

キーワード

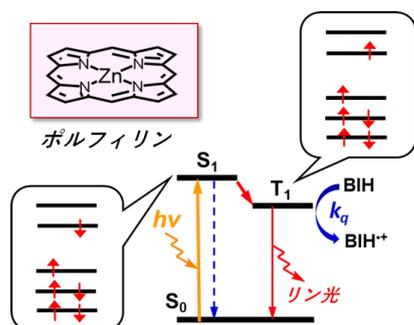
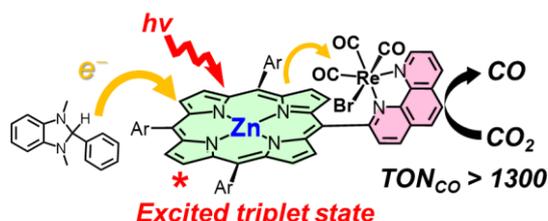
二酸化炭素還元、ポルフィリン、分子光触媒、光レドックス触媒、人工光合成

CO₂ reduction, porphyrin, molecular photocatalyst, photoredox catalyst, artificial photosynthesis

研究内容

[1] 高可視光吸収有機色素と金属錯体触媒の二元系による光化学的 CO₂ 還元反応

- 無尽蔵なエネルギー源である太陽光を活用するには、希薄な光子を効率よく収集し、そのエネルギーを損失なく移動させることが必要である。有機色素は可視光領域で極めて強い吸収帯を有するものが多くある一方で、耐久性の低さや、光励起後に形成される電荷分離状態からの逆電子移動によって、光触媒反応効率が低下するという問題があった。
- 本研究では、有機色素の一種でありクロロフィル類縁体として知られるポルフィリンを光増感剤として利用し、これに CO₂ 還元触媒となる Re(I) カルボニル錯体を直結させた二元系を開発した。この系では、ポルフィリンから Re 錯体への迅速な電子移動により、分解を引き起こすポルフィリン部分での電子の過剰蓄積を抑制し、極めて高い耐久性にて CO₂ を還元し選択的に CO を与えることを見出した[1]。

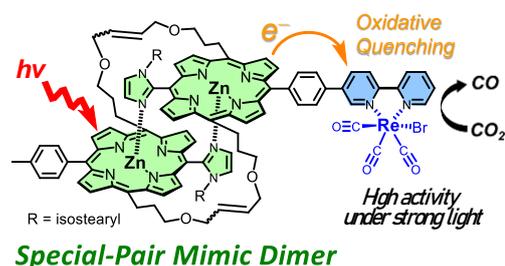


- また、この系は反応量子収率が 8% という高い値を示した。この高い活性は、電子源 (BIH) からの分子間電子移動が、ポルフィリンの長寿命な励起三重項状態 (T₁) を介して進行し、励起種があまねく還元反応に利用されたことに起因している。

このメカニズムは、Re の重原子効果によって室温では通常観測されないポルフィリンのリン光の消光実験により初めて確認されたものである。このように、ポルフィリンの T₁ 状態を活用して高効率な光レドックス反応を達成した例は非常に稀であり、多くの注目を集めている。

[2] スペシャルペアモデル分子を光増感剤とする光化学的 CO₂ 還元反応

- ポルフィリンは、近接して集積すると励起子相互作用により吸収帯の分裂し、幅広い吸収帯を示すことが知られている。
- 本研究で用いた、slipped-cofacial 配置に配向させたポルフィリン二量体は、天然の光合成反応中心に存在するスペシャルペアを構造・機能の両面で模倣したものであり、吸収帯の分裂を示す。この二量体に Re 錯体を結合させ、光触媒的 CO₂ 還元反応の光増感剤として利用したところ、単量体では利用できない広範な波長領域の光を活用できることを確認した。また二量化によって触媒耐久性が向上することも明らかになった[2]。

[3] ポルフィリン多量体が誘起する光化学的 CO₂ 多電子還元反応

- 鉄ポルフィリンは CO₂還元触媒として広く知られている。この鉄ポルフィリンを共有結合で連結し、ポルフィリン同士を近接させることで、CO₂の 8 電子還元反応が誘起されメタンが生成することを見出した。一方、単量体では CO₂の 2 電子還元のみが進行し、COのみが生成することが確認された[3]。

最近の業績

- [1] "Photocatalytic CO₂ Reduction Mediated by Electron Transfer via the Excited Triplet State of Zn(II) Porphyrin", Kuramochi, Y.; Fujisawa, Y.; Satake, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 705-709.
- [2] "Photocatalytic CO₂ reduction sensitized by a special-pair mimic porphyrin connected with a rhenium(I) tricarbonyl complex", Kuramochi, Y.; Sato, R.; Sakuma, H.; Satake, A. *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 9861-9879.
- [3] "Methane Formation Induced via Face-to-Face Orientation of Cyclic Fe Porphyrin Dimer in Photocatalytic CO₂ Reduction", Kuramochi, Y.; Hashimoto, M.; Satake, A. *Molecules*, **2024**, *29*, 2453.