相間移動型電子メディエーターを介した水を電子源とする光触媒反応

（中大理工[1]・京大院工[2]）○板垣 廉[1]・中田 明伸[2]・阿部 竜[2]・張 浩徹[1]
Photocatalytic Reactions Using Water as an Electron Source Driven by Phase-Migrating Electron Mediators ([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ.*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.*) ○Ren Itagaki,[1] Akinobu Nakada,[2] Ryu Abe,[2] Ho-Chol Chang[1]

In recent years, photochemical molecular conversion reactions have attracted attention. It is highly desirable to replace sacrificial reductants with water as an electron source for driving the reductive molecular-conversion reactions. In this study, we constructed a photocatalytic system in a biphasic solution using ferrocenium/ferrocene as a phase-migratable electron mediator, and demonstrated reductive coupling of benzyl bromide as a model reductive reaction using water as an electron source.
Keywords : Photocatalyst; Electron Mediators; Water Oxidation; Photoinduced Electron Transfer; Phase Migration

近年、光エネルギーによる物質変換反応が注目されている。現状多く利用されている犠牲試薬を用いた還元型光物質変換反応を、水を電子源として駆動させることができれば非常に有用である。そこで本研究では、有機溶媒と水からなる二相溶液と、液–液相間を酸化還元により行き来するフェロセニウム/フェロセン (Fc^+/Fc) を活用することで、還元型物質変換のモデルである臭化ベンジルの光還元的カップリング[2]と水の光酸化を結合した光触媒システムの開発を目的とした (Figure)。

半導体光触媒 $(Fe,Ru)O_x/Bi_4TaO_8Cl$[1] を分散した Fc^+Cl^- を含む水溶液と 1,2-dichloroethane (DCE) からなる二相溶液へ可視光を照射した。光照射に伴い気相に O_2 が生成 (23 μmol) するとともに、Fc^+の還元生成物に相当する Fc が DCE 相に生成 (91 μmol) した。このことから、水相における Fc^+を電子受容体とした H_2O の光酸化の進行が示唆される (Figure 左)。さらに、水の光酸化に伴って生成した Fc を含む DCE 相に、臭化ベンジル、Ir(III)光増感錯体、および $NBu_4^+Cl^-$を加え再び光照射を行うと、還元生成物であるジベンジルの生成 (2.3 μmol) とともに Fc^+が水相に再生 (4.2 μmol) した (Figure 右)。

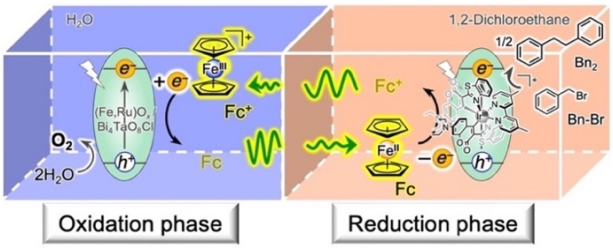

Figure. Schematic illustration of the targeted reductive molecular conversion using H_2O as an electron source.

以上より、水相において Fc^+が電子受容体、DCE 相において Fc が電子供与体として働き、酸化還元を介して相間を行き来することで、H_2O の光酸化によって汲み上げた電子を用いて臭化ベンジルを還元する光触媒反応を進行したことが強く示唆される (Figure)。

1) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 45606-45611.
2) R. Itagaki, S. Takizawa, H.-C. Chang, A. Nakada, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9467-9476.

© The Chemical Society of Japan