

「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」

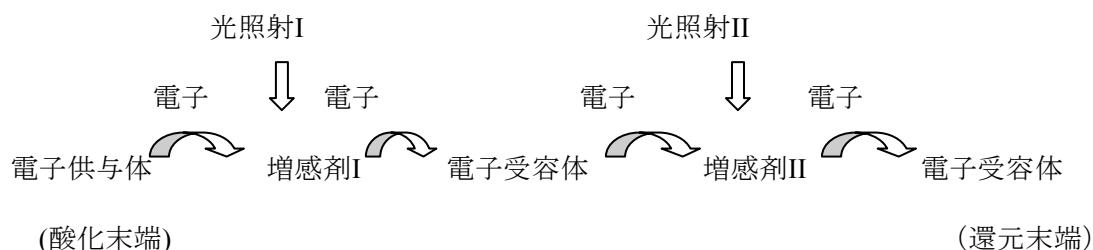
1. 研究実施の概要

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ことを見出した。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

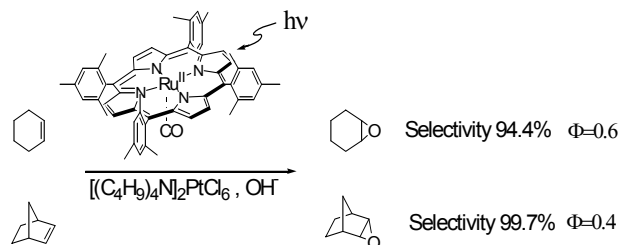
研究方法および研究実施内容

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た。14, 15年度の研究展開の成果を基礎に16年度は以下の研究成果を得た。

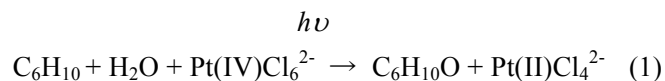
第一グループ 水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築 (水/電子源グループ)

1. 水を電子源とする光増感酸素化反応の発見とその高効率化

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典型例を下図に示す。電子受容体として $[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]^{2-}$ 、基質としてアルケン類の共存下、塩基性10%含水アセトニトリル溶液中、凍結脱気後、可視光(420nm)をTetra(2,4,6-trimethyl)phenylporphyrinatoruthenium(II) ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{TMP}(\text{CO})$)に照射すると比較的効率よくアルケンが酸素化され主生成物として対応するエポキシ化合物が生成した。



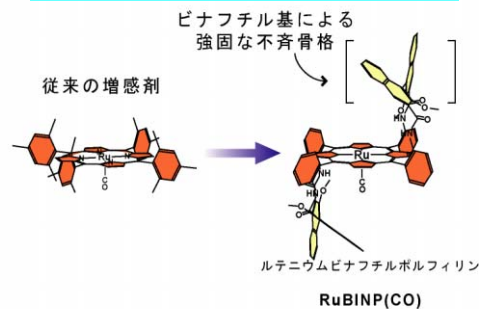
H_2^{18}O を用いた実験からエポキシ化合物中の酸素原子は水分子に由来することが明らかになった。反応条件を徹底的に検索した結果、アルケン類の光エポキシ化については高い量子収率(～60%)で高いエポキシ化選択性(>97%)を実現した。化学変化として式(1)のように表すことができる。



2. 水を電子源とする不斉酸素化反応とアルカン水酸化反応への展開

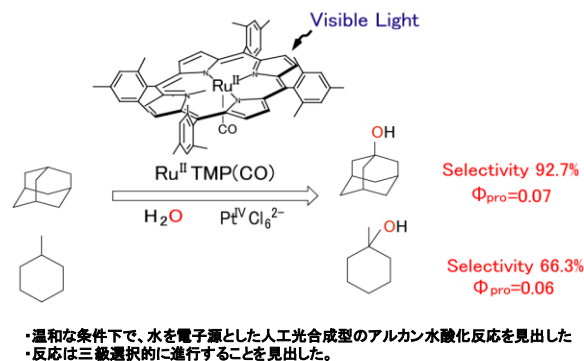
ポルフィリン環にビナフチル不斉置換基を導入した新規不斉増感剤Ruポルフィリンを合成し光不斉酸素化反応について検討した。スチレン、ヘキセンが比較的高い不斉収率($e.e > 70\%$)でエポキシ化されることを見出した。

Asymmetric Oxygenation



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1-ヘキセンの光ヒドロキシル化でも若干の不斉誘観測された。オキソ体酸素原子による水素引き抜き-OH移動 (rebound mechanism) の反応機構による立体保持の酸素化の実例として大変興味深い。

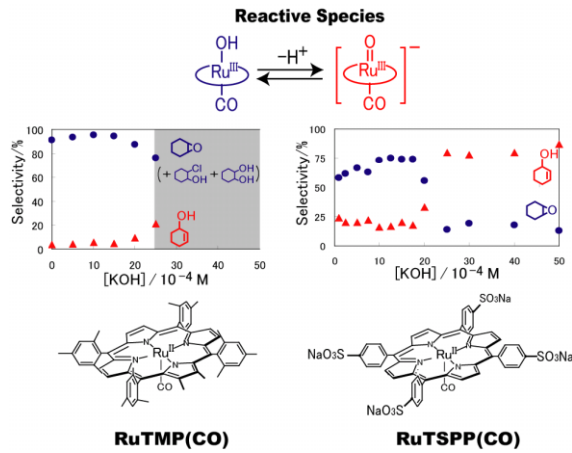
Photochemical Hydroxylation of Alkane



3. 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：水分子の活性化の分子機構

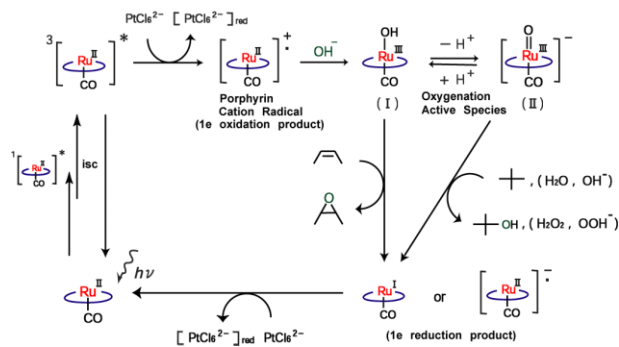
人工光合成システムの重要な単位反応として期待されるRu(II)ポルフィリンを増感剤とする光酸素化反応の反応機構の詳細を検討した。特に水分子がどのようにして電子供与体系に組みこまれ、どのようにして活性化されるのかは今後の研究展開を図る上で特に重要な視点となる。1) 反応系の液性変化による生成物変化により少なくとも2種類の異なる反応中間体が酸塩基平衡にあること、2) レーザーフラッシュフォトリスによる中間体の直接観測、3) ダイヤモンド電極による詳細な電気化学的検討、4) DFT計算による活性種の電子構造と反応性の違い、などの詳細な検討からRu(II)TMPへの光照射により電子受容体への一電子移動後、ポルフィリンカチオンラジカルを經由して明確に2種のポルフィリン活性種が存在することを明らかにした。

酸塩基平衡にある活性種の存在

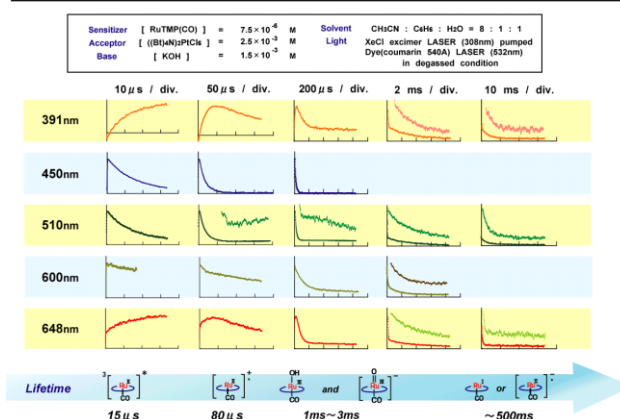


レーザーフラッシュフォトリシスによる反応中間体の直接観察では、それぞれ異なる時間スケールでRuポルフィリンの励起三重項、カチオンラジカル、活性中間体I、活性中間体II、IIIの合計5種類の反応中間の観測に成功した。さらに詳細な速度解析から各過程の速度定数を決定することができた。水分子が水酸化物イオンの形でポルフィリンカチオンラジカルの金属中心に配位し、プロトン脱離を経て活性化され、アルケンとの反応過程で金属側に二電子が移動する二電子変換が起こることが明らかになった。(下図) ルテニウム触媒化学の視点からは、これまでは高原子価ルテニウム(4価、6価など)が酸化活性種として注目されてきたが、本研究で見出した、三価ルテニウムによる触媒反応は極めて注目すべきものといえる。

推定反応機構



減衰曲線 - 全容 -



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。この原因は増感剤ポルフィリンがピロール部位で段階的に塩素化されることによることも明らかにした。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、メソ位フェニル基のオルト位に置換基を有する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極めて重要な指針となるものである。

4. 水を電子源とする可逆の電子受容—供与反応系の構築

水を電子源とする可逆の電子受容—供与反応系の構築として犠牲試薬である $[Pt(IV)Cl_6]^{2-}$ に変えて二酸化チタン半導体の伝導体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）を構築した。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。

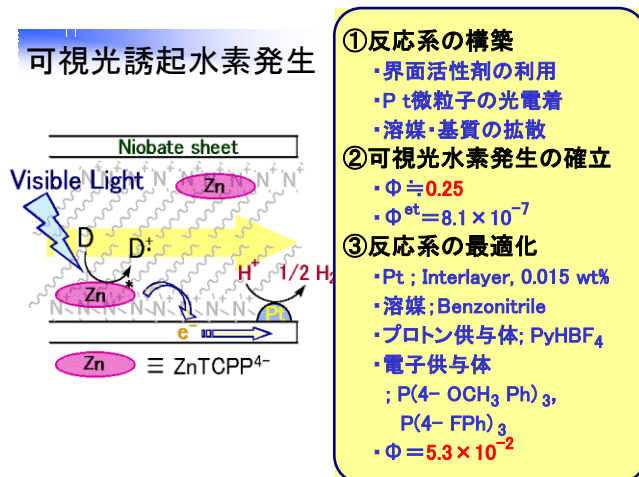
第二グループ 異方的光反応場の設計と構築

(反応場構築グループ)

5. 異方性を有する光反応場の構築と光電子移動反応系への展開

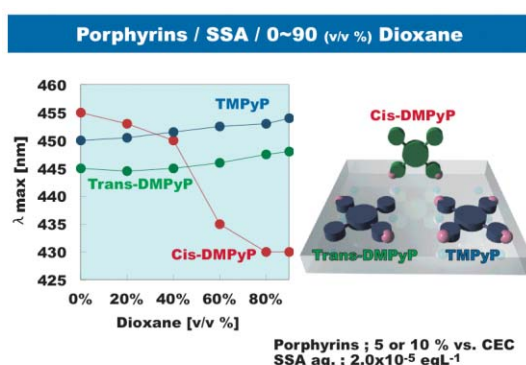
人工光合成系のシステム化においては微視的にも、巨視的にも異方性を有する光反応場が大変重要になる。異方性を有する光反応場として層状半導体ニオブ酸に着目した。ニオブ酸の層間に色素分子をインターカレーションすることは層間の強い静電力相互のために困難とされていたが反対符号の電荷を有する界面活性剤と共にポルフィリン錯体を取り込ませることに初めて成功した。異方性を有する化学反応場として溶液中に分散させ可視光照射による水素発生を観測することができ、徹底的な反応条件検索から水素発生量子収率を5%まで向上させることができた。層内に取り込まれたRuポルフィリンからニオブ酸伝導体への電子注入によるカチオンラジカルの生成とその減衰挙動を直接レーザーフラッシュフォトリスシにより観測した。伝導体からポルフィリンへの逆電子移動は極めて遅く、数10マイクロ秒と100マイクロ秒以上の少なくとも複数の過程が含まれることを見出した。これらはポルフィリンの層状半導体への配向状態を反映しているものと解釈される。

また、ナノ層状粘土を異方反応場とする場合には複合体層内に溶媒、基質の双方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。さらに進んで巨視的にも異方性を有する透明マイクロチャンネルプレートの光反応場への展開にも着手している。



6. 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) 吸着している分子の中で特定の分子配向だけを変化させることにも成功した。(下図) 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。

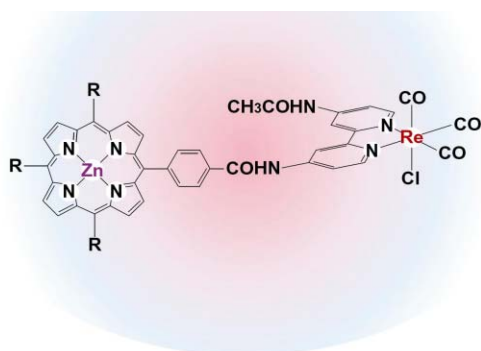


第三グループ 光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発 (二酸化炭素還元グループ)

7. 二酸化炭素還元との共役

水を電子源とする光による二酸化炭素還元系の構築をめざし金属ポルフィリンと二酸化炭素還元能を有するレニウム錯体の連結系分子を新たに合成しその光化学挙動について検

討した。金属ポルフィリンへのS2励起により、ポルフィリンの蛍光は約43%消光された。レニウム錯体への電子移動消光と解釈できる。フェムト秒時間分解測定によりS2からの電子移動を直接観察により確認している。実際に二酸化炭素および電子供与体(トリエタノールアミン)存在下での光照射により、二酸化炭素還元による一酸化炭素の生成が観測された。



3. 研究実施体制

(1) 第一グループ (水/電子源グループ)

①研究分担グループ長

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シ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研究分担グループ長

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研究分担グループ長

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) 論文発表

- Oxygen Indicator Composed of an Organic Inorganic Hybrid Compound of Methylene Blue, Reductant, Surfactant and Saponite
by Makoto SUMITANI, Shinsuke TAKAGI, Yoshihiko TANAMURA, Haruo INOUE,*
Analytical Sciences, **2004**, 20, 1153-1157.
- The Size Matching Rule in Di-, Tri-, and Tetra-Cationic Charged Porphyrin /Synthetic Clay Complexes: Effect of the Inter-Charge Distance and the Number of Charged Sites
by Miharuru EGUCHI, Shinsuke TAKAGI*, Hiroshi TACHIBANA, Haruo INOUE,* *J. Phys. Chem. Solid* **2004**, 65, 403-407.
- Energy dissipation processes of singlet excited 1-hydroxyfluorenone and its hydrogen-bonded complex with N-methylimidazole
by K. Nagy, L. Biczók, A. Morimoto, T. Shimada, H. Inoue, *Photochem. Photobiol.*, **80**, 119-126(2004).
- Mechanism of the photoamination of 1-hydroxyanthraquinone: Reaction in acetonitrile under air
by M. Tajima, K. Kato, K. Matsunaga, and H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **165**, 11-18 (2004).
- Optically Transparent Thin Film of Layered Niobate ($K_4Nb_6O_{17}$) Intercalated with Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II), Zhiwei Tong, Shinsuke Takagi, Hiroshi Tachibana, Katsuhiko Takagi, and Haruo Inoue, *Chem. Lett.*, 35, 608-609 (2005).
- Preparation and Characterization of a Transparent Thin Film of the Layered Perovskite, $K_2La_2Ti_3O_{10}$, Intercalated with an Ionic Porphyrin, Zhiwei Tong, Guozhen Zhang, Shinsuke Takagi, Tetsuya Shimada, Hiroshi Tachibana, and Haruo Inoue, *Chem. Lett.*, 35, 632-633 (2005).
- Effect of intramolecular $\pi-\pi$ and CH- π interactions between ligands on structure, electrochemical and spectroscopic properties of *fac*- $[Re(bpy)(CO)_3(PR_3)]^+$ (bpy = 2,2'-bipyridine; PR_3 = trialkyl or triarylphosphines)., H. Tsubaki, S. Tohyama, K. Koike, and O. Ishitani, *Dalton Transactions*, 385 (2005).
- The Reversible Color Changes in Lamella Hybrids of Poly (diacetylenecarboxylates) in Incorporated in Layered Double Hydroxide Nanosheets, Itoh, T.; Shichi, T.; Yui, T.; Inui, Y.; Takagi, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3199-3206.
- Synthesis of Photofunctional Titania Nanosheets by Electrophoretic Deposi-

tion, Yui, T.; Mori, Y.; Tsuchino, T.; Itoh, T.; Hattori, T.; Fukusimia, Y.; Takagi, K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 206-211.

- Color Changes Dependent on the Anisotropic Intercalation of Poly (diacetylenecarboxylates) in LDH Clay Hybrids, Itoh, T.; Shichi, T.; Yui, T.; Takagi, K. *Chem. Lett.* **2004**, 1268-1269.
- The Preparation of Clay Nanosheets-Poly(ethyleneterephthalate) Hybrid Materials, Zhang, G.; Yui, T.; Shichi, T.; Takagi, K. *Composite Interfaces* **2004**, *11*, 307-314.
- Effect of Layered Sodium-magadiite upon Photochromic Reversibility of Diarylethene Immobilized on its Surfaces, Shindachi, I.; Hanaki, H.; Sasai, R.; Shichi, T.; Yui, T.; Takagi, K. *Chem. Lett.*, **2004**, 1116-1117.
- Intercalation of Dendrimers in the Interlayer of Hydrotalcite Clay Sheets, Costa, A. S.; Imae, T.; Takagi, K.; Kikuta, K. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2004**, *128*, 113-119.
- Luminescence Properties of Rhodamine 6G Intercalated in Surfactant/Clay Hybrid Solid Films, Sasai, R.; Iyi, N.; Fujita, T.; Lopez, F.; Martinez, V.; Takagi, K.; Itoh, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4715-4719.
- Effect of Fluorinated Ammonium Counterions upon the Reversibility in *E-Z* Photoisomerization of Azobenzene Ion Pair Films, Ohtani, O.; Furukawa, T.; Sasai, R.; Hayashi, E.; Shichi, T.; Yui, T.; Takagi, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 196-200.
- "A High Voltage Dye-sensitized Solar Cell using a Nanoporous NiO Photocathode, Akihiko Nakasa, Hisanao Usami, Seiichi Sumikura, Satoshi Hasegawa, Toshiki Koyama and Eiji Suzuki, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 500-501.
- Efficient Photocatalytic Oxidation of Cycloalkenes by Dihydroxo (tetraphenylporphyrinato) antimony Supported on Silica Gel under Visible Light Irradiation, T. Shiragami, R. Makise, Y. Inokuchi, J. Matsumoto, H. Inoue, and M. Yasuda, *Chem. Lett.*, **33**, 736-737 (2004).
- Synthesis and Spectroscopic Analysis of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) Complexes Linked to Boron-dipyrrin Chromophore on Axial Ligands T. Shiragami, K. Tanaka, Y. Andou, S. Tsunami, J. Matsumoto, H. Luo, Y. Araki, O. Ito, H. Inoue, and M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170**, 287-297 (2004).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：3件）