

生体に学ぶ電子移動触媒反応系の構築

エネルギー変換と有機合成への応用

大阪大学大学院工学研究科 福住俊一

1. はじめに

近年特に深刻化を増すエネルギー・地球環境問題を解決するためには、人類が使用するエネルギーは従来の化石燃料に頼るのではなく、自ら生み出した分だけ使用する人工光合成型エネルギー変換システムを創製することが緊急の課題となっている。我々の生命活動を支える非常に重要な過程として光合成と呼吸がある。この光合成と呼吸では水と酸素との相互変換によりクリーンエネルギーを得ている。いずれの場合も電子移動過程を金属酵素により精密制御することによりクリーンなエネルギー変換が可能となっている。本講演では、光合成における太陽エネルギー変換を分子レベルで再現する電子移動分子システムについて述べる。¹⁻³⁾

2. 高エネルギー・長寿命電荷分離分子の開発

光合成反応中心の最も単純なモデルとしては電子供与体と電子受容体を連結した2分子系がある。最近では、このような単純な系においても電荷分離寿命が長いものも多く見出されている。代表的な例を図1a-fに示す。⁴⁻⁹⁾ いずれの場合も、電荷分離速度より、電荷再結合速度の方が遥かに遅く、長寿命の電荷分離状態が得られる。さらに電荷分離が可能な分子を連結することにより、電荷分離状態を長寿命化することができる。例えば、電子供与体としてフェロセン(Fc)、光増感剤として亜鉛ポルフィリン(ZnP)、フリーベースポルフィリン(H₂P)、電子受容体としてC₆₀を用いた4分子連結系(Fc-ZnP-H₂P-C₆₀)では、紅色光合成細菌の反応中心複合体における多段階電子移動を経た、長寿命の電荷分離状態を良く再現することができた。¹⁰⁾ この寿命は0.38秒となり、光合成反応中心の寿命に匹敵する長寿命となった。¹⁰⁾ このH₂PをZnPに置き換えると、電荷分離寿命は1.6秒となり、光合成反応中心の寿命を上回った。¹¹⁾ また、光捕集部位にメソ位で連結した亜鉛ポルフィリン3量体を用いた5分子連結系においても同様に0.53秒という長寿命電荷分離状態が得られた。¹²⁾ このように適切な色素、電子供与体、電子受容体を適切な配置で連結することにより、光合成の光誘起電荷分離過程を良く再現することができた。

しかし、天然の光合成反応中心を模倣したシステムでは、多段階電子移動における各電子移動段階でその自由エネルギー変化が負になるため、最終的な電荷分離状態を得るためのエネルギー損失が極めて大きい。しかも多段階電子移動が起こるためには多数の分子を共有結合で連結する必要がある、その合成は極めて困難である。従って、このような人工光合成分子の応用を考える場合、そのコストの高さが大きな問題となる。そこで多段階ではなく一段階の光誘起電子移動過程で、長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得ることのできるドナー・アクセプター連結系分子を設計・合成した。その中でも特に9-メシチ

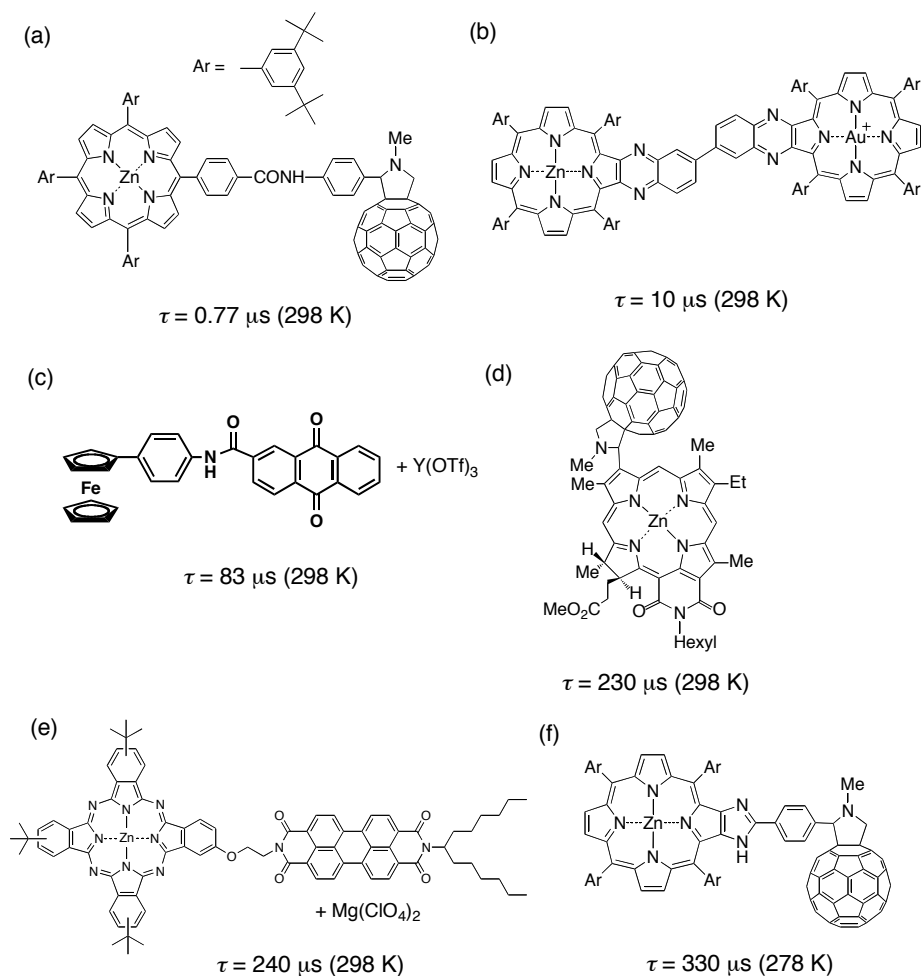
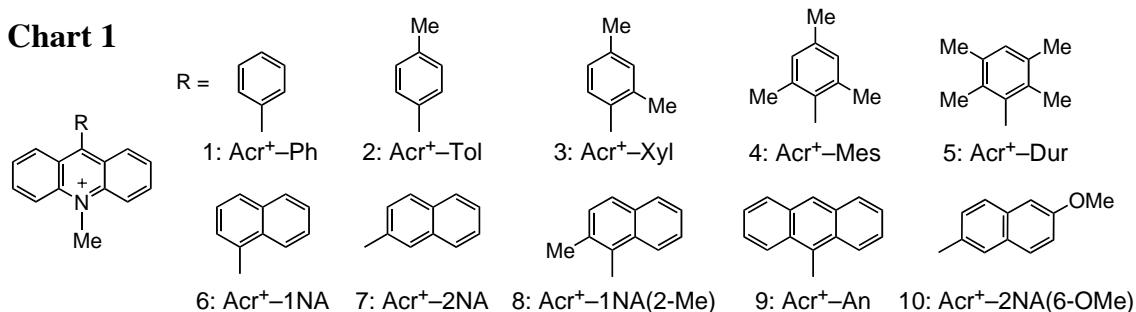


図 1. ドナー・アクセプター連結系分子と電荷分離寿命: (a)-(f).⁴⁻⁹⁾

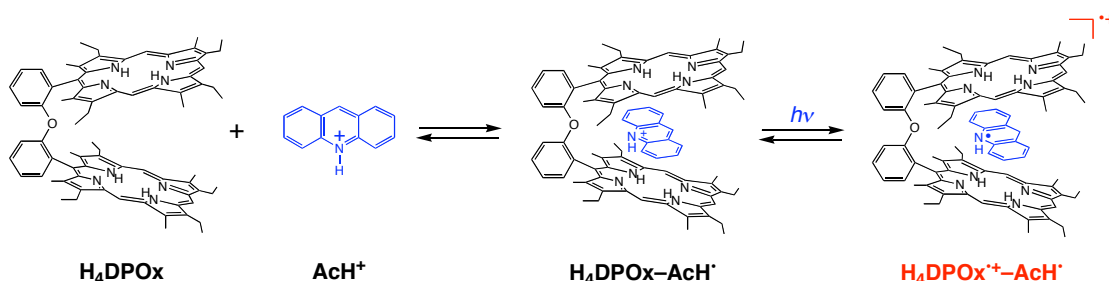
ル-10-メチルアクリジニウムイオン (4: Acr⁺-Mes, Chart 1) ではドナー部位とアクセプター部位が直交し、HOMO はドナー部位、LUMO はアクセプター部位に完全に分離している。¹³⁾ この電子移動状態のエネルギーは 2.37 eV であり、光合成反応中心よりはるかに高く、その寿命は温度が低くなるほど長くなり、77 K における寿命は無限大に近くなった。¹⁴⁾

Chart 1



また、非共有結合を用いたドナー・アクセプター連結系としては、NAD⁺類縁体の一つであるアクリジニウムイオン (Acr⁺) をパックマン型ポルフィリンダイマー中にインターカ

レートして形成させた π 錯体 ($H_4DPOx-AcH^+$) を用いた (スキーム 1)。¹⁵⁾ この π 錯体の電子移動状態の寿命は 298 K で $18 \mu s$ と長寿命になった。この電子移動状態の寿命には大きな温度依存性が見られた。77 K では、電子移動状態の寿命は非常に長くなり、低温で定常光照射することにより電子移動状態に由来するラジカル種を安定に観測することができた。¹⁵⁾

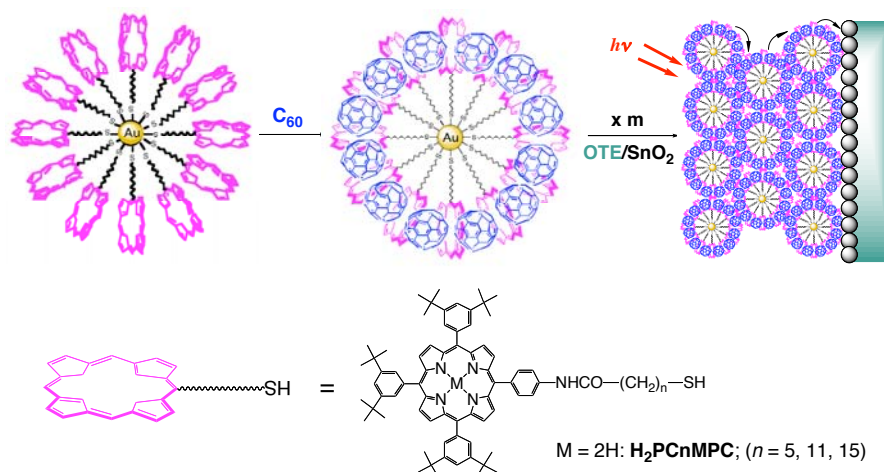


スキーム 1 π 錯体 ($H_4DPOx-AcH^+$) の生成と光電子移動¹⁵⁾

このように光合成のように多段階電子移動過程を用いず、一段階の電子移動過程で、天然の光合成反応中心の電荷分離エネルギー、寿命を凌駕する人工光合成反応中心モデルを開発することに成功した。

3. 人工光合成型太陽電池の開発

ポルフィリンアルカンチオールで修飾された金コロイドを用いると、光捕集分子 (ポルフィリン) と電子受容体 (フラーレン) が高次に組織化された集合体を得られた。これを電析により OTE/SnO₂ の電極上につけて、人工光合成型太陽電池を作製し、そのエネルギー変換効率を決定した (スキーム 2)。¹⁶⁾ その結果、ポルフィリンアルカンチオールの鎖長の



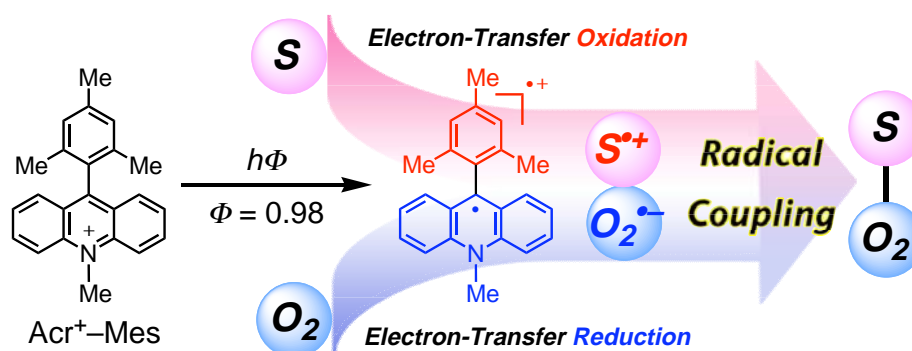
スキーム 2 ポルフィリンアルカンチオール修飾金微粒子とフラーレンとの逐次自己組織化超分子集合体を用いた高効率太陽電池の作製

増加とともにエネルギー変換効率が飛躍的に増大し、最大 1.5 % に達した。これは鎖長が長いほどポルフィリン環の間にフラーレンを取り込みやすくなるため、ポルフィリンから

C₆₀への電子移動が効率良く起こることを示す。H₂PC15MPC ではちょうどポルフィリン環の間にC₆₀を取り込んでπ錯体を形成するのに適当な面間隔が得られた。ポルフィリンの集合体としては、 dendrimer およびポルフィリンペプチドオリゴマーも用いた場合も、高いエネルギー変換効率が達成できた。¹⁷⁾

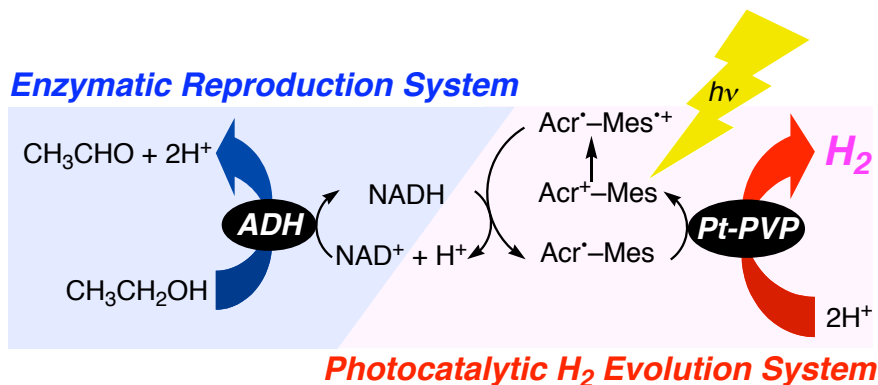
4. 光合成モデル光触媒システムの開発

Acr⁺-Mesの光励起により生成する電子移動状態は非常に強力な酸化還元剤として機能し、1.9 V vs SCEまでの酸化電位を有するドナー分子を電子移動酸化できるだけでなく、-0.5 Vまでの還元電位を有するアクセプター分子を電子移動還元することが可能となる。そこで、酸素をアクセプター分子として用い、Acr⁺-Mes⁺との電子移動反応によって生成するラジカルカチオン(S⁺)とO₂⁻とのラジカルカップリングにより新たな光触媒酸素化反応が進行することを見いだした(スキーム3)。まず、Acr⁺-Mesの電子移動状態の強力な酸化還元力を利用



スキーム3 Acr⁺-Mesを用いた光触媒酸素化反応

して、アントラセン類の酸素化反応が効率良く進行することを見出した。¹⁸⁾この光触媒反応ではAcr⁺-Mesの電荷分離状態からアントラセンラジカルカチオンとスーパーオキシドイオンが同時に発生し、両者がラジカルカップリングすることでアントラセンエンドパーオキシサイド(An-O₂)が選択的に生成した。An-O₂はさらに光反応が進行し、最終生成物としてアントラキノンと過酸化水素が得られた。¹⁹⁾一方、クロロホルム中、酸素がない条件で光触媒反応を行なうとアントラセン類の二量化反応が効率良く進行した。²⁰⁾また、この光触媒反応はオレフィンからのジオキセタン生成にも適用することができることがわかった。²¹⁾さらにAcr⁺-Mesを光触媒とし、白金クラスターを用いると、NADHを電子源とする水からの水素発生が効率良く進行することを見出した。この系をアルコール脱水素酵素(ADH)と組み合わせることでエタノールからの水素発生への展開にも成功した(スキーム4)。²²⁾



スキーム4 Acr⁺-Mes を用いたエタノールからの光触媒水素発生反応²²⁾

5. 未来に向けて

以上、我々はクリーンな物質変換を伴う高効率エネルギー変換系である自然界の光合成機能を分子レベルで再現することを目標に研究を行い、人工光合成モデル分子を用いた電荷分離状態の長寿命化とその応用に成功した。今後の展望としては、自然界の光合成反応中心の電荷分離過程だけでなく、光合成の電子移動システム全体を分子レベルで再現・制御できる超分子複合系電子移動システムが構築できることが期待される。このような超分子複合系の電子移動化学はこれまで全く未開拓の分野であり、超分子複合系電子移動システムを構築する学問的および社会的意義は極めて大きい。

<参考文献>

1. S. Fukuzumi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 177 (2006).
2. S. Fukuzumi, *Pure Appl. Chem.*, **79**, 981-991 (2007).
3. (a) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (2008). (b) S. Fukuzumi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press (2008). (c) S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Mater. Chem.*, in press (2008).
4. K. Ohkubo, H. Kotani, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, Y. Chen, G. Zheng, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 853 (2004).
5. H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607 (2001).
6. Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **5**, 2719 (2003).
7. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, W. E. Z. Ou, J. Shao, K. M. Kadish, J. A. Hutchison, K. P. Ghiggino, P. J. Sentic, M. J. Crossley, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14984 (2003).
8. K. Okamoto, Y. Araki, O. Ito, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 56 (2004).
9. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, J. Ortiz, A. M. Gutiérrez, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, *Chem. Commun.*, 3814 (2005).
10. H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
11. D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 541 (2004).

12. H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem.–Eur. J.*, **10**, 3184 (2004).
13. S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1600 (2004).
14. H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 4520 (2005).
15. M. Tanaka, K. Ohkubo, C. P. Gros, R. Guilard, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14625 (2006).
16. T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, D. Kim, T. Hanada, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1216-1228 (2005).
17. (a) T. Hasobe, P. V. Kamat, V. Troiani, N. Solladié, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Kongkanand, S. Kuwabata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19 (2005). (b) T. Hasobe, K. Saito, P. V. Kamat, V. Troiani, H. Qiu, N. Solladié, T. K. Ahn, K. S. Kim, S. K. Kim, D. Kim, F. D'Souza, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4160 (2007).
18. H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15999 (2004).
19. H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Appl. Catal. B*, **77**, 317 (2008).
20. K. Ohkubo, R. Iwata, T. Kojima, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **8**, 6079 (2006).
21. K. Ohkubo, T. Nanjo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **7**, 4265 (2005). (b) K. Ohkubo, T. Nanjo, S. Fukuzumi, *Catalysis Today*, **117**, 356 (2006).
22. H. Kotani, T. Ono, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1487 (2007).