

可視光をエネルギー源とする超原子価ヨウ素化合物の創成

千葉大学大学院薬学研究院 助教 (助成時)

同上 (現在)

中島 誠也

【背景】

宇宙空間から無限に降り注ぐ太陽光は、地球上の有限な化石資源に依存しないエネルギー源である。近年ではその光エネルギーの中でも特に、取り扱いが容易で安全な可視光を利用した物質創製技術が注目され、研究開発が進められている。

ところで、超原子価ヨウ素化合物は高い原子価から低い原子価へと還元されることを駆動力に様々な反応を起こす。ヨウ素原子との結合解離エネルギーが小さいことから熱条件や光照射によってラジカル反応も容易に起こすことが可能であり、これまで様々な化学反応が報告されてきた。超原子価ヨウ素化合物の光反応は 1980 年代に紫外光を用いる方法が報告されて以来、近年まで大きな発展は見られなかった。しかしながら昨今の可視光を用いる研究への関心の高まりから、超原子価ヨウ素化合物の光反応が再び注目されている。その中で、

超原子価ヨウ素化合物に吸収帯が存在しないと考えられる紫 (400 nm) ~ 青色 (450 nm) の可視光を照射することでラジカル反応が進行することが報告されている (図 1)。しかしながら Grotthuss-Draper の法則により「吸収帯の存在しない光を照射しても電子は励起されず光反応は起こらない」ため、そこには必ず吸収帯が存在するはずである。同様の現象が本助成研究「可視光をエネルギー源とする超原子価ヨウ素化合物の創成」においても観測され、私はこの矛盾を孕んだ「謎」の解明に取り組んだ。

一般に光反応は基底状態 (S_0) から一重項励起状態 (S_n) へと励起した後、最低一重項励起状態 (S_1) を経て、長寿命な最低三重項励起状態 (T_1) へと電子遷移するメカニズムにより反応が進行する。 S_0 状態から三重項励起状態 (T_n) への直接的な電子遷移は禁制であり、 S_1 を経由し、 T_1 へと項間交差する機構 (ISC) が一般的である。しかしながら、重原子を含む化合物の $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移は許容されることが

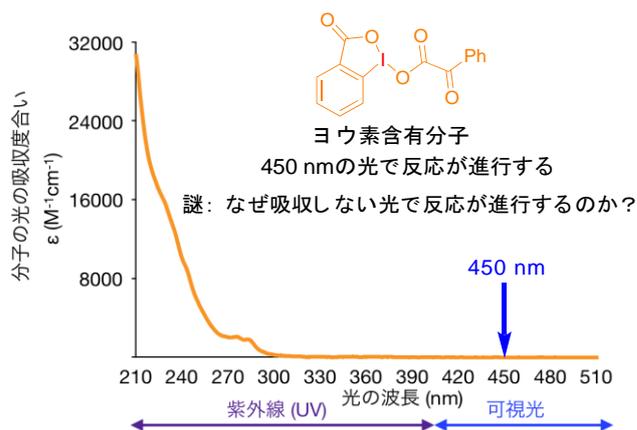


図 1 ヨウ素含有分子の光吸収

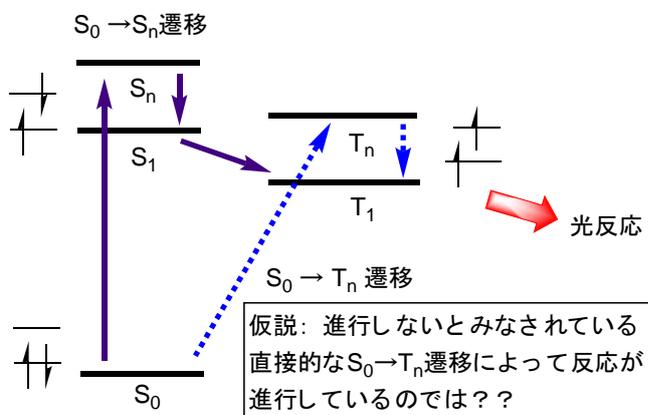


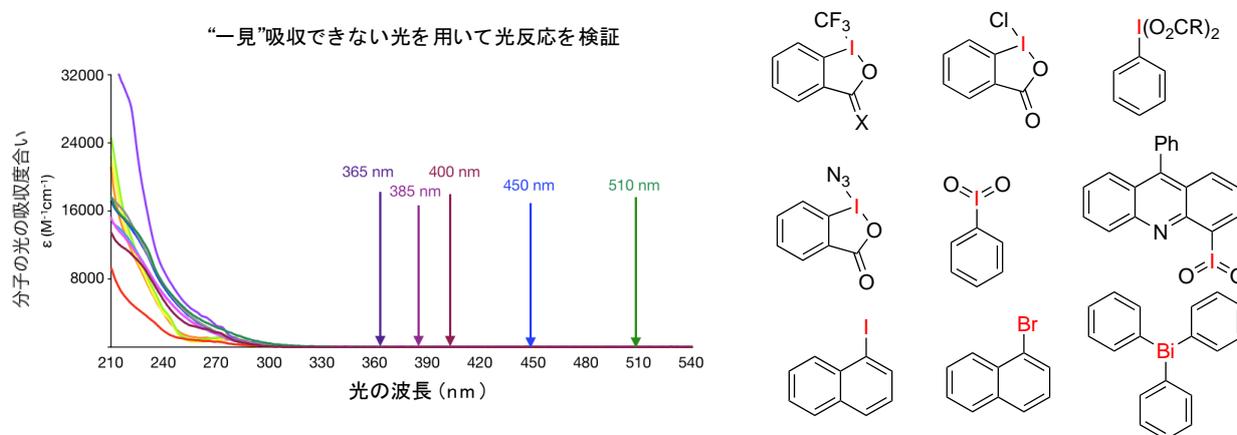
図 2 重原子含有分子における光反応のエネルギー遷移についての仮説

1960年代に報告されており、我々は上述の超原子価ヨウ素化合物の光反応の謎は $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移が解であると考え、分光的、実験的手法により $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移の証明を試みることにした(図2)。

【結果】

超原子価ヨウ素化合物1の吸収、発光、リン光測定を行った。その結果、360~600 nmの発光は長寿命なリン光成分であることが明らかとなった。次にリン光成分の励起波長を測定した結果、吸収スペクトルとは異なるスペクトルを与え、~400 nmに励起スペクトルが観測された。この励起スペクトル上の波長での発光は直接リン光発光を与えたことから、我々はこの励起スペクトルが $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移の吸収帯であると考察した。(図3)

そこで、 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移を利用し、本来紫外領域に吸収スペクトルを有する化合物に対し365~510 nmの光を照射し光反応が進行するかを検討した。その結果、図に示す様々な超原子価ヨウ素化合物において光反応が有意に進行した。さらに、本メカニズムによる光反応は超原子価ヨウ素のみならず、I価のヨウ素化合物や臭素化合物、ビスマス化合物など、重原子を有する様々な化合物でも進行することが明らかとなり、これまで光反応で見過ごされていた直接的な $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移という機構の証明に成功した。



様々な分子で直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移による光反応が進行し、ヨウ素以外の重原子含有分子にも適用される一般的な現象であることも証明された

図3 重原子含有分子の光吸収(左)及び $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移が進行する重原子含有分子

【参考論文】

“Direct $S_0 \rightarrow T_n$ Transition in the Photoreaction of Heavy-Atom-Containing Molecules”

Nakajima, M.*; Nagasawa, S.; Matsumoto, K.; Kuribara, T.; Muranaka, A.; Uchiyama, M.;

Nemoto, T.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6847-6852

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、研究助成をいただいた公益財団法人日本科学協会様に厚く御礼申し上げます。