

論文内容の要旨

論文題目 人工光合成系の構築を目的としたベシクルを反応場とする
 二酸化炭素の光還元反応

氏名 生田直也

本論文は、「人工光合成系の構築を目的としたベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応」と題して、自然界における光合成を人工的に模倣した新規な光-化学エネルギー変換系の構築に関する研究を記したものである。

第1章では、本研究の基礎となる自然界における光合成について述べた後、光合成を人工的に模倣した研究例および二酸化炭素の光還元系についての研究例を紹介した。

自然界における光合成は、非常に高効率な光-化学エネルギー変換系とすることができる。このエネルギーの変換過程は大きく分けて三つの過程に分けられる。(1)アンテナ複合体による光エネルギーの捕集、(2)反応中心における電荷分離状態の形成、(3)電荷分離状態が持つエネルギーの化学エネルギーへの変換、という三つの過程である。まず、アンテナ複合体においては、多数の色素が整然と並べられており、そこに吸収された光は多数の色素間でのエネルギー移動を繰り返し、非常に高い効率で反応中心へ光エネルギーを運んでいる。次に、その反応中心へ運ばれた光エネルギーは電子移動過程を経て、電荷分離状態を形成する。この電荷分離状態は、多数の酸化還元対が適切に配置されることで逆電子移動を防ぎ、光エネルギーの損失を防いでいる。多数の酸化還元過程により、正孔が酸化末端であるマンガククラスターに、電子が還元末端であるフェレドキシン還元酵素に渡り、それぞれ水の酸化、 NADP^+ の NADPH への還元を行っている。酸化還元過程により生じるプロトン勾配により作られる ATP と NADPH を用いて、カルビン回路と呼ばれる酵素反応により二酸化炭素がグルコースに変換される。

このような自然界の光合成の過程を模倣した系は多数報告されており、光捕集系を模倣した系として dendrimer や polymer を用いた系などがある。また、電荷分離状態の形成過程の模倣として分子内で電荷分離状態を形成するものや、ミセルやベシクルなどの反応場を利用して分子間において電荷分離状態を形成させるものなどが報告されている。化学エネルギーへの変換過程として、光水素発生や、本研究で着目した二酸化炭素の光還元系が報告されている。しかし、これまでに報告された二酸化炭素の光還元系は、犠牲試薬を用いているものがほとんどであり、その不可逆的な分解により化学エネルギーが失われるため、自然界の光合成が行っているような光-化学エネルギー変換系ということができないことが問題点の一つとなっている。

そこで、本論文では、「光-化学エネルギー変換系を人工的に構築すること」を「人工光合成」と定義し、可逆的な酸化還元挙動を示すアスコルビン酸イオン (HAsc) を電子供与体として、ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応系の構築と反応機構の解明、および反応の高効率化を行った。

第 2 章においては、ベシクル疎水場との親和性を増大させるため長鎖アルキル基を持つ新規ルテニウム錯体 **1**、および $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (Fig. 1) を合成し、それぞれを増感剤、触媒としてリン脂質 DPPC (Fig. 2) が形成するベシクル中に取り込ませ、二酸化炭素の光還元系の構築を試みた (Fig. 3)。

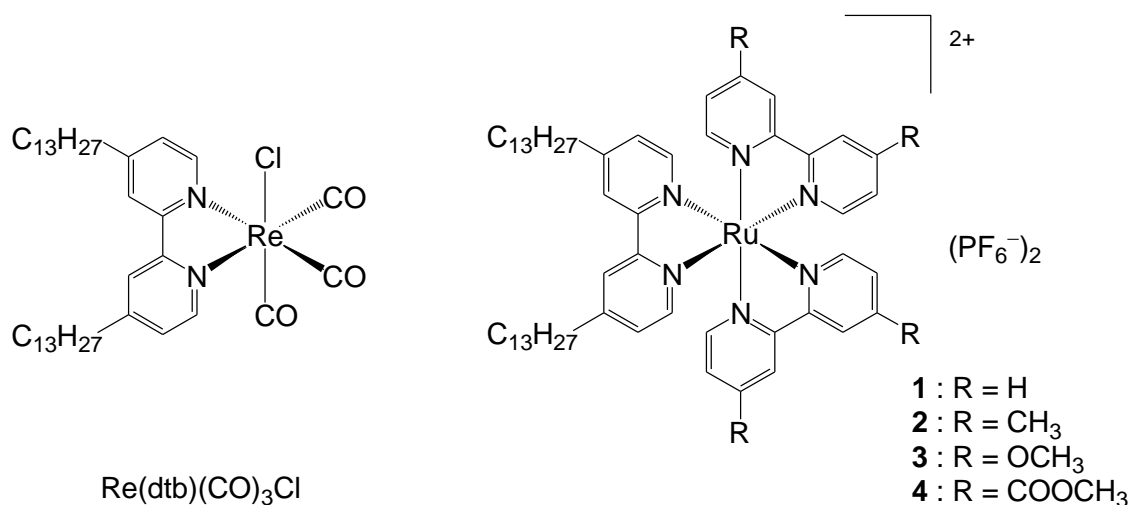


Fig. 1 本研究で合成した新規錯体の構造

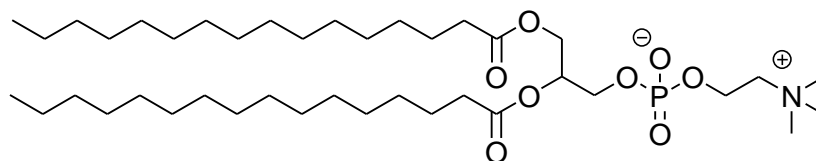


Fig. 2 DPPC の構造

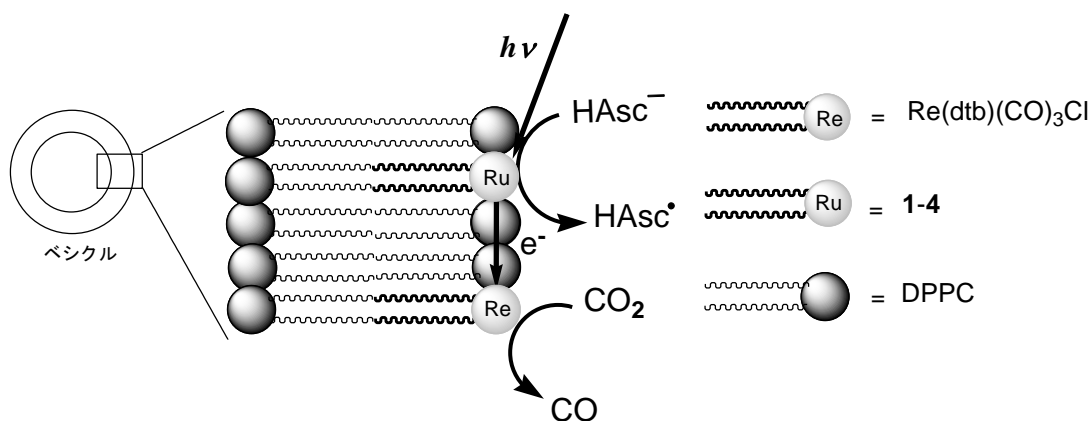
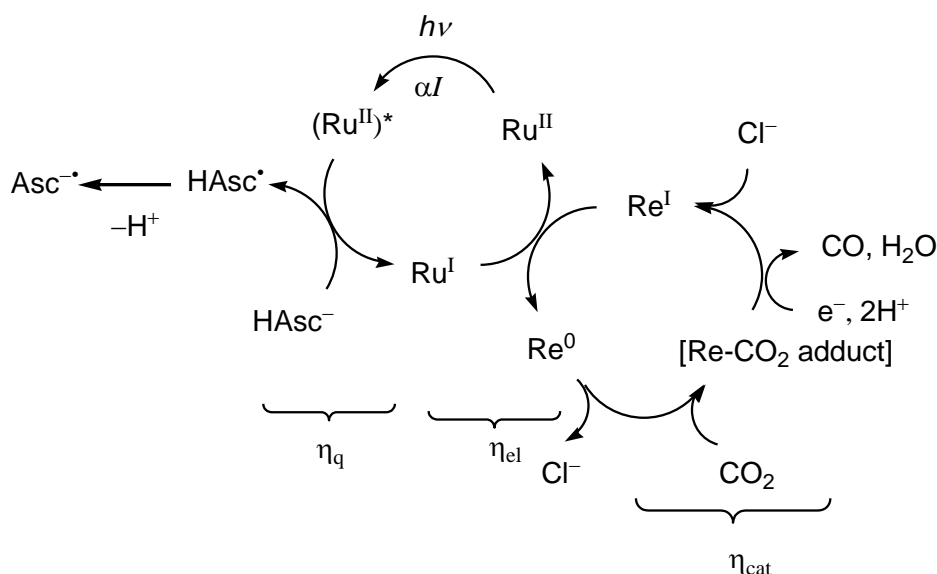


Fig. 3 本研究で設計したベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応系の模式図

これらの金属錯体を取り込ませたベシクルを調製したところ、いずれの錯体も DPPC ベシクルに~85%の取り込み率で取り込まれた。さらに、ベシクル溶液にアスコルビン酸ナトリウム (HAscNa) を添加し、二酸化炭素を飽和させた後に可視光照射 (> 440 nm) を行うと、一酸化炭素の生成が確認された。こうして、HAsc⁻ を電子供与体としたベシクル中における二酸化炭素の光還元系の構築に成功した。長時間の照射により、Re(dtb)(CO)₃Cl に対する触媒回転数は 190 に達した。さらに吸収スペクトルの変化から、反応の停止の一因は **1** の光化学的な分解にあることが推定された。この反応の機構を調べるため、反応初速度に対する光強度依存性、増感剤(**1**)濃度依存性、触媒(Re(dtb)(CO)₃Cl)濃度依存性、電子供与体(HAscNa)濃度依存性を検討し、さらに光反応の初期過程に関する情報を得るために、増感剤の HAsc⁻ による消光実験を行った。その結果、この二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応は一光子で進行することが判明し、その反応機構を Scheme 1 のように推定した。この Scheme に基づくと、一酸化炭素の生成初速度 v_1 は、式(1)のように表すことができる。

$$v_1 = \alpha I \eta_q \eta_{el} \eta_{cat} \quad (1)$$

ここで、 α は外水相近傍に存在する **1** の割合、 I は単位時間当たりに **1** に吸収される吸収光量、 η_q は励起された **1** の HAsc⁻ による消光の効率、 η_{el} は **1** の還元体から Re(dtb)(CO)₃Cl への電子移動効率、 η_{cat} は還元された Re(dtb)(CO)₃Cl に対する一酸化炭素生成の効率であり、それぞれの過程の効率を向上させることで反応速度は上昇すると考えられる。しかし、HAsc⁻ の濃度増加により消光の効率 η_q を増大させようとする、 $\eta_q \sim 0.6$ 程度で v_1 が飽和することが観測された。これは HAsc⁻ の濃度増加により、HAsc⁻ が酸化されて脱プロトン化した Asc[•] の定常濃度が増大し、還元された **1** から Asc[•] への逆電子移動反応が進行することにより、**1** の還元体から Re(dtb)(CO)₃Cl への電子移動効率 η_{el} が低下したことによるものと推測された。そこで、この反応全体の効率を向上させるためには、逆電子移動過程などの反応を阻害する過程を進行させないように、各過程の効率 η_q , η_{el} , η_{cat} を向上させる設計を行うことが重要であると結論された。



Scheme 1 ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応の推定機構

第 3 章においては、増感剤 **1** に置換基を導入した新規ルテニウム錯体 **2-4**(Fig.1)を合成し、その光物性、電気化学的特性を調べ、この二酸化炭素の光還元系の増感剤としての性能を評価した。第 2 章において得られた反応についての知見およびルテニウム錯体に置換基を導入した先行研究から、電子供与基であるメチル基あるいはメトキシ基を導入した **2, 3** では、一電子還元体の還元力が上昇し、ルテニウム錯体への電子移動の効率 η_{el} が増大することが予想される。また、置換基の導入により、吸収が長波長移動することで吸収光量 I が増大し、反応速度が上昇することが期待される。これらの錯体の光物性および電気化学的特性を調べたところ、期待通りに **1** に比べ **2, 3** は還元電位が負側にシフトし、**4** は正側にシフトした。さらに **3, 4** は **1** に比べ、可視光部分の吸収極大が大きく長波長シフトしていた。**1** と同じ条件で二酸化炭素の光還元反応を行ったところ、**4** はこの反応の増感剤として機能せず、その他の増感剤の性能は $2 > 1 > 3$ の順であった。**4** が増感剤として機能しなかったのは還元力の低下により、 $\eta_{el} = 0$ となったものと考えられ、**2** が **1** よりも性能のよい増感剤として機能したのは、還元力の増大により η_{el} が増大したものと考えられる。しかし、**2** と同程度の還元電位をもつ **3** は、**1** よりもむしろ性能が低下した。この原因は増感剤 **3** の励起寿命が **1** や **2** に比べ著しく短くなっており、そのために HAsc⁻ による消光の効率 η_q が低下してしまったためだと考えられる。

最後に第 4 章では、本研究の結果を総括するとともに、人工的な光-化学エネルギー変換系に関する今後の展望を述べた。

本研究の結果、可逆的な酸化還元挙動を示すアスコルビン酸イオンを電子供与体とし、可視光を用いて二酸化炭素を選択的に一酸化炭素に変換する光還元系の構築に成功した。この反応全体は $+31 \text{ kcal mol}^{-1}$ のエネルギーを必要とする過程であり、確かに光-化学エネルギー変換系ということが出来る。本研究で用いている増感剤などの各分子は非常にシンプルな構造をしており、これらを改良していくことで更なる反応の高効率化、高機能化が期待される。