Osaka University Knowledge Archive

Title	STUDIES ON PHOTOINDUCED CO2 -REDUCTION SYSTEMS INVOLVING AROMATIC COMPOUNDS AS PHOTOSENSITIZERS
Author(s)	緒方, 朋行
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39728
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【6】

氏　　名	緒方朋行（おがた ともゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　12083　号
学位授与年月日	平成7年9月28日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科　プロセス工学専攻
学位論文名	STUDIES ON PHOTOINDUCED CO_2 − REDUCTION SYSTEMS INVOLVING AROMATIC COMPOUNDS AS PHOTOSENSITIZERS （芳香族化合物を光増感剤に用いる光誘起 CO_2 還元系に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授　柳田　祥三 教授　城田　靖彦　　教授　横山　正明　　教授　高椋　節夫 教授　新原　晧一　　教授　井上　佳久　　教授　平尾　俊一

論文内容の要旨

本研究は，地球温暖化の一因と言われている二酸化炭素（CO_2）を大量発生源から回収・貯蔵するシナリオを念頭において，光エネルギーで常温・常圧下にCO_2 を還元・固定することを目的として行われたものである。すなわち，光増感剤として用いた鎖状芳香族あるいは複素環芳香族分子の役割と，後続の電子移動過程においてCO_2 の還元・固定に効率よく寄与する電子メディエーターもしくは助触媒的機能分子種の作用機構の詳細を検討したものである。本論文は序論，本文4章，および総括から構成されている。

序論では，本研究の背景，現状，ならびに本研究の意義と目的について述べられている。理想的とされる人工光合成型光エネルギー変換の見地から，近年高効率な光CO_2 還元反応が重要視されている。このために，より低エネルギーでCO_2 を還元・固定可能な多電子還元系の構築が有効な方策となり得ることを述べている。すなわち，CO_2 への直接の電子注入には非常にエネルギーの高い電子が要求されるが，より低エネルギーの電子を利用することのできる，電子メディエーターもしくは助触媒的機能分子を用いた還元反応系の構築が望ましいことを論じている。

第1章では，*p*−テルフェニルを光増感剤とし，コバルト大環状ポリアミン金属錯体（以下コバルト錯体と略す）を電子メディエーターとするCO_2 の光還元反応系について，主としてレーザー閃光光分解実験による結果を基に，光増感剤からの電子移動を経るコバルト錯体の活性化およびその作用機構について明らかにしている。さらに，用いたコバルト錯体の相違が光反応に与える影響についても検討している。

第2章では，フェナジンを光増感剤として用いた場合に，CO_2 のギ酸への還元反応が進行することを見出している。さらに，反応中間体の過渡吸収観測により，光増感剤のラジカル種からの水素原子移動によって生成するコバルトヒドリド錯体を経由して光反応が進行することを明らかにしている。

第3章では太陽光エネルギーの有効利用の観点から，可視光を吸収するポリ（*p*−フェニレン）を光触媒（不均一光増感剤）とするベンゾフェノンへのCO_2 固定反応について検討し，系内へのオニウム塩の添加により，目的生成物であるベンジル酸の収率が飛躍的に向上することを明らかにしている。さらに，この塩の添加効果について詳細に検討し，反応中間体，あるいは光増感剤と添加した塩との間で起こる相互作用が，目的物の収率向上に影響することを見出し，

その反応機構を提案している。

第4章では含窒素芳香族化合物であるオリゴピリジンジイルの3量体および4量体を合成し，これらが金属コロイド共存下での水の還元反応において対応する*p*－テルフェニル，*p*－クアテルフェニルよりも高い量子収率を示すことを明らかにしている。

総括では，本研究で得られた重要な成果を要約している。

以上，本研究の結果より，芳香族化合物を光増感剤とし，CO_2 あるいはプロトンへの直接の電子移動を経由しない還元反応系における光増感機構が明らかにされるとともの，光増感剤あるいは電子メディエーターの機構と光反応系での作用機構との関連についての知見が得られている。

論文審査の結果の要旨

これまで無造作に大気中に放出していた CO_2 の回収と再資源化技術の確立は，21世紀の地球環境・エネルギー問題の一つである。クリーンで無尽蔵の太陽光エネルギーを駆動力とする CO_2 還元・固定技術の確立は，その方策の一つとして多くの研究者が注目している。

本論文では高効率な光誘起 CO_2 還元反応系の構築を目的とし，CO_2 のCOあるいはギ酸への2電子還元を低エネルギープロセスで可能とする電子メディエーターを反応系内に共存させた光還元反応系について検討されている。本論文は成果を要約すると以下の通りである。

(1) p－テルフェニルを光増感剤とする CO_2 の光還元反応において，コバルト錯体を共存させた場合，光増感剤の分解反応が抑制されて光増感作用が継続的に促進されることを明らかにしている。さらに，過渡吸収測定によりコバルト錯体の作用機構について検討し，光増感反応により1価まで還元されたコバルト錯体に CO_2 が付加し，次いでこの CO_2 付加コバルト錯体内で CO_2 への電子移動が起こり CO_2 が還元される機構を証明している。さらに種々のコバルト錯体を用いたときの速度論的研究から，コバルト錯体の還元電位・立体因子が CO_2 の付加反応に及ぼす影響についても明らかにしている。

(2) フェナジンを光増感剤に用いると，コバルトサイクラム錯体の共存下で CO_2 のギ酸への選択的光還元反応が進行することを見出している。さらに過渡吸収測定の結果より，電子メディエーターのコバルト錯体をより低エネルギープロセスでコバルトヒドリド錯体に変換できること，コバルトヒドリド錯体への CO_2 の挿入反応によって生成するコバルトホルメート錯体を経由してギ酸を選択的に与えることを明らかにしている。

(3) 不均一光増感剤であるポリ（*p*－フェニレン）を用いて，オニウム塩の存在下で CO_2 のベンゾフェノンへの光固定反応が，高収率で進行する系の構築に成功している。すなわち，光反応系内へオニウム塩を添加することにより，CO_2 の光還元・固定により有効な反応場を設計できることを示している。

(4) 新規な含窒素鎖状芳香族化合物を合成し，これを水の還元反応の光増感剤として用いた場合，同種の炭素水素芳香族化合物に比較して，より高い量子収率で水素を発生することを見出している。

以上にように，本論文では次の3つの新しい成果を得ている。(1) 光反応系における電子メディエーターとしてのコバルト錯体の作用機構の詳細な理解と，より低エネルギープロセスでの錯体の活性化法の確立。(2) 反応系内への適切な塩の添加による可視光誘起 CO_2 光還元・固定反応系の構築。(3) 光増感剤への窒素原子の導入による光増感機能の向上。これらの成果は，より優れた光増感反応系の設計のための重要な指針になり得るものであり，光エネルギーを利用した CO_2 還元・固定に関する研究に寄与するところが大きい。よって，本論文は博士論文として価値あるあものと認められる。