二相溶液系における還元型光触媒反応を指向したフェロセン型電子伝達体の光誘起電子/相間移動特性

(中大理工[1]・JST さきがけ[2]) ○板垣 廉[1]・張 浩徹[1]・中田 明伸[1,2]

Photoinduced electron- and phase-transfer behavior of the ferrocene-type redox mediator for reductive photocatalytic reactions ([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*PRESTO/JST*) ○Ren Itagaki,[1] Ho-Chol Chang,[1] Akinobu Nakada[1,2]

The backward electron transfer owing to re-oxidation/-reduction of the reversible electron mediator is the cause of the loss of efficiency in photocatalytic reactions. In this study, a new photocatalytic system toward suppressing backward electron transfer was constructed in a biphasic system of water and organic solvent. Herein we present that in the biphasic solution, where ferrocene supplies an electron to a photoexcited Ru(II) complex in organic solvent followed by phase migration of the generated ferrocenium cation to the aqueous phase, spatially separating the redox form of the electron mediator.

Keywords : Photocatalyst; Electron Mediator; Ferrocene; Photoinduced Electron Transfer; Phase Transfer

可逆な電子伝達体を用いた光触媒反応では、電子伝達体の再酸化/還元による逆電子移動が反応効率低下の原因となる。[1] そこで本研究では、水と有機溶媒の二相系において、有機溶媒中に溶解したフェロセン (Fc) が $[Ru(dmb)_3](PF_6)_2$ (**Ru;** dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) の励起状態に電子供与し、生じたフェロセニウムカチオン (Fc^+) が水相へ移動することで Fc/Fc^+を空間的に分離し逆電子移動を抑制する光誘起電子/相間移動系の構築を目的とした (Fig. 1)。

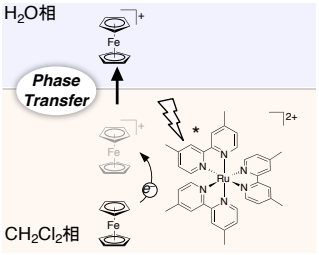

Figure 1. 目的とする光誘起電子移動と相間移動

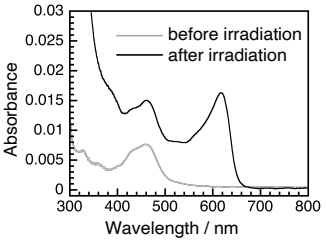

Figure 2. 光照射前後の水相の UV-vis 吸収スペクトル

CH_2Cl_2 中において、Fc から **Ru** の励起状態への電子供与と考えられる発光消光現象が観測された ($k_q\tau$ = 2.3 × 10^3 M^{-1})。Fc (5.0 mM), **Ru** (0.5 mM) および臭化ベンジル (5.0 mM) を溶解した CH_2Cl_2 に H_2O を積層した二相溶液を撹拌しながら可視光照射 (λ_{ex} > 400 nm) を 1 時間行うと水相が青色を呈し、Fc^+に特徴的な吸収 (λ = 620 nm) が新たに観測された (Fig. 2)。これは、Fc が **Ru** の励起状態に電子供与して生成した Fc^+が水相へと移動したことを示す。さらに CH_2Cl_2 相にはジベンジルが検出されたことから、光電子移動によって生成した **Ru** の還元種による臭化ベンジルの還元的カップリング反応[2] の進行が強く示唆される。一方、CH_2Cl_2 単相溶液において同条件で光照射を行うとジベンジルおよび Fc^+は検出されなかったことから、Fc^+の相間移動により逆電子移動が抑制され、臭化ベンジルの還元的カップリング反応を促進することが示された。

1) R. Abe, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16052. 2) C. Pac, *et al.*, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 26.

© The Chemical Society of Japan