



Title	Development of Electron Donor-Linked Acridinium Ions and the Photoinduced Electron-Transfer Catalysis
Author(s)	小谷, 弘明
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48494">https://hdl.handle.net/11094/48494</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;大阪大学の博士論文について&lt;/a&gt;</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	小谷 弘明
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21133 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	Development of Electron Donor-Linked Acridinium Ions and the Photoinduced Electron-Transfer Catalysis (電子ドナー・アクリジニウムイオン連結分子の開発とその光電子移動触媒作用)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一  (副査) 教授 菊地 和也    教授 宮田 幹二    教授 金谷 茂則 教授 高井 義造    教授 伊東 一良    教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

### 論文内容の要旨

本論文は、電子ドナー・アクリジニウムイオン連結分子の開発とその光電子移動触媒作用についての研究をまとめたものであり、緒論、本論 8 章、結論からなっている。

緒論では、光合成の光エネルギー変換過程を模倣した人工光合成システムを開発する重要性について述べ、本研究の目的、意義、その背景および概略をまとめた。

**第 1 章～第 3 章**では、1 段階の光誘起電子移動によって非常に長寿命の電荷分離状態を生成する連結分子の設計・開発についてまとめた。第 1 章では亜鉛クロリンとフラレーンを近接することで、光合成反応中心の寿命 1 秒を遙かに凌駕する 120 秒という電荷分離寿命が得られることを示した。しかし、ポルフィリン類縁体やフラレーンを用いた連結分子では、その励起三重項エネルギーが低い(約 1.5 eV) ために、これ以上の電荷分離エネルギーを獲得することは出来なかった。第 2 章では、励起三重項エネルギーの高いアクリジニウムイオンを電子受容体として一連の芳香族化合物を電子ドナーとして直結した連結分子を設計・合成し、系統的に検討を行った。その中でも、メシチレンを連結した 9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン ( $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ ) は、光励起によって非常に効率よく高エネルギー (2.37 eV)、かつ長寿命 (203 K で 2 時間) の電子移動状態が生成することを見出した。この電子移動状態の寿命は温度が低くなるほど長くなり、77 K における寿命は無窮大に近くなった。また、この長寿命電子移動状態は基底状態分子と強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって  $\pi$ -ダイマー形成することを見出した。第 3 章ではアクリジニウムイオンよりもさらに還元力の高いキノリニウムイオンを電子受容体とした連結分子の長寿命電子移動状態生成、及びその  $\pi$ -ダイマー形成について検討を行った。

**第 4 章～第 8 章**では、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の光励起によって生成する 高エネルギー・長寿命電子移動状態を利用した光触媒反応への展開を行った。光誘起電子移動によって生成した長寿命の電子移動状態は非常に高い酸化・還元力を有しており、様々な電子移動酸化・還元反応に利用できると考えられる。第 4 章ではアントラセン類、及びオレフィン類の酸化反応が  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  存在下、光照射することで効率よく進行することを見出した。その結果、アントラセンの酸

素化生成物としてアントラキノンと過酸化水素が定量的に得られた。(第5章)。次に  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  を光触媒とした高効率な水素発生系の構築を目指して、電子伝達体であるビオローゲンを直接、白金触媒に修飾した水溶性ビオローゲン修飾白金クラスター ( $\text{MVA}^{2+}\text{-PtC}$ ) を設計・合成した(第6章)。その結果、分子内電子移動により白金触媒への電子注入が起こり、修飾していない場合と比較して水素発生効率が約10倍になることがわかった。第7章の研究では、必要不可欠とされていたビオローゲン無しでも直接、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の電子移動状態から白金触媒への電子移動が起こることを見出した。その結果、水素発生の光量子収率が26%とこれまで報告されている中で最高となった。さらに、 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の長寿命電子移動状態を利用した新規有機太陽電池の開発を行った(第8章)。

結論では、以上の結果についての総括を記した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、クリーンかつ半永続的な太陽エネルギーを利用した光エネルギー変換システムの構築を目的として電子ドナー・アクセプターを直結することで電荷分離寿命を長寿命化できることを見出し、その光電子移動特性について系統的な評価を行っている。その中でも、光触媒の機能として必要な電荷分離寿命、電荷分離エネルギー、量子収率を全て兼ね備えた連結分子【9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン ( $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ )】が開発されている。

- (1) 1段階の光誘起電子移動によって非常に長寿命の電荷分離状態を生成する連結分子の設計・開発についてまとめている。電子ドナー・アクセプターを直結することで電荷分離寿命を長寿命化できることを見出し、その光電子移動特性について系統的な評価を行っている。その中でも、光触媒の機能として必要な電荷分離寿命、電荷分離エネルギー、量子収率を全て兼ね備えた連結分子【9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン ( $\text{Acr}^+\text{-Mes}$ )】が開発されている。
- (2)  $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  の光励起によって生成する高エネルギー・長寿命電子移動状態を利用した光触媒反応への展開についてまとめている。 $\text{Acr}^+\text{-Mes}$  を電子移動光触媒として利用することで、基質の酸化反応だけでなく、光水素発生や光電変換デバイスへの応用にも成功している。

以上のように、本論文は光触媒の開発だけでなく、光触媒反応への応用に成功し、エネルギー・環境問題の解決に向けた重要なステップとなる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。