

# 長寿命光電荷分離状態による CO<sub>2</sub> の還元的固定化とその触媒反応系の開発

## Development of a Catalyst for Carbon Dioxide Fixation by Photoinduced Long-Lived Charge-Separated State

大久保 敬

大阪大学大学院工学研究科 生命先端工学専攻 客員准教授

Kei Ohkubo

Visiting Associate Professor, Graduate School of Engineering, Osaka University

### 和文アブストラクト：

ドナー・アクセプター連結系分子を光励起することによって分子内電子移動反応を効率よく起こさせ、人工的に光合成反応中心の活性状態（長寿命電荷分離状態）を生成させる。この電荷分離状態のドナーラジカルカチオン部位とアクセプターラジカルアニオン部位のそれぞれで起こる電子移動によって発生したラジカルイオンのエネルギーを利用し、二酸化炭素を電子移動で高効率に固定化させるための光触媒の開発を行う。本研究ではピレンとピレンを直結させた、電荷分離分子を用いてアントラセン類のカルボキシル化を行う。また、この強力な還元力を利用して、水中のプロトン還元し、効率の良い光水素発生システムの構築を目指して、電子源として生体内の電子源でもあるニコチンアデニンジヌクレオチド (NADH)、酵素としてアルコール脱水素酵素 (ADH) を組み合わせた光触媒系の開発を行う。

### Abstract:

Photoexcitation of electron donor-acceptor linked compounds gives a long-lived charge-separated state mimicking an activated form of photosynthetic reaction center. Electron-transfer reduction of carbon dioxide is capable of using the high energy and long-lived charge-separated state of donor-acceptor linked dyad with strong reducing ability. In this project, we aim to develop a novel photocatalyst for carboxylation of anthracene derivatives. For example, a pyrene-pyrene (Py-Py) linked dyad has a strong reducing ability and a long-lived charge-separated state to reduce carbon dioxide. A highly efficient photocatalytic hydrogen-evolution system has been constructed using Py-Py and NADH ( $\beta$ -nicotinamide adenine dinucleotide, reduced form), used as a photocatalyst and an electron donor, respectively. The electron donor (NADH) is replaced by ethanol in the presence of an alcohol dehydrogenase (ADH) with which NADH is reproduced in the photocatalytic hydrogen evolution.

## 1. 研究目的

無尽蔵に等しい太陽光エネルギーの有効利用が強く望まれている。古来より、植物や微生物は、光合成を用いて大気中から取り込んだ二酸化炭素を炭素化合物として留め、大気中の二酸化炭素の削減を行ってきた。この機能を人工的に行う技術の開発は、人類の重要課題の一つである。この光合成を人工的に行うためには長寿命・高エネルギー電荷分離状態を必要とする。これまでに世界中で数多くの電子供与体分子と電子受容体分子を連結させた分子が開発され、その長寿命電荷分離状態を人工的に生成させる試みが行われてきたが、天然の光合成の反応中心を超える電荷分離寿命（約1秒）は最近まで報告されていなかった。最近我々は、マーカス電子移動理論の制御因子である電荷分離状態のエネルギーと再配列エネルギーを最適化することで、光合成反応中心を遙かに凌ぐ電荷分離寿命を有する分子（9-メチル-10-メチルアクリジニウムイオン, Acr<sup>+</sup>-Mes）を世界で初めて開発することに成功した（*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1600）。また、Acr<sup>+</sup>-Mesの電荷分離状態のエネルギーも非常に高く、強力な酸化剤、および還元剤としての能力を十分に有していることも見いだしている。これまで、Acr<sup>+</sup>-Mesは酸化力は非常に強いことからラジカルカップリング反応などを始めとする種々の有機反応への応用については可能であったが（*JACS*, 2004, 126, 15999 など）、還元力が弱

いために二酸化炭素の還元には不十分であった。

本助成研究では、長寿命電荷分離を有し、なおかつ強力な還元力をあわせ持つ新規電荷分離型触媒を用いて、二酸化炭素を電子移動で高効率に固定化させるための光触媒の開発を目指した。

## 2. 研究経過

### 2-1. クマリン系色素を用いたドナー・アクセプター連結分子の光電子移動ダイナミクス

ドナー・アクセプター連結系分子の電荷再結合の $-\Delta G$ はドナー・アクセプターの酸化還元電位の差によって決定される。そこで還元電位の比較的低いクマリン色素に注目し、クマリンの6位に電子供与体を連結させたクマリン誘導体を合成した。クマリン誘導体

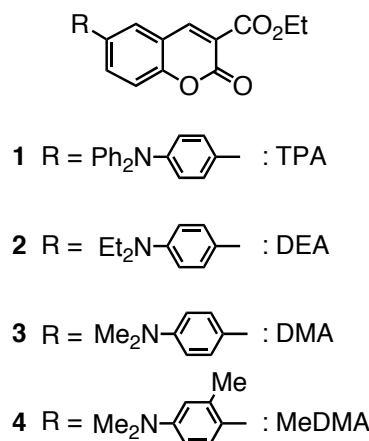


図1 本研究で合成した電子ドナー置換クマリン誘導体

の中でも1の電荷分離状態の電荷再結合の $-\Delta G$ は大きく、2.32 eVとなった。クマリン誘導体1の電荷分離状態の生

成はナノ秒レーザーの過渡吸収スペクトルから確認した。レーザー照射後、クマリンラジカルアニオンとジフェニルアニリンラジカルカチオンに由来する吸収帯が観測された。この吸収帯は数ミリ秒の間に二次反応速度式に従って減衰した。すなわちクマリン誘導体1の電荷分離状態の分子内逆電子移動は非常に長いため、二分子の電荷分離状態の間で逆電子移動が起きていることがわかった。次にクマリン誘導体2-4を用いて、それぞれの電子移動、逆電子移動過程の速度定数をフェムト秒およびナノ秒レーザーフラッシュフォトリシスで決定した。その結果  $-\Delta G$  と速度定数の関係よりドナー・クマリン連結分子の分子内電子移動の $\lambda$ は0.78 eV であることがわかった。さらに、ドナー・クマリン連結分子は光電子移動還元反応よりニトロベンゼン ( $E_{\text{red}} = -1.17 \text{ V vs SCE}$ ) を還元できるほどの強力な還元力を有していることがわかった。以上、 $-\Delta G$ を大きくするように設計・合成したクマリン誘導体を用いて、強力な還元力を有し、かつ長寿命の電荷分離状態を生成することができた

## 2-2. フラビン色素を用いたドナー・アクセプター連結分子の長寿命電荷分離状態

クマリンをアクセプターとして用いた場合、 $-\Delta G$ を大きくするだけでは、電荷分離状態を生成している二分子の間で分子間逆電子移動が起こるこ

とがわかった。この分子間逆電子移動を抑えるためには、クマリンより小さな $\lambda$ を有する分子をアクセプターとして用いる必要がある。そこで生体内で効率的な電子伝達体として使われている $p$ 系電子受容体のフラビンに注目した。フラビンの分子間逆電子移動について検討するため、フラビンに様々な電子ドナーを添加し、ナノ秒レーザーを用いてそれぞれの分子間逆電子移動速度を測定した。その中で特に、 $N,N$ -ジメチルアニリン (DMA) をドナーとして用いた場合、分子間逆電子移動速度がベンゾニトリル溶液の拡散速度よりもはるかに遅く、これまでに報告された分子間逆電子移動反応の中で、最も遅いことがわかった。また、他の電子ドナーを添加し、測定した分子間逆電子移動速度とそれぞれの $-\Delta G$ の関係よりフラビンの分子間逆電子移動の $\lambda$ は0.66 eV と非常に小さいことがわかった。そこでDMAをフラビンの10位に置換したドナー・アクセプター連結系分子 (DMA-F1) を合成した。そのベンゾニトリル溶液にナノ秒レーザーを照射し、過渡吸収を測定した結果、フラビンラジカルアニオンとDMAラジカルカチオンに特徴的な吸収帯が観測された。この吸収帯はレーザー強度を変化させても、一次速度式に従って減衰し、分子間逆電子移動の寄与はないことがわかった。その電荷分離状態の寿命は室温・溶液中で3.5 ミリ秒と非常に長寿命となった。また逆電子移動速度定数の温度依存性および電子移動速度定数と $-\Delta G$ との関係か

ら得られた分子内電子移動の $\lambda$ は0.48 eV となり、非常に小さいことがわかった。以上、 $\lambda$ の小さいフラビンを用いることで、生成した電荷分離状態の分子間逆電子移動を抑え、ミリ秒を超える長寿命電荷分離状態の生成を初めて達成した

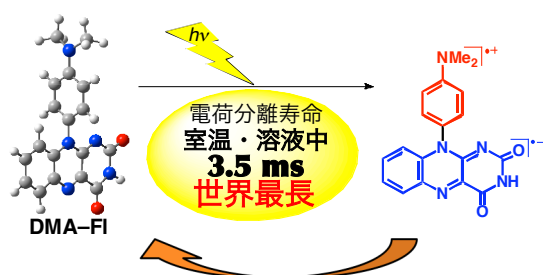


図2. 長寿命電荷分離状態を有するフラビン誘導体

### 3. 研究成果

本助成研究では、以下に示す研究成果が得られた。

- ①  $-\Delta G$ を大きくするように設計・合成したクマリン誘導体を用いて、ミリ秒を超える長寿命の電荷分離状態を生成することができた。
- ②  $\lambda$ の小さいフラビンを用いることで、生成した電荷分離状態の分子間逆電子移動を抑え、ミリ秒を超える長寿命電荷分離状態の生成を初めて達成した。

### 4. 今後の課題と発展

本助成研究で開発した長寿命電荷分離状態を有する色素分子は、酸化反応と還元反応を同時に行うことが出来るので、有機合成に有用な光触媒や、色素増感型太陽電池、光センサー、EL

デバイスなどへの応用が将来的に期待できる。

## 5. 発表論文リスト

特許申請

- ① 「長寿命電荷分離状態を有する電子ドナー置換クマリン誘導体の開発」  
大久保 敬・村上元信、福住俊一、鈴木信夫、相馬和憲、特願：2007-96824
- ② 「長寿命電荷分離状態を有するフラビン・電子ドナー連結系分子の開発」  
大久保 敬・村上元信、福住俊一 特開 2008-56585