

人工光合成への挑戦： 三重項エネルギー移動の検討と高分子ワイヤーの有用性

バイオインスパイアード・ハイブリッド材料研究グループ
○大島大地(院生)、青田浩幸(化学生命工学部 化学・物質工学科 教授)

研究概要・成果

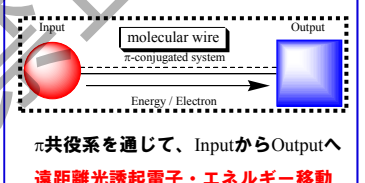
環境問題への深刻化

天然エネルギーに非常に依存
クリーンエネルギーの創出
太陽光エネルギーの有効利用
太陽光エネルギー変換システムの構築
人工光合成の最終目標：
光で水を水素と酸素に完全分解

人工光合成実現への研究課題

- 光エネルギーを効率良く捕集し、反応中心に集める（光誘起エネルギー・電子移動）
- 光誘起電子移動反応後の逆電子移動を抑制し、効率の良い長寿命電荷分離状態を形成する
- 光誘起電子移動反応で生じた電子を次の反応に利用する（多電子酸化還元反応）

分子ワイヤー



飛石型共役系ポリマー

Methyl pyrrole + o-Benzaldehyde Sulfonic sodium $\xrightarrow[\text{in DMF}]{\text{cat. p-toluensulfonic acid}}$ Polymer

過去の研究より、π共役系を通じ分子ワイヤーを介したエネルギー・電子移動が確認された

ドナー・アクセプター間の距離と電子移動速度の関係について明確な知見が得られていなかった

π-共役系化合物を利用した電子移動

molecule	R_{DA} (Å)	k_{CS} (s^{-1})	k_{CR} (s^{-1})
1	11.1	1.31×10^{11}	6.21×10^{10}
2	17.7	2.27×10^{10}	1.39×10^{10}
3	24.3	3.88×10^{11}	1.59×10^{10}
4	30.9	2.63×10^{11}	6.37×10^9
5	38.0	2.18×10^{11}	5.81×10^9

3.8nm
 $k = 2.18 \times 10^{11} s^{-1}$

末端型飛石型共役系ポリマーの合成

MePyr + BS $\xrightarrow[10^\circ C, 24h]{H^+(cat), \text{ in DMF}}$ Polymer

Energy transfer system: PyPE (Donor) → PePE (Acceptor)

Electron transfer system: PyPE (Donor) → AQPE (Acceptor)

Scheme 1 Syntheses of step-π-conjugated polymers containing Py, Pe and AQ at terminals.

1/30		Polymerization recipe			
Polymer	Pyr	BS	Py	AQ	2-EtPyr
PyAQ	29	30	1	1	0
Py	28	30	1	0	1

1/60		Polymerization recipe			
Polymer	Pyr	BS	Py	AQ	2-EtPyr
PyAQ	59	60	1	1	0
Py	59	60	1	0	1

1/90		Polymerization recipe			
Polymer	Pyr	BS	Py	AQ	2-EtPyr
PyAQ	89	90	1	1	0
Py	89	90	1	0	1

1/30		Polymerization recipe			
Polymer	Pyr	BS	Py	Pe	2-EtPyr
PyPe	29	30	1	1	0
Pe	29	30	1	0	1

1/60		Polymerization recipe			
Polymer	Pyr	BS	Py	Pe	2-EtPyr
PyPe	59	60	1	1	0
Pe	59	60	1	0	1

1/90		Polymerization recipe			
Polymer	Pyr	BS	Py	Pe	2-EtPyr
PyPe	89	90	1	1	0
Pe	89	90	1	0	1

アプローチ

末端にドナー・アクセプターを導入できるように分子設計し、末端型ポリマーの分子量を変えることでドナー・アクセプター間の距離を決定する。

エネルギー・電子移動速度を見積もり距離との関係を求める

末端型飛石型共役系ポリマーの性能評価

エネルギー移動系

吸収スペクトルからドナー・アクセプターの導入を確認
蛍光スペクトルからエネルギー移動を確認

50%

電子移動系

吸収スペクトルからドナー・アクセプターの導入を確認
蛍光スペクトルから電子移動を確認

68%

総括

末端モノマーを合成し、末端型飛石型共役系ポリマーを合成することが出来た。エネルギー移動系において、PyからPeへのエネルギー移動、電子移動系において、PyからAQへの電子移動が起こっていることが示唆された。

応用分野、実用化可能分野

- 光エネルギー変換
- 電子デバイス

問合せ先： 関西大学 化学生命工学部 青田浩幸 E-mail: aota@kansai-u.ac.jp