

二液相間移動型電子伝達体が駆動する光触媒系の構築

(中大理工¹・東大院総合²・JST さきがけ³) ○板垣 廉¹・滝沢 進也²・張 浩徹¹・中田 明伸^{1,3}

Construction of Photocatalytic System Driven by Electron Mediators Migrating across Liquid-Liquid Interphase (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*, ³*PRESTO/JST*) ○ Ren Itagaki,¹ Shin-ya Takizawa,² Ho-Chol Chang,¹ Akinobu Nakada^{1,3}

The backward electron transfer because of re-oxidation/-reduction of a redox-active 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 to separate the electron mediator ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc) redox couple spatially driven by the electron mediators migrating liquid-liquid interphase triggered by photoinduced electron transfer in a biphasic system of water and organic solvent. Herein we present that a photochemical reduction of benzyl bromide in the biphasic solution. The key to progress this reaction is the phase migration of the generated ferrocenium cation in the organic phase to the aqueous phase, spatially separating the redox form of the electron mediator, which effectively led to the reduction of benzyl bromide.

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

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溶液中で駆動する、電子伝達体であるフェロセニウム/フェロセン (Fc^+/Fc) レドックス対を空間的に分離し、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。

Fc 、光増感錯体 **Ir**、および還元基質である臭化ベンジルを 1,2-dichloroethane (DCE) に溶解させ、水を積層した二相溶液に可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を照射すると、 Fc^+ が水相に、ジベンジル (Bn_2) が DCE 相に生成した。これは DCE 相中において、励起状態の **Ir** が Fc によって還元され、生成した **Ir** の一電子還元種により臭化ベンジルの還元的カップリングが進行し、 Fc の酸化生成物である Fc^+ は水相へ移動したことを示している (Fig.)。一方、DCE 単一溶液への光照射を行っても Fc^+ および Bn_2 は生成しなかったことから、 Fc^+ の水相への移動による空間的な電荷分離が反応進行に不可欠であることが示された。当日は、水相における光酸化反応も発表予定である。

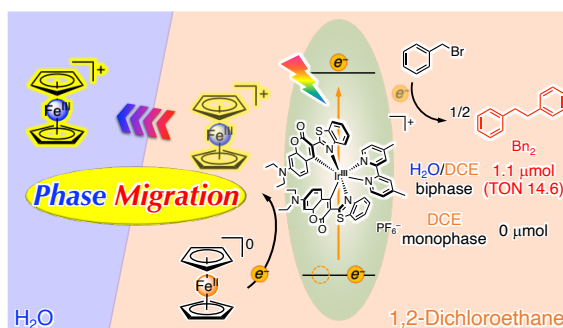


Figure. Plausible photocatalytic mechanism via phase migration of ferrocene mediator triggered by photoinduced electron transfer.

1) Abe, R. *et al. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16052.