

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成12年度採択研究代表者

井上 晴夫

(東京都立大学大学院工学研究科 教授)

## 「水を電子源とする人工光合成システムの構築」

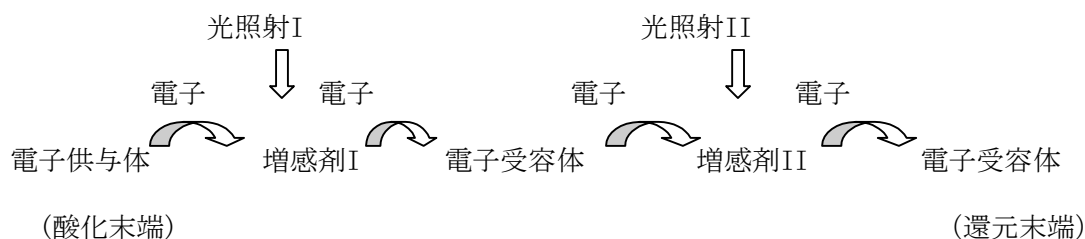
### 1. 研究実施の概要

本研究では地球環境に調和する「水を原料（電子源、酸素源）とする人工光合成型物質変換およびエネルギー変換システム」の構築へのブレークスルーを得ることを目的としている。地球上に於ける理想的な「物質変換およびエネルギー変換システム」である植物の営む光合成は水分子から電子を二酸化炭素に移動させる反応である。人工的な光合成をフラスコの中で実現することは人類の夢であり世界中で研究されているが、実現は未だ疑問視されてきた。その最大の問題は水分子から電子を取ることが困難な点にあった。そのような背景で、最近、研究代表者が独自の発想とアプローチで特別の金属錯体に可視光を当てると水分子から電子を取ることができると見出した。本研究はこの発見を手がかりに人工光合成実現のためのブレークスルーの指針を得ようとするものである。地球温暖化の主因とされる二酸化炭素を化学的に固定するには還元剤（電子源）が必要である。しかし固定化するための還元反応が新たな汚染物質を生成するのでは意味がなくなる。本研究ではエネルギー的にも物質循環の視点からも理想的な電子源としての水分子に着目し「水を電子源、酸素源とする錯体分子触媒による人工光合成型エネルギー変換、物質変換システム」を構築する。天然の光合成を人工的に再現しようとする試みは人類の夢であり大きい知的資産が形成される。本研究により得られた指針により人工光合成型物質変換システム構築が可能になれば二酸化炭素固定のための理想的な電子源として水分子を採用することが可能になり、水分子からの水素生成、二酸化炭素の還元という物質循環とエネルギーの両面でのクリーン・リサイクルシステムが達成できることになる。

### 2. 研究実施内容

#### 研究目的

本研究では水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築、と光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発を有機的に融合、連結することにより合計2光子による「水を電子源とする二酸化炭素の光還元系、人工光合成系」を構築する事を大目標に設定している。



段階的な2光子の駆動による人工光合成系

## 研究方法および研究実施内容

平成12年度末にプロジェクトチームが発足し、13年度末までに計画、準備、装置立ち上げを完了し、14年度は研究展開期として以下の研究成果を得た。

### 第一グループ 水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築

#### (水/電子源グループ)

#### 1. 水を電子源とする光増感酸素化反応の展開

本プロジェクトの中心課題であるRuポルフィリン類を増感剤、水を電子源、酸素源とする光化学的酸素化反応の展開として以下の成果を得ている。1) アルケン類の光エポキシ化については高い量子収率 (~60%) で高いエポキシ化選択性 (>97%) を実現した。2) ポルフィリン環にビナフチル不斉置換基を導入した新規不斉増感剤Ruポルフィリンを合成し光不斉酸素化反応について検討した。スチレン、ヘキセンが比較的高い不斉収率 (e.e > 70%) でエポキシ化されることを見出した。3) アルカン類についても水を酸素源とする光ヒドロキシル化が進行することを見出した。強い酸化剤なしでの室温下での光と水によるアルカンのヒドロキシル化は人工Methane mono-oxygenase モデルとしても注目される。特に、上記不斉Ruポルフィリンではヘキセンの光ヒドロキシル化で若干の不斉誘導が観測された。オキソ体酸素原子による水素引き抜き-OH移動 (rebound mechanism) で立体保持の酸素化の実例として大変興味深い。

#### 2. 水を電子源とする光増感酸素化反応の反応機構の解明と活性種の検討

人工光合成システムの重要な単位反応として期待されるRu(II)ポルフィリンを増感剤とする光酸素化反応の反応機構の詳細を検討した。1) 反応系の液性変化による生成物変化やダイヤモンド電極による詳細な電気化学的検討、DFT計算から明確に2種のポルフィリン活性種存在することを明らかにした。2) 反応初期では高反応性を示す増感剤も光照射に伴い徐々に反応性が低下し、生成物選択性も低下していくことが分かっている。この原因は増感剤が段階的に塩素化されることによることを明らかにした。3) 高反応性を維持し得るポルフィリン錯体の分子設計から、極めて耐久性の高い増感剤を合成することができた。以上の知見は今後の反応系設計に重要な指針となるものである。

### 3. 水を電子源とする可逆の電子受容—供与反応系の構築

二酸化チタン半導体の伝導帯への電子注入による水素発生系（犠牲試薬を含まない電子受容系）を構築することができた。しかし、酸化末端（光酸素化）の反応効率に比して還元末端（水素発生）の反応効率がまだ極めて低い。増感剤から半導体伝導帯への電子注入後の電子の動的挙動、流れ道について今後一層の検討を行い、効率の良い水素発生系の確立を目指す。

## 第二グループ 異方的光反応場の設計と構築

### (反応場構築グループ)

#### 4. 異方性を有する光反応の構築と光電子移動系への展開

層状半導体二オブ酸の層間に界面活性剤と共にポルフィリン錯体を取り込ませることに初めて成功した。異方性を有する化学反応場として溶液中に分散させ可視光照射による水素発生にも成功した。徹底的な反応条件検索から水素発生量子収率を5%まで向上させることができた。新規多フッ素化界面活性剤とカチオン交換性粘土が形成するハイブリッド化合物を異方性光反応場として構築し光電子移動反応系への展開を図っている。層内に溶媒、基質が進入拡散し電子移動速度定数が一桁増大することを見出した。巨視的にも異方性を有するマイクロチャンネルプレートの光反応場への展開に着手した。

#### 5. 光捕集系の構築

光捕集系構築の着手として、思い通りに分子を吸着させ、思い通りにその配向を制御することに挑戦している。層状化合物表面に対して、会合せずイオン交換容量が100%まで単分子吸着させる方法を見出した。吸着分子と層状化合物表面の双方の電荷間距離の整合が吸着挙動を支配する重要な因子であることを明らかにした。（size matching rule）さらに、吸着分子と層状化合物の双方で電荷のハード・ソフト性の整合がもうひとつの重要な支配因子であることを見出した。層表面での単分子吸着層内での選択的エネルギー移動、電子移動についても興味深い知見を得ている。

#### 6. その他の異方的反応場の構築と光機能

ナノ層状アニオンであるバナジン酸ゲルと有機色素を複合化したナノスケールで平滑な単分子膜、積層膜を開発した。有機層として、長鎖アルキルアンモニウム、長鎖アルキルビオロゲン、長鎖アルキル[ルテニウムトリスビピリジン]錯体を複合化した膜の構造と光電気化学挙動について詳細に検討した。また自己組織的に高アスペクト比規則細孔構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナあるいは、それを鑄型構造として作成したTiO<sub>2</sub> ホールアレーを用いた二次元フォトリソグラフィ結晶の形成と、細孔内に取り込ませた色素分子の蛍光伝播特性について検討した。細孔内に閉じ込められた色素の蛍光が、ホールアレーを横切る方向（面内方向）においてはバンドギャップに対応した波長域で伝播が阻止されているのを観測した。

### 第三グループ 光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発 (二酸化炭素還元グループ)

#### 7. 多核金属錯体を光触媒として用いた二酸化炭素還元反応

昨年度までに直鎖状ルテニウム四核錯体の合成に成功している。14年度はこの多核錯体の光触媒特性について詳細に検討した。単核錯体と比較して二酸化炭素還元の光触媒能が大幅に向上することを見出した。光照射により両端末部位のルテニウム錯体から中心錯体部位への高速のエネルギー移動が起こるが、アミンによる還元的な消光はいずれの錯体部位でも進行することを明らかにした。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 第一グループ (水/電子源グループ)

##### ①研究グループ長

井上晴夫 (東京都立大学大学院工学研究科、教授)

##### ②研究項目

水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築

光エネルギーの化学エネルギーへの変換と抽出

量子化学計算による錯体分子触媒系の設計と評価

レーザーフラッシュフォトリスによる光反応解析

水分子活性可能、二酸化炭素還元能を有する分子錯体の合成

#### (2) 第二グループ (反応場構築グループ)

##### ①研究グループ長

井上晴夫 (東京都立大学大学院工学研究科、教授)

##### ②研究項目

異方的光反応場の設計と構築

異方的反応場としての層状化合物空間における光反応

異方的反応場の作成と分子計測

#### (3) 第三グループ (二酸化炭素還元グループ)

##### ①研究グループ長

石谷治 (東京工業大学理工学研究科、助教授)

##### ②研究項目

光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発

### 4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

#### (1) 論文 (原著論文) 発表

- S. Funyu, T. Isobe, S. Takagi, D. A. Tryk, and H. Inoue, Highly Efficient and Selective Epoxidation of Alkenes by Photochemical Oxygenation Sensitized by a Ruthenium(II) Porphyrin with Water as both Electron and Oxygen Donor, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **125**, 5734 (2003).
- L. A. Lucia, T. Yui, R. Sasai, S. Takagi, K. Takagi, H. Yoshida, D. G. Whitten, and H. Inoue, Enhanced Aggregation Behavior of Antimony (V) Porphyrins in Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Microenvironment, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 3789 (2003)
  - S. Takagi, D. A. Tryk, and H. Inoue, Photochemical Energy Transfer of Cationic Porphyrin Complexes on Clay Surface, *J. Phys. Chem., B*, **106**, 5455 (2002).
  - S. Takagai, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D. A. Tryk, and H. Inoue, High Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Clay Layer Surfaces Without Aggregation: The Size-Matching Effect, *Langmuir*, **6**, 2265 (2002).
  - T. Yui, S. R. Uppili, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Yoshida, and H. Inoue, Microscopic Structure and Microscopic Environment of a Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Compound: Photochemical Studies of Rose Bengal., *Langmuir*, **18**, 4232 (2002).
  - T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Intercalation of Polyfluorinated Surfactants into Clay Minerals and the Characterization of the Hybrid Compounds, *Langmuir*, **18**, 891(2002).
  - A. Morimoto, L. Biczok, T. Yatsushashi, T. Shimada, S. Baba, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Radiationless Deactivation Process of 1-Dimethylamino-9-fluorenone Induced by Conformational Relaxation in the Excited State: A New Model Molecule for the TICT Process, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 10089 (2002).
  - T. Shiragami, K. Nabeshima, M. Yasuda, and H. Inoue, Roles of Axial Ligands on Intercalation of Cationic Metalloporphyrin into Smectite Clay Layers *Chem. Lett.*, **2003**, 148-149.
  - Y. Andou, K. Ishikawa, K. Shima, T. Shiragami, M. Yasuda, and H. Inoue, O-Alkylation of Dihydroxo(tetraarylporphyrinato)phosphorus(V) and Antimony(V) Complexes with Alkyl Halides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1757 (2002).
  - T. Shiragami, Y. Shimizu, K. Hinoue, Y. Fueta, K. Nobuhara, I. Akazaki, and M. Yasuda, Silica gel-Supported Porphyrinatoantimony(V) Complex Acting as Visible-Light Driven Photocatalyst for Dechlorination of Chlorophenols in Aqueous Solution, *J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry*, **156**, 115-119 (2003).
  - Y. Andou, T. Shiragami, K. Shima, and M. Yasuda, Synthesis and Fluorescence Study of (2-naphthoxy)polyoxalkoxyantimony(V) tetraphenylporphyrin complexes, *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.*, **147**, 191-197 (2002).
  - T. Shiragami, Y. Hamasuna, F. Yamaguchi, K. Shima, and M. Yasuda, Effects of

an Axial Ligand on Reduction Potential, Proton Dissociation, and Fluorescence Quantum Yield of Hydroxo(porphyrinato)antimony(V) Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1577–1582 (2002).

- Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Sakamoto, K.; Clark, I. P.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Turner, J. J., Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution Reactions of *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> Complexes and the Properties of Their Triplet Ligand-Field Excited States, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11448–11455 (2002).
- Arakawa, R.; Kubota, N.; Fukuo, T.; Ishitani, O.; Ando, E., Study of the Ligand Substitution Reactions of *cis, cis*-[(bpy)<sub>2</sub>(L)RuORu(L')(bpy)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (L, L' = H<sub>2</sub>O, OH, NH<sub>3</sub>) using Electrospray Ionization Mass Spectrometry and <sup>1</sup>H-NMR, *Inorg. Chem.*, **41**, 3749–3754 (2002).
- Konno, H.; Ishii, Y.; Sakamoto, K.; Ishitani, O., Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical and photochemical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes with a tertiary amine ligand, *Polyhedron*, **21**, 61–68 (2002).
- Ishitani, O.; Ando, M.; Meyer, T. J., Dinitrogen Formation by Oxidative Intramolecular N–N Coupling in *cis, cis*-[(bpy)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)RuORu(NH<sub>3</sub>)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, *Inorg. Chem.*, **42**, 1707 (2003).
- O. Ohtani, H. Katoh, and K. Takagi, Reversible Morphological Changes Induced by the Photodimerization of Bis(4-Octadecyloxystilbazolium) Isophthalate Films, *Chem. Lett.*, 48–49 (2002).
- O. Ohtani, R. Sasai, T. Adachi, I. Hatta, and K. Takagi, Self-Assembled Thin Solid Films of Dioctadecyldimethylammonium Cinnamate Lamella Units That Control the Photostationary State of E-Z Photoisomerizations, *Langmuir*, **18**, 1165–1170 (2002).
- K. Kikuta, K. Ohta, and K. Takagi, Synthesis of Transparent Magadiite-Silica Hybrid Monoliths, *Chem. Mat.*, **14**, No. 7, 3123–3127 (2002).
- T. Shichi, Z. Tong, S. Hirai, and K. Takagi, Host-Guest Electron Transfer between Intercalated Co(II)-Tetraphenylporphyrine Tetrasulfonate and Mg-Fe(III) Layered Double Hydroxide, *Chem Lett.*, 834–835 (2002).
- Z. Guozhen, T. Shichi, T. Zhiwi, and K. Takagi, Synthesis of a PET-Clay Hybrid Materials, *Chem. Lett.*, 410–411 (2002).
- Z. Guozhen, T. Shichi, T. Zhiwi, and K. Takagi, PET-Clay Hybrids with Improved Tensile Strength, *Mat. Lett.*, **57**, 1858–1862 (2002).
- Z. Tong, T. Shichi, and K. Takagi, The visible-Light Induced Charge-Separation between Porphrin and Methyl Viologen Separately Intercalated in

Different Layers of the Titanoniobates, *J. Phys. Chem (B)*, **106**, 13306–13310 (2002).

- Zhiwei Tong, Tetsuya Shichi, Koji, Oshika, and Katsuhiko Takagi, A Nanostructured Hybrid Material Synthesized by the Intercalation of Porphyrin into Layered Titanoniobate, *Chem. Lett.*, 876–877 (2002).
- Z. Tong, T. Shichi, and K. Takagi, Oxidation Catalysis of a Manganese (III) Porphyrin Intercalated in Layered Double Hydroxide Clays, *Mat. Lett.*, **57**, 2258–2261 (2003).
- R. Sasai, D. Sugiyama, S. Takahashi, Z. Tong, T. Shichi, H. Itoh, K. Takagi, The Removal and Photodecomposition of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **155**, 223–229 (2003).
- G. Zhang, T. Shichi, K. Takagi, PET-Clay hybrids with improved tensile strength, *Mat. Lett.*, **57**, 1858–1862 (2003).
- T. Shichi, K. Takagi, The Photochemistry and Stereochemical Control of Clay-Intercalated Compounds, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **60**, 1076–1086 (2002).
- R. Sasai, T. Fujita, N. Iyi, Z. Tong, H. Itoh, and K. Takagi, Aggregated Structures of Rhodamine 6G Intercalated in a Fluor-Taeniolite Thin Film, *Langmuir*, **18**, 6578–6583 (2002).
- Hideki Masuda, Kenji Kanezawa, and Kazuyuki Nishio, Ordered arrays of nanopillars formed by photoelectrochemical etching on directly imprinted TiO<sub>2</sub> single crystals, *Adv. Mater.*, **15**, 159–161 (2003).
- Hideki Masuda, Akifumi Abe, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, and Kazuyuki Nishio, Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina, *Adv. Mater.*, **15**, 161–163 (2003).
- Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, and Hideki Masuda, Ideally ordered metal hole arrays with high aspect ratios prepared from anodic porous alumina, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L83–L85 (2003).
- Hideki Masuda, Kenji Kanezawa, and Kazuyuki Nishio, Fabrication of ideally ordered nanohole arrays in anodic porous alumina based on nanoindentation using scanning probe microscope, *Chem. Lett.*, **2002**, 1218–1219.
- Takashi Yanagishita, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, Akira Fujishima, and Hideki Masuda, Synthesis of diamond cylinders with triangular and square sections using anodic porous alumina templates, *Chem. Lett.*, 976–977 (2002).
- A. Yokoo, M. Nohtomi, H. Suzuki, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, Emission from functional-polymer-injected point defects in two-dimensional

photonic crystals, *IEEE J. Quantum Electronics*, **38**, 938-942 (2002).

- Kai Liu, J. Nogues, C. Leighton, Hideki Masuda, Kazuyuki Nishio, I. V. Roshchin, and Ivan K. Schuller, Fabrication and thermal stability of arrays of Fe nanodots, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4434-4436 (2002).
- Masashi Nakao, S. Oku, H. Tanaka, Y. Shibata, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, and Hideki Masuda, Fabrication of GaAs hole array as a 2D-photonic crystal and their application to photonic bandgap waveguide, *Opt. Quant. Electron.*, **34**, 183 (2002).
- Y. Iwai, D. Murakoshi, Y. Kanai, H. Oyama, K. Ando, H. Masuda, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, K. Komaki, and Y. Yamazaki, High-resolution soft X-ray spectroscopy of 2.3 keV/u  $N^{7+}$  ions through a microcapillary target, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **193**, 504-507 (2002).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：0件（研究期間累積件数：1件）