

可視光を吸収する新たな有機分子触媒の開発

－ 光触媒活性を有する補酵素 NAD⁺模倣分子 －

持続可能な社会形成に貢献するグリーン・サステイナブルケミストリー¹は、現代化学の中核に位置付けられています。クリーンエネルギーである光が駆動する酸化還元触媒による有機物質変換は、有機合成化学分野の一大潮流になっています。特に、金属元素を含まない有機分子光触媒の開発は大きな注目を集めています。新潟大学大学院自然科学研究科大学院生の宮島亮と大江裕貴、新潟大学自然科学系（理学部）の長谷川英悦教授（研究当時）、三浦智明助教、生駒忠昭教授、岩本啓准教授および東京大学大学院総合文化研究科の滝沢進也助教（新潟大学理学部卒業・同大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了）は、電子ドナー・アクセプター連結構造を有する新しい有機分子を設計・合成し、分光学的測定と理論計算結果から光励起により長寿命電荷シフト状態を生成し、有機物質の還元的変換を可能にする光触媒として機能することを明らかにしました。この研究は、食料やエネルギー問題の解決に繋がる人工的な光合成（二酸化炭素還元による有機物合成や水からの水素製造）への応用が期待されます。

【本研究成果のポイント】

- 電子ドナー・アクセプター連結有機分子光触媒の開発
- 分子内光誘起電子移動による長寿命電荷シフト状態の発生
- 可視光利用による還元的有機物質変換の達成
- 人工光合成および発光材料への応用

1. 研究の背景

光化学²は、光による化学変化に関する学問分野です。光化学反応は、生活・産業（感光・発光材料、写真、コピー、光安定剤）、健康・医療（日焼け、光殺菌、光アレルギー、光線力学療法、歯科用光重合材料）、環境・エネルギー（光化学スモッグ、オゾンホール、光触媒、人工光合成、化学太陽電池）、および生物（天然色素、蛍光タンパク、光合成、視覚、植物光応答、DNA 光損傷・回復）などの幅広い分野に関わっています。酸化還元反応は酸塩基反応と並び最も基本的な化学反応であり、酸化還元反応には電子移動が伴う場合があります。上記の光化学反応の中には光誘起電子移動³が関わるものが多くあります。

SDGs（2015-）は現代の普遍的な課題ですが、化学分野では人と環境に調和し持続可能な社会を支えるグリーン・サステイナブルケミストリーの重要性が既に示されています。今から 110

年前に、イタリア人化学者 G. シアミシアンは、地球上に豊富に降り注ぎ再生可能なエネルギー源である太陽光 (= 可視光) を用いる化学合成の重要性と将来性について述べています⁴。それから 100 年ほどが過ぎ、可視光を吸収し電子移動を引き起こす金属錯体を光酸化還元 (レドックス) 触媒⁵として用いる有機合成のブームが起きました。近年、光レドックス触媒法をグリーン・サステイナブルケミストリーにより合致した手法に改善するために、希少高価で残留懸念のある遷移金属を用いない手法の開発が求められ、光触媒として有機物を利用する方法が注目されています。

長谷川教授は、酸化還元補酵素 (NADH/NAD⁺)⁶の人工類縁体であるベンズイミダゾリン (BIH-R) /ベンズイミダゾリウム (BI⁺-R) のレドックス特性にいち早く着目して BIH-R の光反応研究を開拓しました。その後、BIH-R は国内外の研究者によって幅広い研究分野 (二酸化炭素還元、水素発生、太陽電池、有機半導体、亜硫酸ガス変換、有機合成など) へ応用されました (図 1)。さらに、ほぼ未開拓の BI⁺-R の研究にも着手して新しい有機光レドックス触媒の開発にも成功し、その拡張発展の取組が本研究成果に繋がりました。

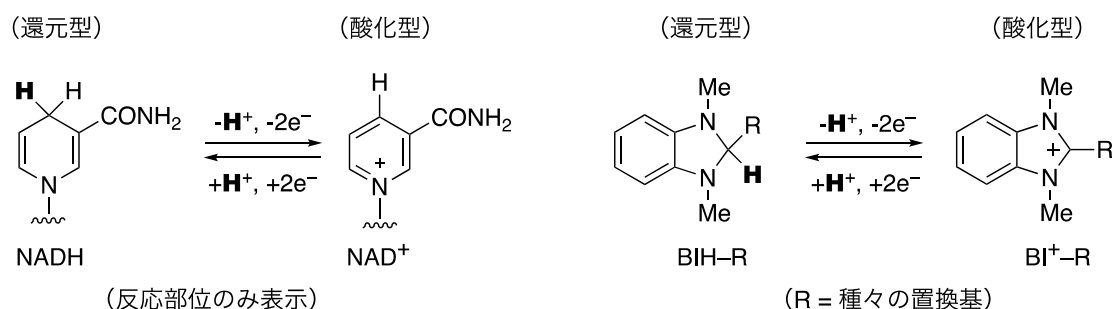


図 1. 天然と人工のレドックス対: NADH/NAD⁺と BIH-R/BI⁺-R (e⁻は電子)

II. 研究の概要

上記背景を踏まえて、本研究では BIH-R/BI⁺-R レドックス対の特色を生かした分子設計により、新しい光触媒分子の創製を目指しました。光触媒分子に期待される性質は、発生する触媒活性種が長寿命かつ高いレドックス能を有することです。そこで、トリアリールアミン (TA) を電子ドナー (D) 部位、BI⁺をアクセプター (A) 部位とする D-A 連結構造を有する新分子 (BI⁺-TA) を設計・合成し、吸収・発光スペクトルと密度汎関数理論 (DFT) 計算⁷、および過渡吸収スペクトル測定⁸を行いました。その結果、光励起により TA 部位から BI⁺部位への分子内電子移動⁹を経て生成する電荷シフト状態を観測しました。そして、同分子の光触媒作用の検証のために選定した有機物質の還元反応に適用して、その有効性を確認しました。

III. 研究の成果 (図 2)

吸収スペクトルから BI⁺-TA が可視光を吸収することが分かりました。BI⁺-TA の構造と分子軌道¹⁰を調べるために DFT 計算を行うと、HOMO は TA 部位、LUMO は BI⁺部位にあることが示されました。したがって、可視光照射により TA から BI⁺への電子移動が予想されました。そこで、過渡吸収スペクトル測定を行うと予想された電荷シフト状態 (BI[•]-TA^{•+}, 300 マイクロ秒) が観測されました。電荷シフト状態はラジカル部位 (BI[•]) とラジカルカチオン部位 (TA^{•+})¹¹

が連結した構造で BI^* は電子ドナー、 TA^{*+} は電子アクセプターとして働くと予想されました。本触媒系で用いる協働物質（ベンゼン置換 BIH: BIH-Ph）共存下での過渡吸収スペクトル測定により、BIH-Ph から TA^{*+} 部位への電子移動が起こり BI^*-TA が生じることが示唆されました。 BI^*-TA は電子供与基 TA が置換しているので BI^*-TA^{*+} より強力な電子ドナーと推測されます。

次に、還元的物質変換のための BI^+-TA の光触媒能を調査するために、電子移動によってラジカルアニオンが生じ窒素-硫黄、炭素-硫黄、炭素-臭素結合開裂が起こる種々の有機物を基質に選定し、それらの光触媒反応を検討しました。その結果、いずれの基質でも期待された反応はスムーズに進行し、TA のベンゼン環上の置換基 X の有無と種類、 BI^+-TA のカチオン部位の対イオン（過塩素酸イオン、臭化物イオン）、および反応溶媒が影響因子となることが分かりました。そして、 BI^*-TA から基質へ電子移動する触媒反応機構が提案されました。

また、 BI^+-TA から蛍光が観測され、発光波長や発光収率は溶媒の種類によって顕著に変化することが明らかになりました。したがって、 BI^+-TA の発光材料への応用も期待されます。

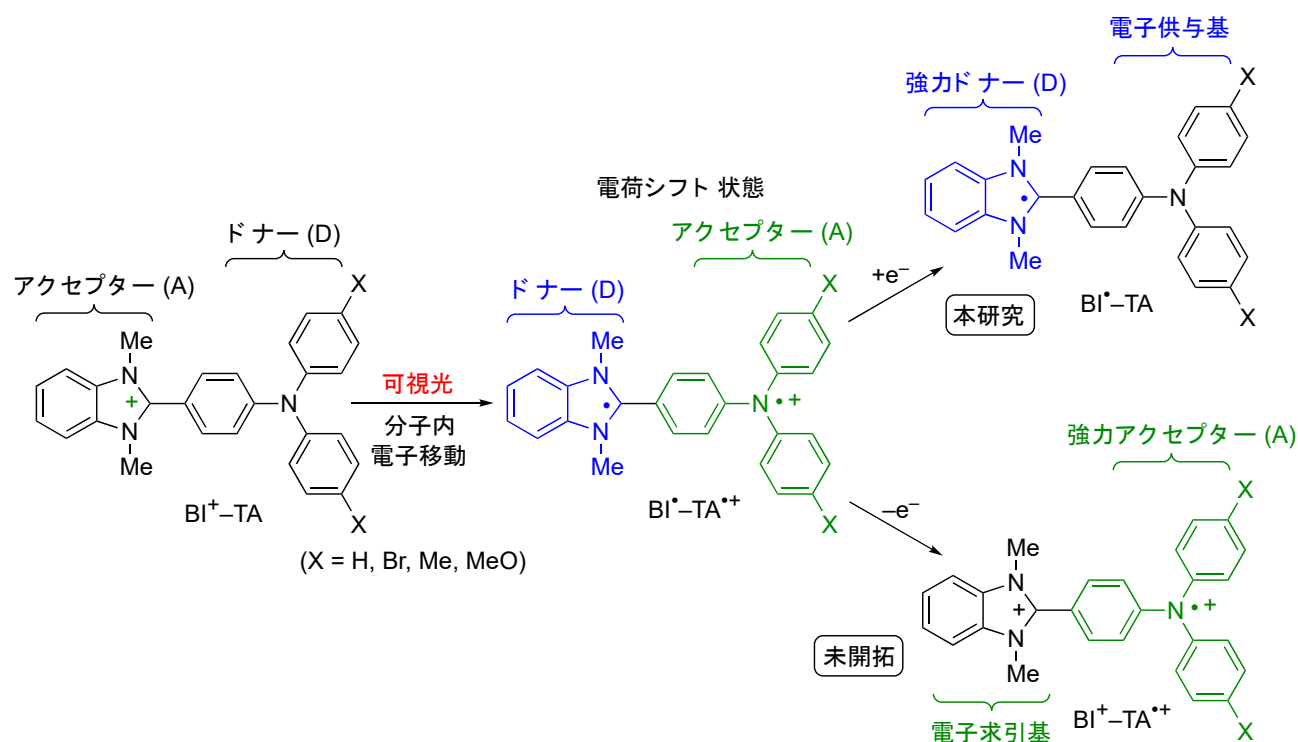


図 2. トリアリールアミン (TA) 置換 BI^+ (BI^+-TA) の光反応過程 (対イオン省略)

IV. 今後の展開

$BIH-R/Bi^+-R$ の基本的レドックス特性（電子・水素授受の能力、図 1）も踏まえながら、

- ・ BI^+-TA 光触媒過程への置換基効果、対イオン効果、溶媒効果の原因究明
- ・ BI^+-TA 光触媒の有機物質および他物質（二酸化炭素、酸素分子）還元と水素製造への応用
- ・ 補酵素 NAD^+ の $NADH$ への変換を模倣した BI^+-TA から $BIH-TA$ を発生させる光触媒法
- ・ BI^+-TA の新機能の開拓：酸化光触媒作用の開拓（図 2）、発光材料、電子デバイスへの応用が今後の課題として挙げられます。これらのいくつかは予備検討により妥当性を確認しており、今後の発展が期待できます。

V. 研究成果の公表

本研究成果は、2023年5月2日、化学分野のトップジャーナルである米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に掲載されました。

論文タイトル：Triarylamine-Substituted Benzimidazoliums as Electron Donor–Acceptor Dyad-Type Photocatalysts for Reductive Organic Transformations

著者：Ryo Miyajima, Yuuki Ooe, Tomoaki Miura, Tadaaki Ikoma, Hajime Iwamoto, Shin-ya Takizawa, Eietsu Hasegawa

Doi: 10.1021/jacs.3c01264

VI. 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業（JP 19K05435, JP 22K05048, JP 23H03945）、内田エネルギー科学振興財団およびユニオンツール育英奨学会などの研究費の支援を受けて行われました。

【用語解説】

- (1) **グリーン・サステナブルケミストリー：**人と環境に調和し持続可能な社会を支える化学。1992年の国連環境開発会議（地球サミット）における「アジェンダ21」の合意が契機。「新化学技術推進協会グリーン・サステナブルケミストリーネットワーク（<http://www.jaci.or.jp/gscn/>）」および本学「ユビキタスグリーンケミカルエネルギー連携教育研究センター（<http://chem.sc.niigata-u.ac.jp/~gc-center/>）」参照。
- (2) **光化学：**光は電磁波の一種であり、エネルギーの違いに基づいて紫外線、可視光線、赤外線に分類され、狭義には可視光線を指す（「光化学の事典」光化学協会編、朝倉書店、2014）。光化学に関わる代表的な学術研究団体として光化学協会(<https://photochemistry.jp/>)がある。
- (3) **光誘起電子移動：**光エネルギーを吸収して高エネルギー状態（光励起状態）になった物質が引き起こす電子の移動。物質は光を吸収すると獲得した光エネルギーのために、電子を他の物質に与えたり、他の物質から電子を受け取ったりする性質が上昇する。電子を与える物質は電子ドナー、受け取る物質は電子アクセプター。
- (4) **G. シアミシアン**の予言：“The photochemistry of the future”, G. Ciamician, *Scienc*, 36, 385–394, 1912. Ciamician は光化学の創始者で数多くの新反応発見により「光化学の父」と呼ばれる。
- (5) **光酸化還元（レドックス）触媒：**光による酸化還元触媒作用および触媒物質。酸化還元は、英語では Reduction（還元） and Oxidation（酸化）であり、頭の数字をとった略語が Redox（レドックス）。近年の有機合成への応用研究の牽引者 D. W. C. マクミラン（“Merging photoredox catalysis with organocatalysis: The direct asymmetric alkylation of aldehydes”, D. W. C. MacMillan ら, *Science*, 322, 77–80, 2008）に 2021 年ノーベル化学賞授与。
- (6) **NADH/NAD⁺：**生体内の補酵素（酵素に協働する物質）であるニコチンアミドアデニンジヌクレオチド還元型（NADH）と酸化型（NAD⁺）のレドックス対。生体内では主に補酵素 NAD⁺として存在し適切なタイミングで NADH に変換されて利用。
- (7) **密度汎関数理論（DFT）計算：**物質の安定構造や電子軌道の情報を与える理論（Density Functional Theory）に基づく計算。理論提唱者に 1998 年ノーベル化学賞授与。
- (8) **過渡吸収スペクトル測定：**パルスレーザー光を試料に照射して生成した短寿命状態（励起状

態や反応中間状態など)の吸収スペクトルの測定。

- (9) **分子内電子移動**：電子ドナー (D) 部位と電子アクセプター (A) 部位を併せ持つ分子内で起こる電子移動では、中性分子であれば正電荷と負電荷が分離した状態 (電荷分離状態)、イオン性物質であれば電荷が存在する部位が移動した状態 (電荷シフト状態) が生じる。
- (10) **分子軌道**：分子中の電子はエネルギーの定まった場所 (軌道) に存在。電子の詰まった最高エネルギー軌道 (HOMO) と電子の入っていない最低エネルギー軌道 (LUMO) が化学反応に関わる。
- (11) **ラジカルとラジカルイオン**：有機物は二原子が二電子を共有 (電子対) した共有結合でできている。対がない電子 (不対電子) を持っている物質はラジカルと呼ばれる。中性有機物は一電子を失うと陽イオン (カチオン)、一電子を受け取ると陰イオン (アニオン) になる。中性有機物が一電子を授受して生じるラジカルでありイオンでもある物質はラジカルイオンと呼ばれる。

本件に関するお問い合わせ先

新潟大学

名誉教授 長谷川 英悦 (はせがわ えいえつ)

E-mail : ehase@chem.sc.niigata-u.ac.jp

新潟大学自然科学系 (理学部)

教授 生駒 忠昭 (いこま ただあき)