イオン会合体形成に基づく水溶性銅錯体の光機能制御

（九大理化 [1]）○末吉史佳 [1]・Xian Zhang[1]・山内幸正 [1]・酒井　健 [1]
Controlling the Photofunctionality of a Water-soluble Copper(I) Photosensitizer by the Ion-pair Formation ([1]*Deptartment of Chemistry, Kyushu University*) ○ Fumika Sueyoshi,[1] Xian Zhang,[1] Kosei Yamauchi,[1] Ken Sakai[1]

The 1:2 ion-pair formation of a water-soluble trianionic copper(I) photosensitizer **CuPS**$^{3-}$ with alkylammonium cation, hexamethonium (**HM**$^{2+}$), was found to show increase in luminescence lifetime and quantum yield due to the suppression of non-radiative decay induced by water solvates. Interestingly, the ion-pair formation results in the substantial enhancement in the electron transfer efficiency and photocatalytic CO_2-to-CO conversion in water.
Keywords : Photo-induced Electron Transfer; Photocatalytic CO_2 Reduction; Photosensitizer; Copper(I) Complex; Ionic Interaction

以前当研究室では、ジイミンジホスフィン銅(I)錯体に複数のスルホ基を導入することにより、高い水溶性を有する **CuPS**$^{3-}$を合成し、その光増感剤としての有用性について報告した[1-2]。その研究では、**CuPS**$^{3-}$を光増感剤とし、コバルトポルフィリン錯体（**CoTMPyP**）を CO_2 還元触媒として用い、水溶液中において高選択的かつ高効率な光化学的 CO_2 還元反応が進行することを示した。本研究では、大きな負電荷を有する **CuPS**$^{3-}$がヘキサメトニウム(**HM**$^{2+}$)と 1:2 イオン会合体を形成することで、励起状態の無輻射失活を促進する水との相互作用を軽減し、発光寿命並びに量子収率が劇的に向上すること（τ_{ave} = 0.89 → 15 μs, ϕ_{em} = 0.013 → 0.11）を見出した[3]。さらに興味深いことに、そのようなイオン会合体形成に基づく励起状態の長寿命化を利用した犠牲試薬アスコルビン酸イオン（AscH$^-$）による還元的消光の効率制御にも着目し、光化学的 CO_2 還元反応の活性を大幅に向上できることを実証した（Figure 1）。

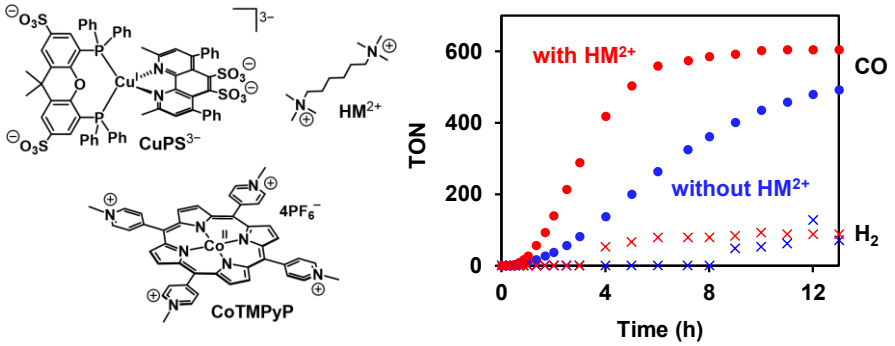

Figure 1. **CuPS**$^{3-}$, **HM**$^{2+}$, **CoTMPyP** の構造（左）と光化学的 CO_2 還元反応における CO（●）と H_2（×）の生成曲線（右）。反応条件: Xe ランプ照射下（λ >400 nm, 300 mW cm^{-2}）、 **CoTMPyP** (5 μM)、**CuPS**$^{3-}$ (0.5 mM)、AscHNa (5 mM)、$NaHCO_3$ (0.1 M)を含む CO_2 飽和溶液（pH = 6.7）。 **HM**$^{2+}$ (50 mM) 添加時（赤）と非添加時（青）。

1) X. Zhang, M. Cibian, A. Call, K. Yamauchi, K. Sakai, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 11263-11273.
2) X. Zhang, K. Yamauchi, K. Sakai, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 10436-10449.
3) F. Sueyoshi, X. Zhang, K. Yamauchi, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI : 10.1002/anie.202217807.

© The Chemical Society of Japan