞれ還元触媒と酸化触媒へ供給する必要がある。増感色素を利用した系で考えれば、光励起状態となった色素 PS は（例えば下図のように）左側の還元触媒 RC へ電子を、右側の酸化触媒 OC へ正孔を渡す必要があるわけだ。では、このような左から右へという、方向性のある電子移動過程をどのように実現すべきか？



電子（または正孔）だけを受け取る材料（触媒）を用いる方法が一般的であろうか。しかし、そもそも光吸収は電子が方向性を持って遷移する過程であり、電荷移動吸収などの方向性を有する遷移を利用すれば、効率よく電子移動できるかもしれない。実際、TiO<sub>2</sub> 表面に TCNQ 等の有機分子を結合させると、界面電荷移動遷移による効率的な電子注入が報告されている[1]。そのような背景から我々は、ヘテロレプティック型 Ir(III)錯体[Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup>（錯体 **1**, ppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) に対して、メチルホスホン酸基を ppy 配位子へ導入した **1P** と、bpy 配位子へ導入した **1B** を合成し、水素発生触媒となる Pt 担持 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子表面へ担持した。この Ir(III)錯体は可視光領域で MLCT 遷移に加え、ppy 配位子から bpy 配位子側への配位子間電荷移動

吸収を示すことで知られ、Pt-TiO<sub>2</sub> 表面に ppy 配位子側で固定化した場合 (**1P**@Pt-TiO<sub>2</sub>) と、bpy 配位子側で固定化した場合 (**1B**@Pt-TiO<sub>2</sub>) を比較すれば、電子遷移の方向性が電荷分離に与える影響を評価できる可能性がある。



では、結果は？上図に示す通り、励起電子が移動する先に還元触媒を結合させた **1B**@Pt-TiO<sub>2</sub> のほうが圧倒的に高活性であった[2]。私としては、これは電子遷移の方向性に合わせて還元触媒の位置を制御した結果だ！と主張したかったが、（残念ながら？）メチルホスホン酸基の修飾によって、**1B** の方が **1P** よりも励起状態における還元力が 0.2 V 程度高く、犠牲剤であるアスコルビン酸との反応性も高いことが判明し、直接的に結論付けるのは難しい。しかし、天然の光合成でも低対称なクロロフィル類が幅広く利用されていることを考えれば、人工光合成系においても、電子遷移の方向性を活かしたこのようなアプローチも有効と思えてくるのは、私だけだろうか？

[1] T. Kubo *et al.*, *Electrochemistry* **2009**, 77, 977.

[2] A. Kobayashi *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 2882.