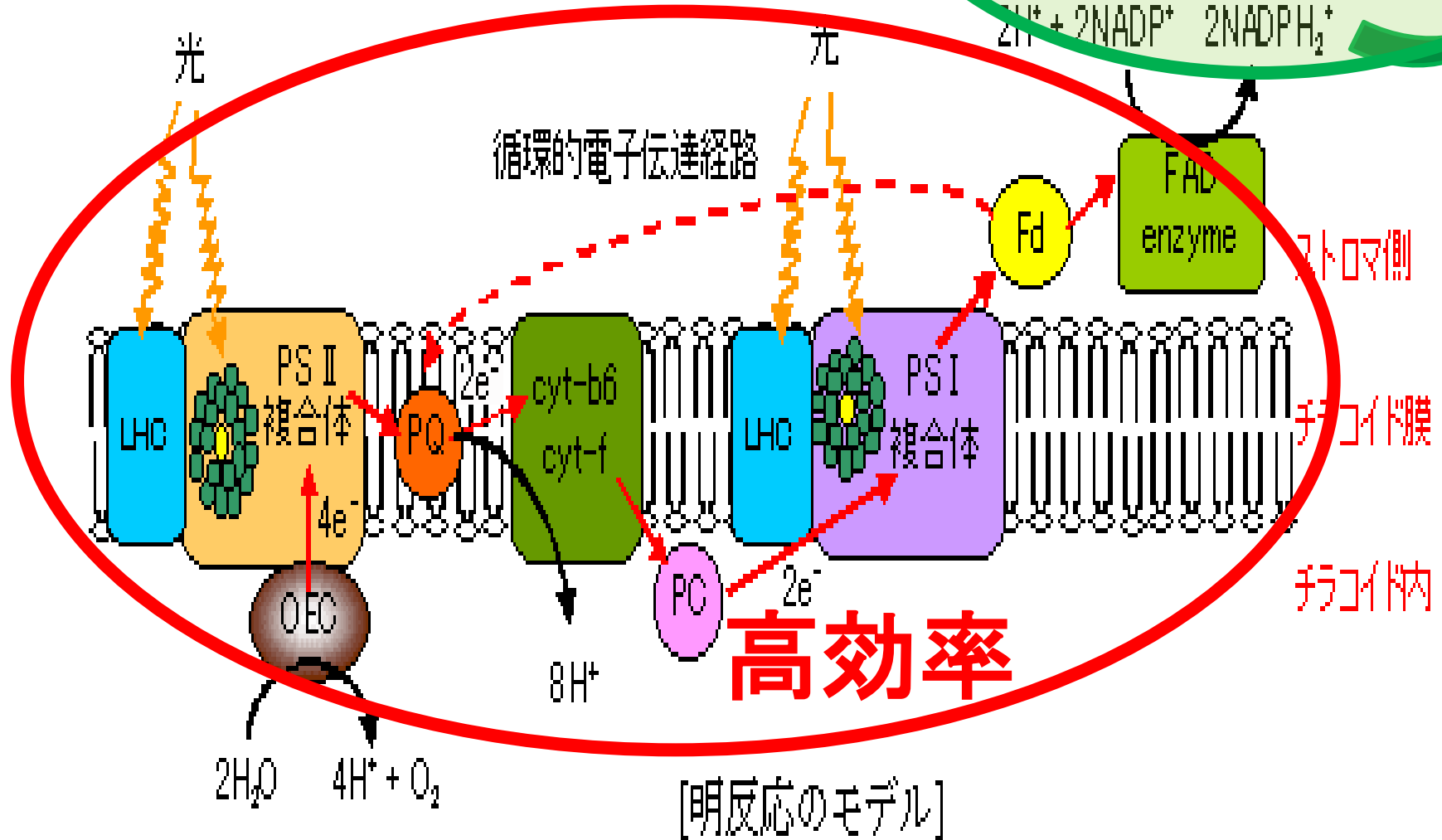


効率を改善
人工系に接続



CO₂還元 ATP生成

低効率



効率を改善
人工系に接続



CO₂還元 ATP生成

低効率



課題：

植物体から外に取り出した
明反応部分の活性をいかに
にして持続させることができ
るか？

人工光合成へのアプローチと 解決すべき課題

b)光合成を真似て超えるアプローチ(1)

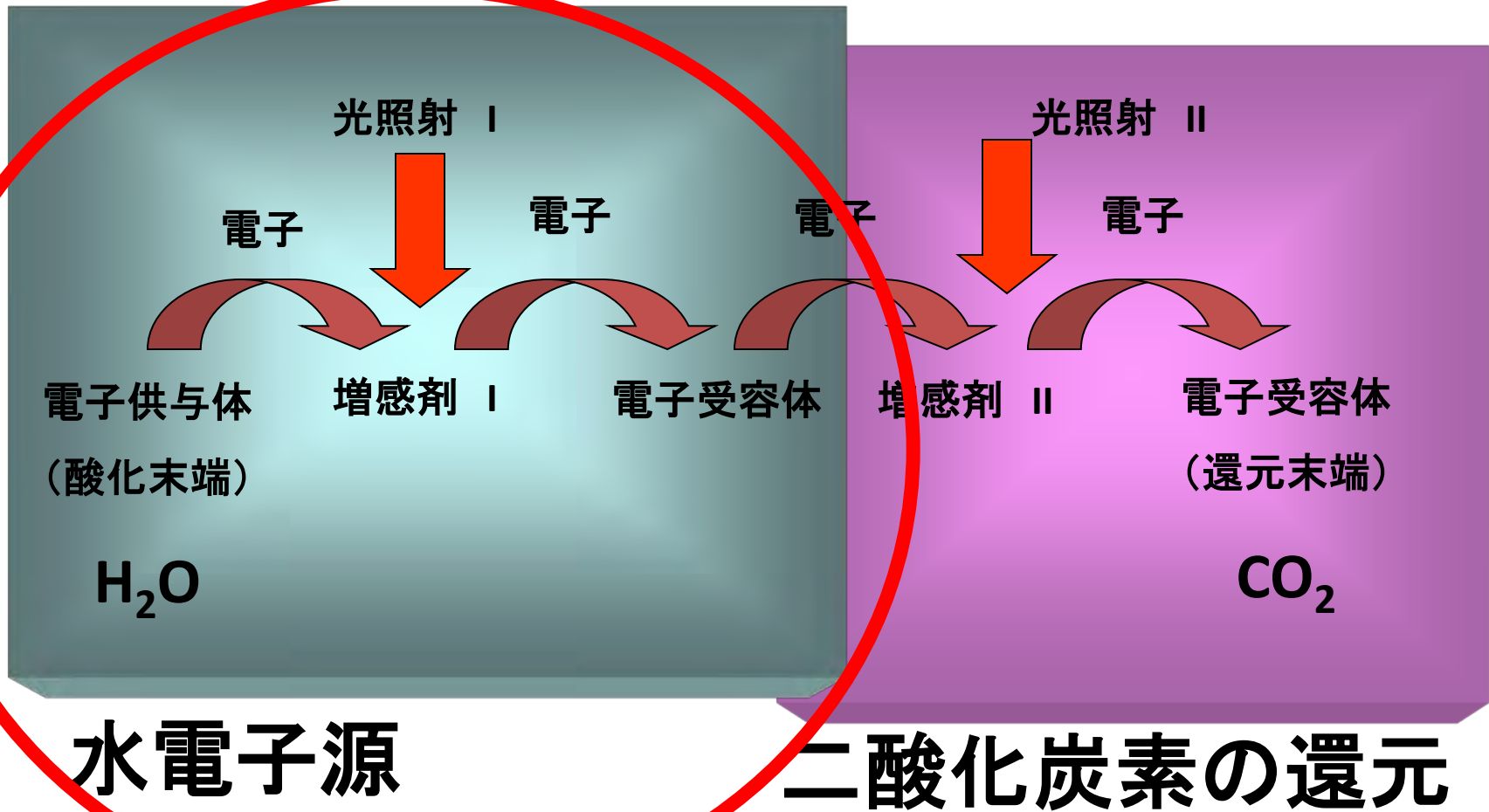
人工光合成:燃料生成

植物の利用:機能の抽出、バイオマス

金属錯体による人工光合成

半導体光触媒: ホンダーフジシマ効果

金属錯体による人工光合成



次世代のエネルギー資源として、化石資源が尽きる恐れが具体化すると予想される数10年後に備えて、太陽光エネルギーを直接電力に変える太陽光発電と太陽光エネルギーを用いて CO_2 と水を原料とし水素の生成や CO_2 の化学固定など化学エネルギーに変換する人工光合成・有用物質の生産が期待されている。

金属錯体による人工光合成 何がボトルネックなのか？

課題：

水から如何にして電子を取るか？

水分子から如何にして
電子を引き抜くか？

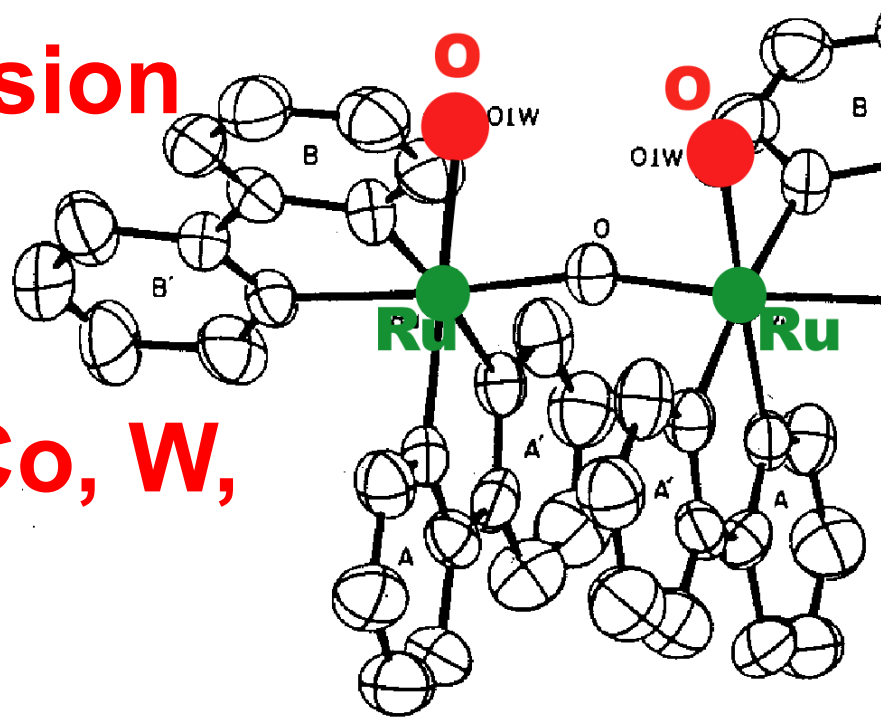
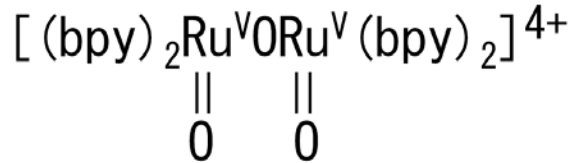
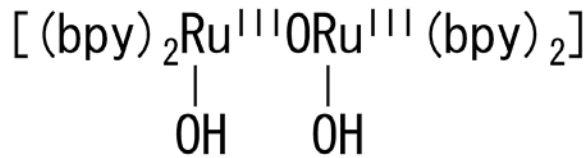
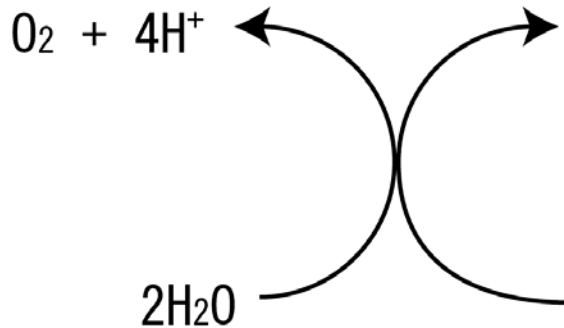


1) 1 電子 ? OH radical

2) 2 電子

3) 4 電子 ?

酸素発生錯体



4-electron
Conversion

Ir, Ru, Co, W,
etc.

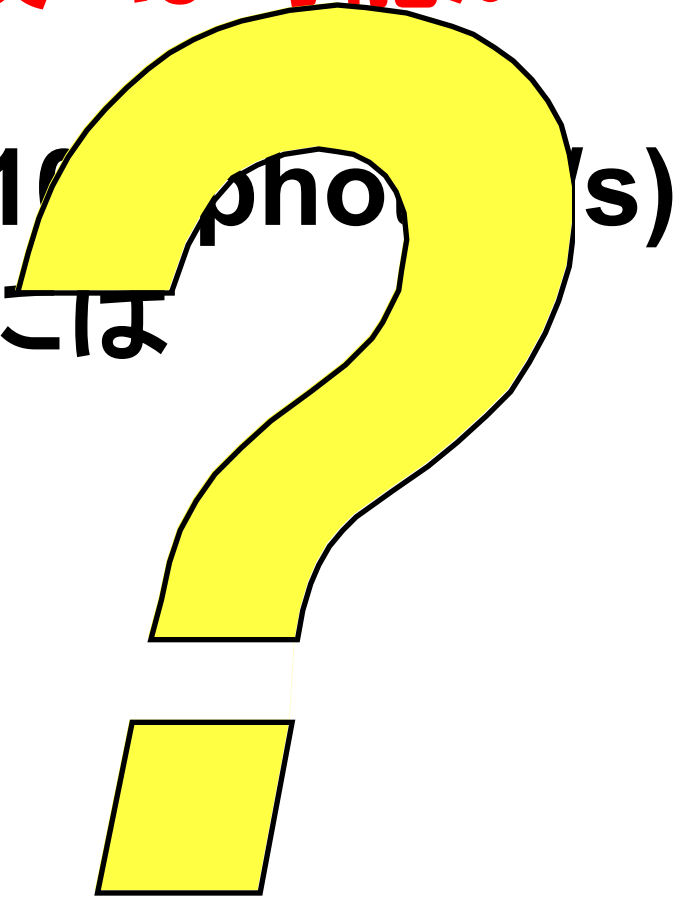
Meyer(米)
Harriman(英)
Nocera(米)
Hill(米)
Sun(スウェーデン)
Fujita(米)
田中
八木
正岡、酒井
定金

段階的4光子／4電子変換 は可能か？

通常の光子密度下 (1×10^{21} photons/s)
例えば クロロフィル分子には
0.6 秒／1光子

つまり 2.4 秒／4 光子

2.4 秒／4 光子 の間、活性化状態を維持する必要がある。



段階的4光子／4電子変換 は可能か？

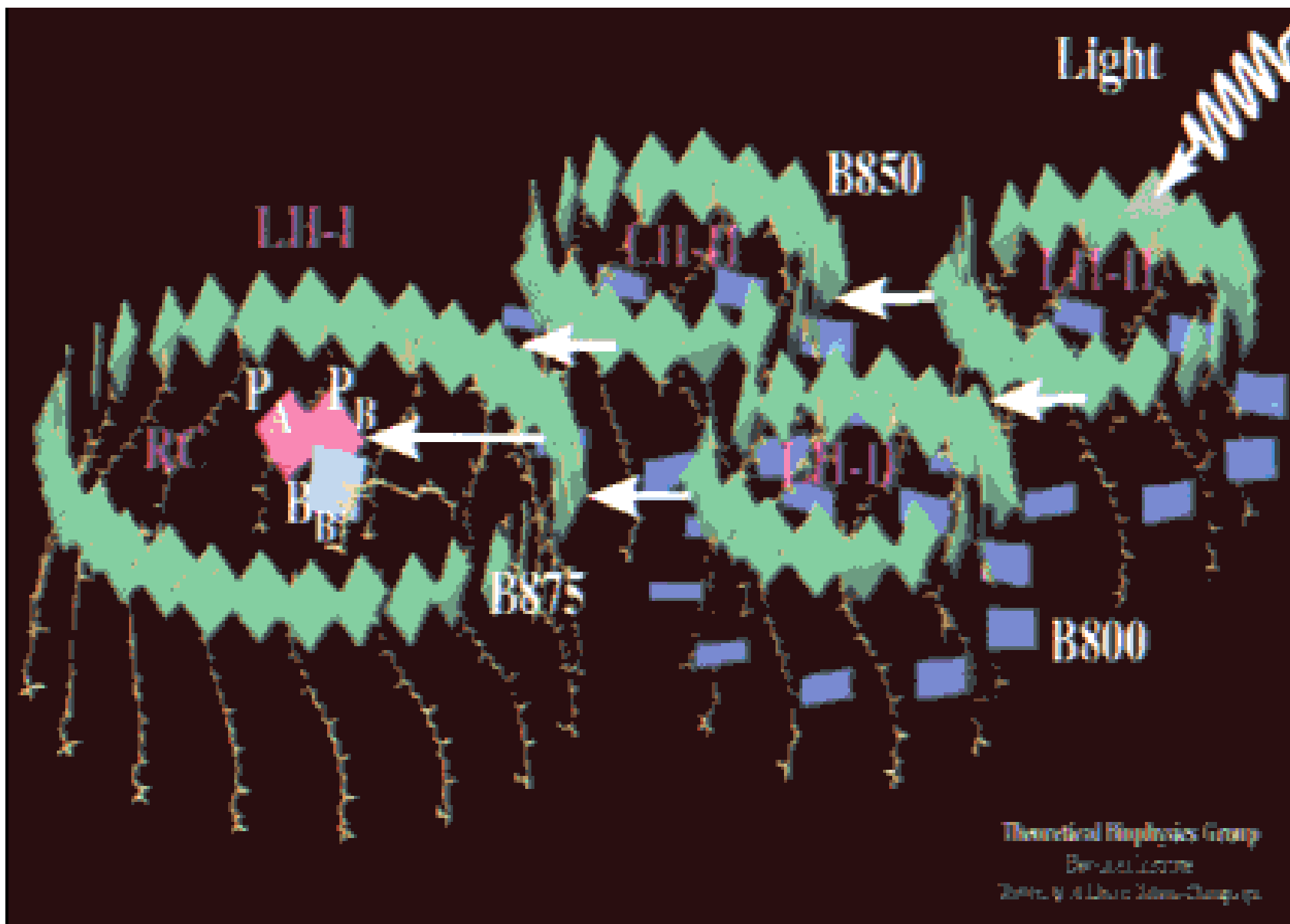
光子束密度条件 による制限

ChemSusChem, 2011, 4, 173.

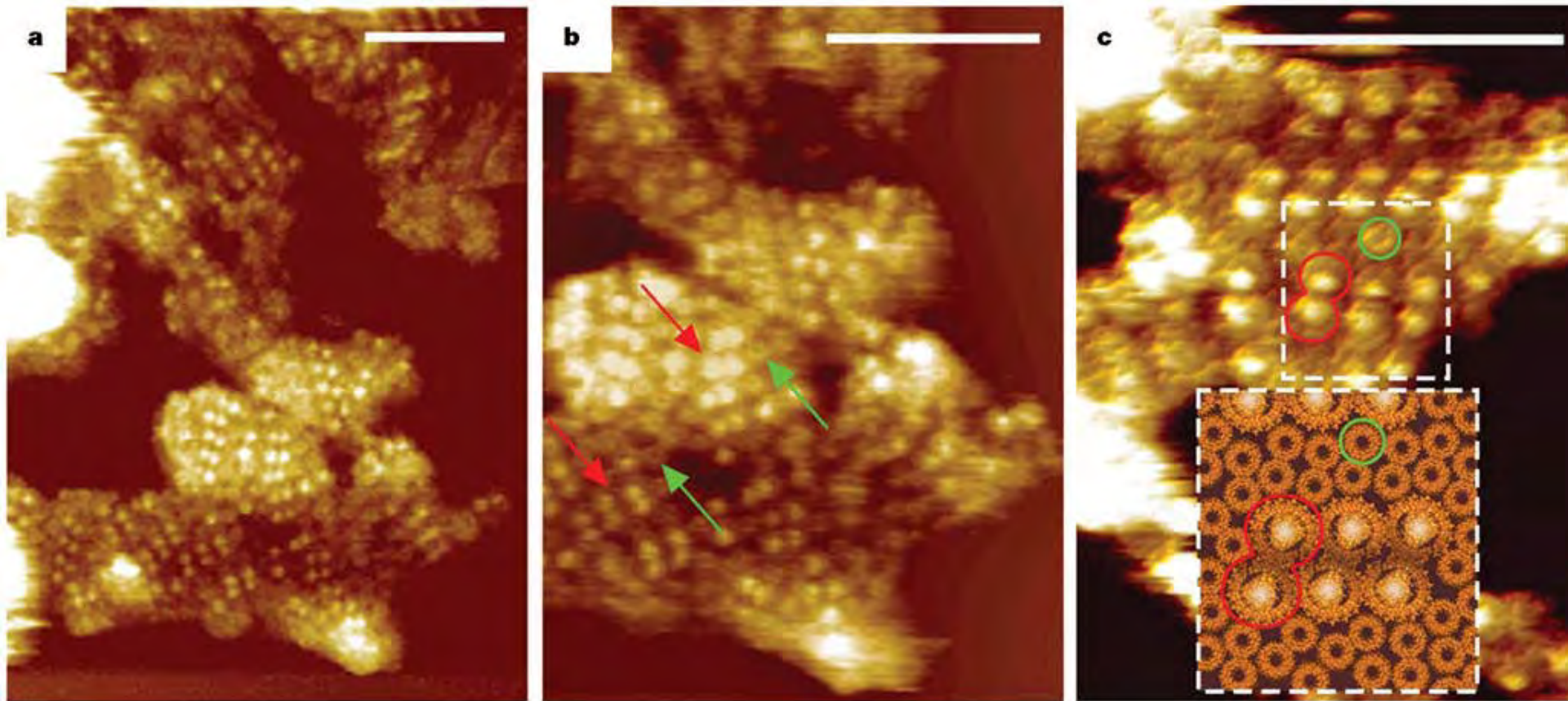
2.4 秒／4 光子 の間、活性化状態を維持する必要がある。

自然の不思議

すごさ

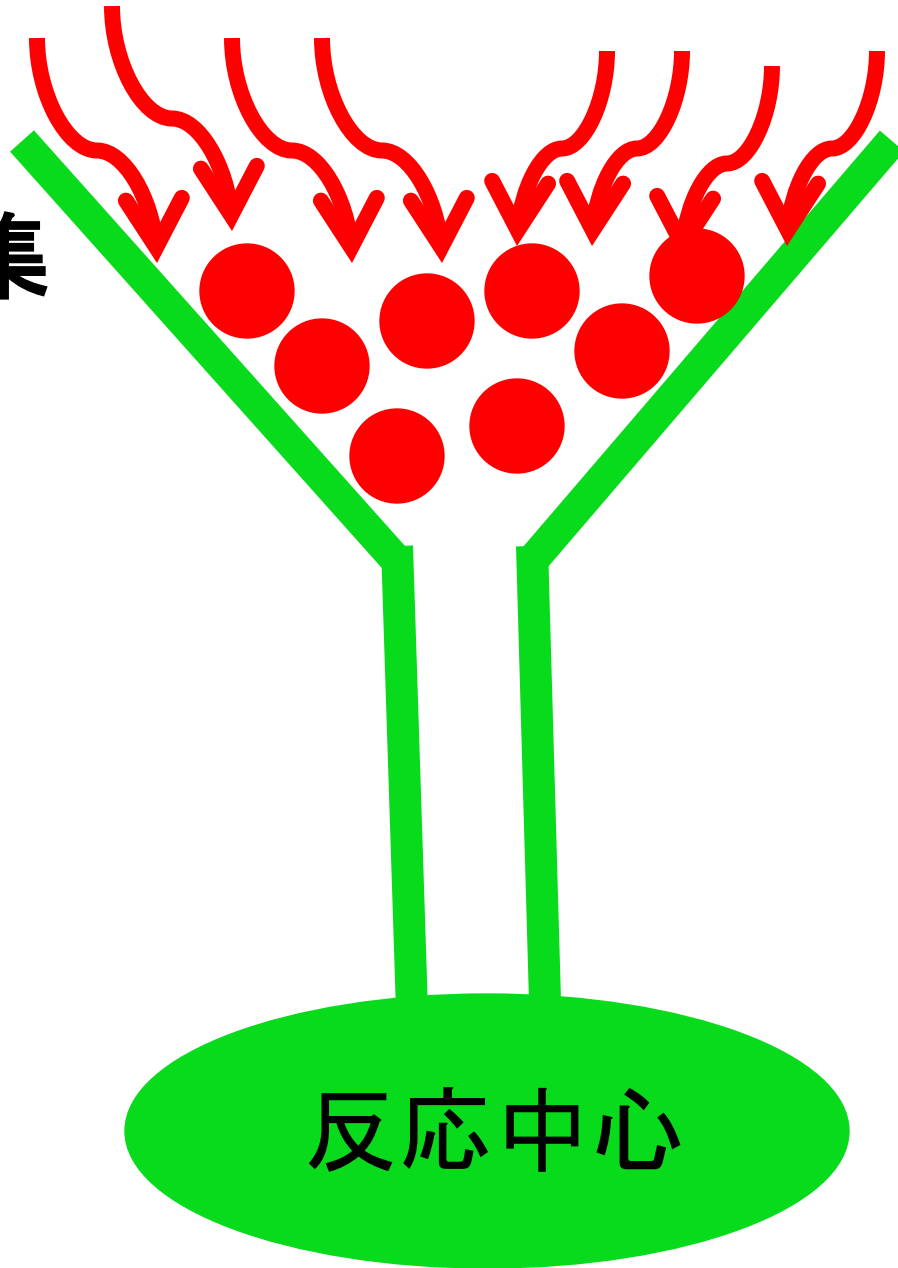


光合成反応中心付近のAFM像

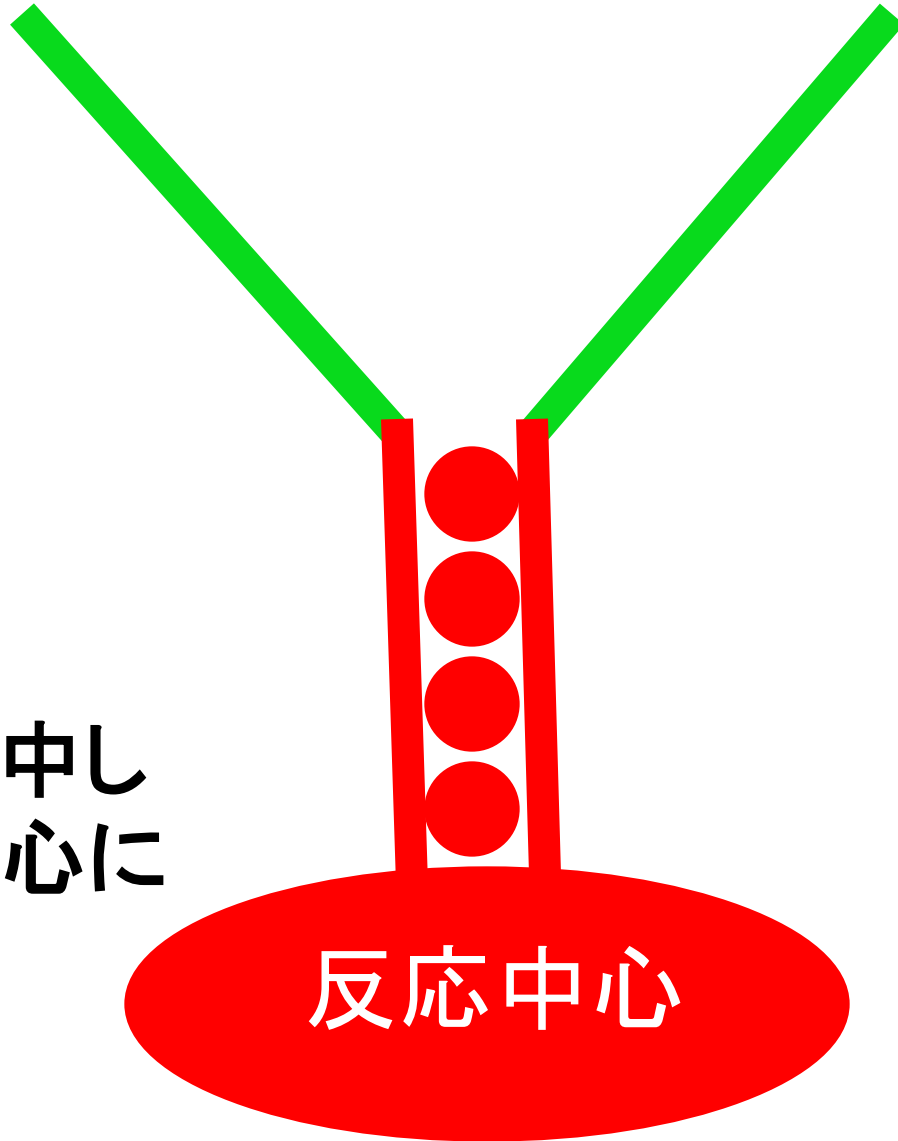


Svetlana Bahatyrova, Raoul N. Frese, C. Alistair Siebert, John D. Olsen, Kees O. van der Wert, Rienk van Grondelle, Robert A. Niederman, Per A. Bullough, Cees Otto & C. Nell Hunter, *Nature*, **430**, 1058 (2004).

光の捕集



反応中心



光子を集中し
て反応中心に
伝達

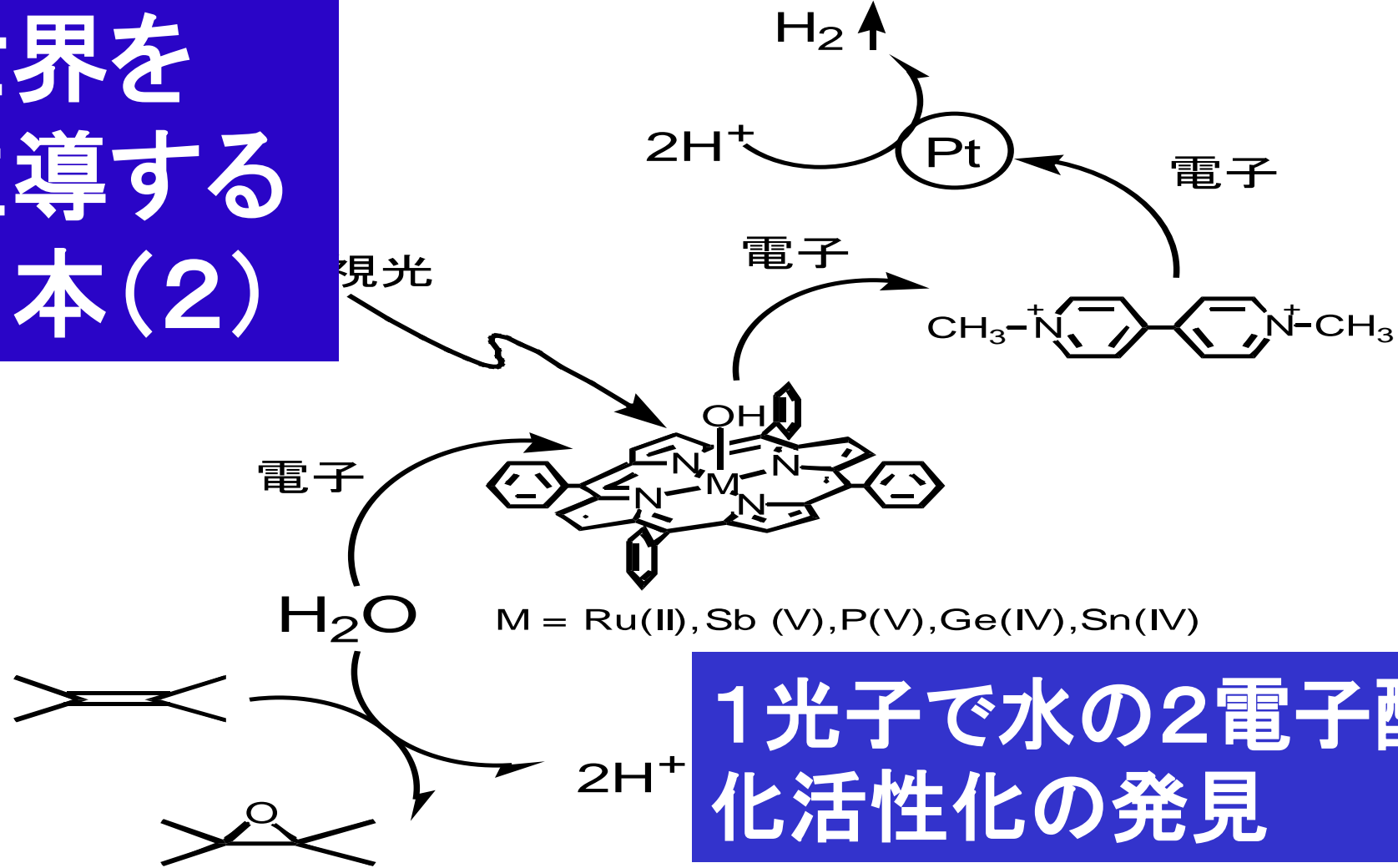
反応中心

光子束密度条件の 束縛をいかにして 解決するか？

2) 2 電子酸化 (1光子2電子変換)

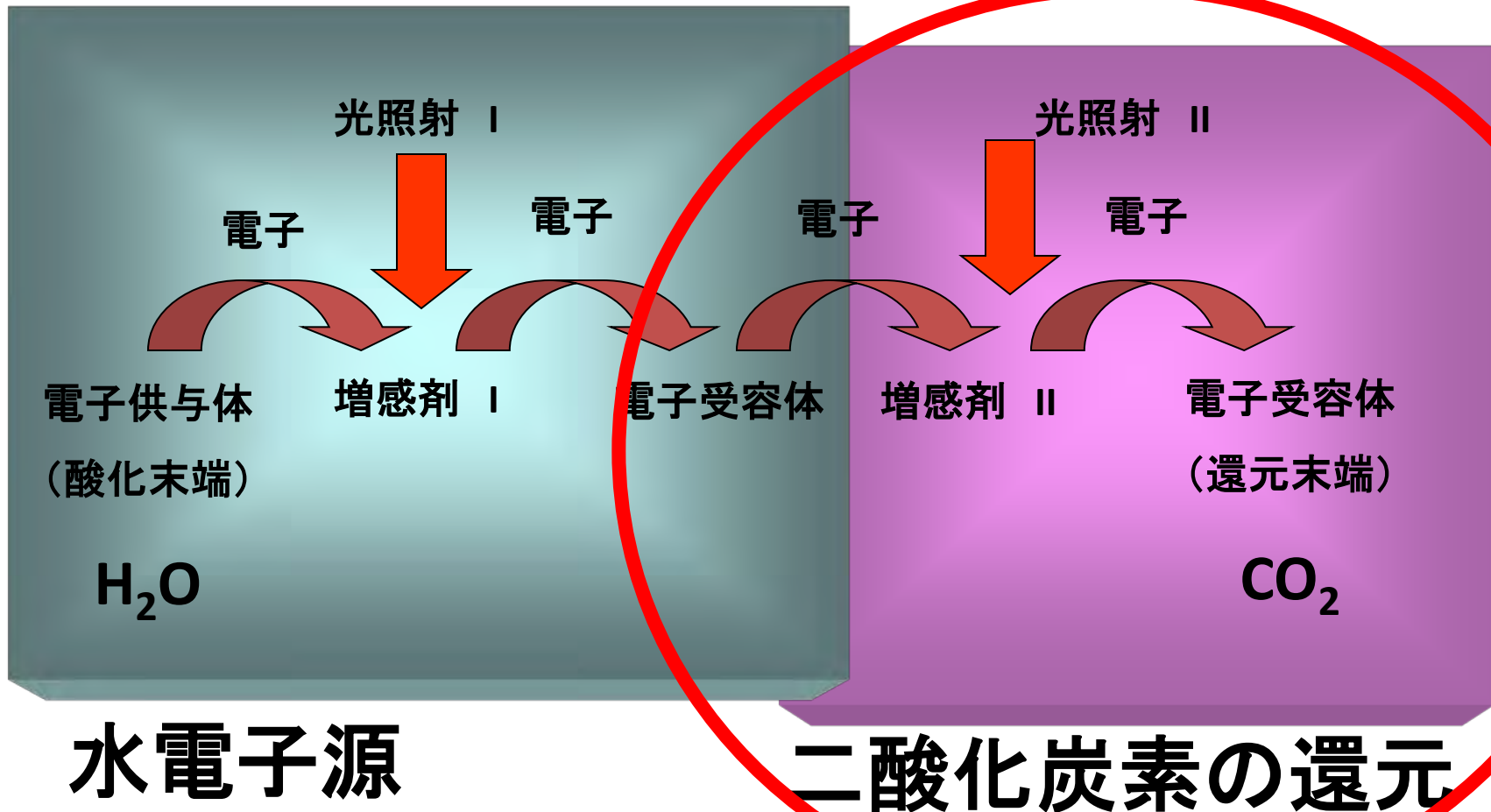
次の光子を待たなくてもよい！

世界を 主導する 日本(2)



Chem. Comm., 1681(1987), *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6311(1996). 119, 8712(1997). 125, 5734 (2003).

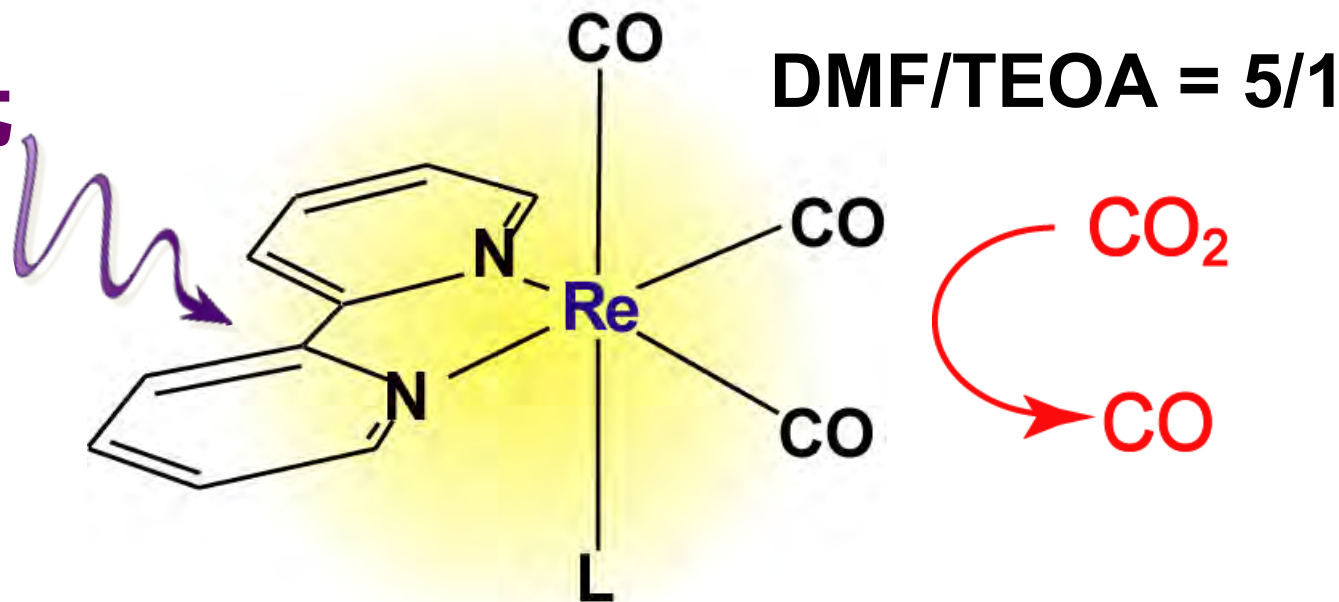
金属錯体による人工光合成



次世代のエネルギー資源として、化石資源が尽きる恐れが具体化すると予想される数10年後に備えて、太陽光エネルギーを直接電力に変える太陽光発電と太陽光エネルギーを用いて CO_2 と水を原料とし水素の生成や CO_2 の化学固定など化学エネルギーに変換する人工光合成・有用物質の生産が期待されている。

Re錯体によるCO₂の光還元

紫外光



L = Cl **$\phi = 14\%$** **TON=7**

(Lehn. J. M. et al, *Helv.Chim.Acta.*, **1986**, 69, 1990.)

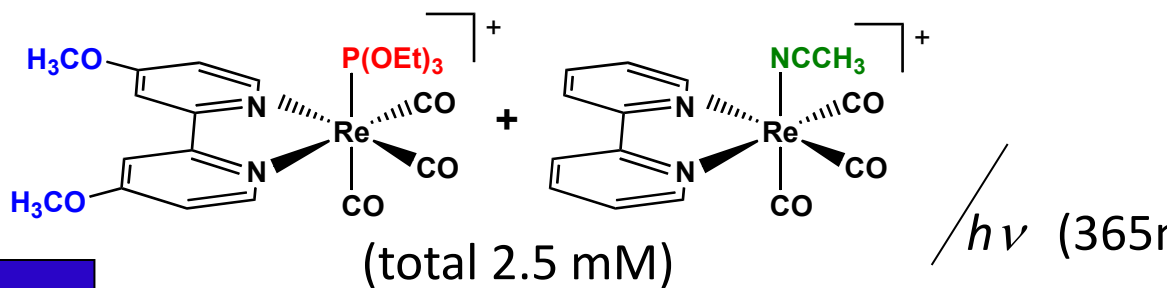
L = P(OEt)₃ **$\phi = 38\%$** **TON=7**

(Ishitani. O.; et al, *J.Photochem.Photobiol.A:Chem.*, **1996**, 96, 171.)

L₁ = P(OEt)₃, L₂ = MeCN **$\phi = 59\%$**

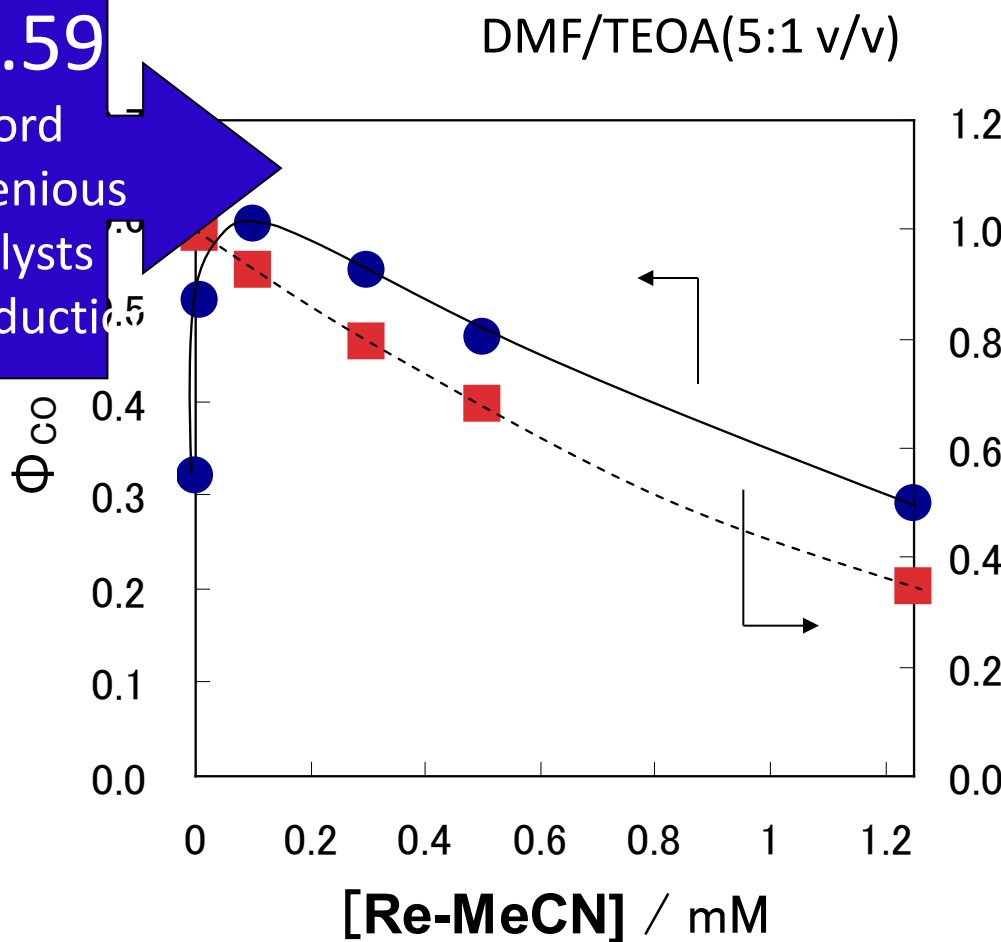
(Ishitani, O.; Inoue.H.: et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2023.)

世界を
主導する
日本(3)



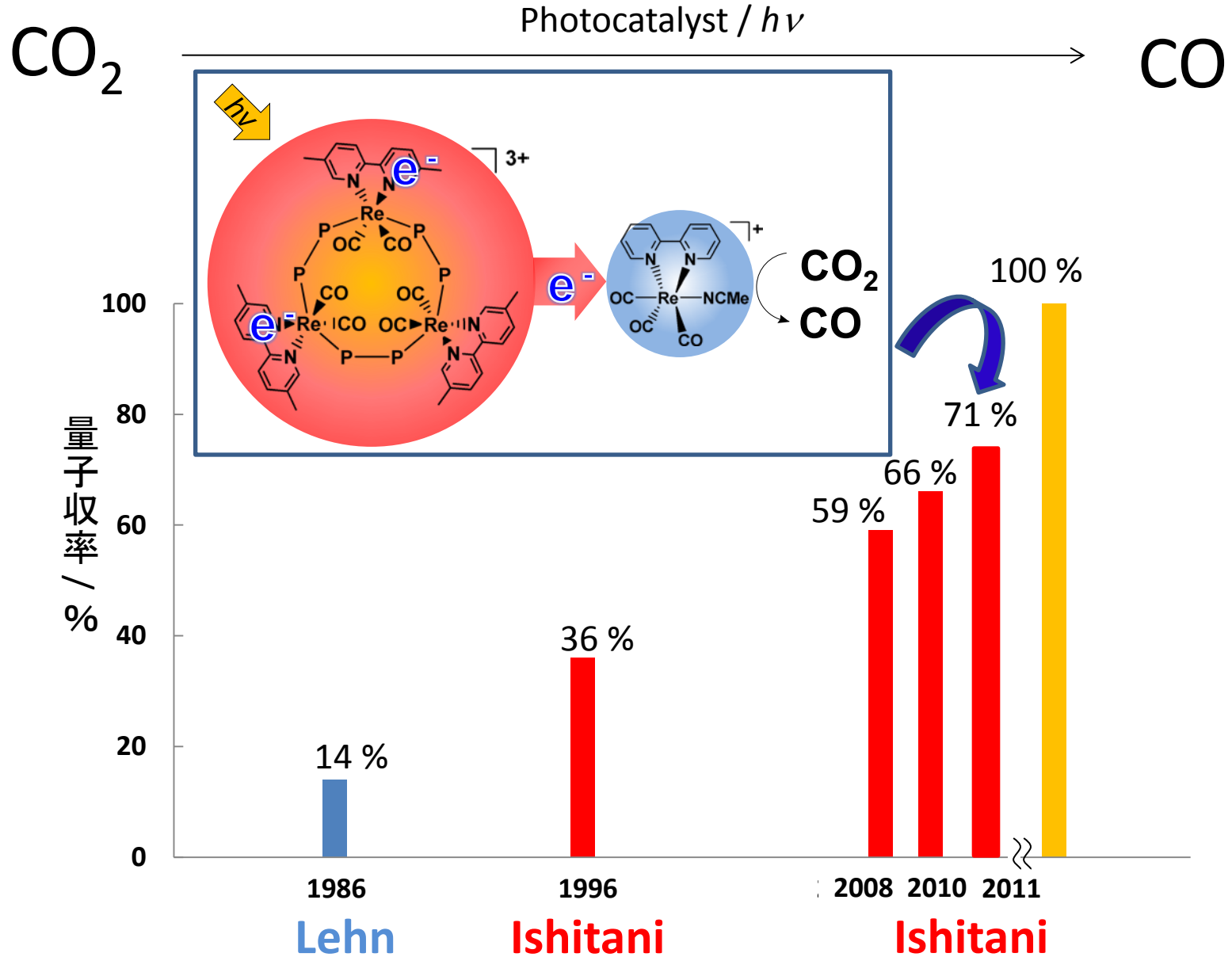
石谷(東工大)

錯体の吸光度の比



- (1) *Dalton Trans.*, **2005**, 385.
- (2) *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15544.
- (3) *Res. Chem. Intermed.*, **2007**, 33, 37
- (4) *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2023.

世界最高の効率を示す光触媒を開発

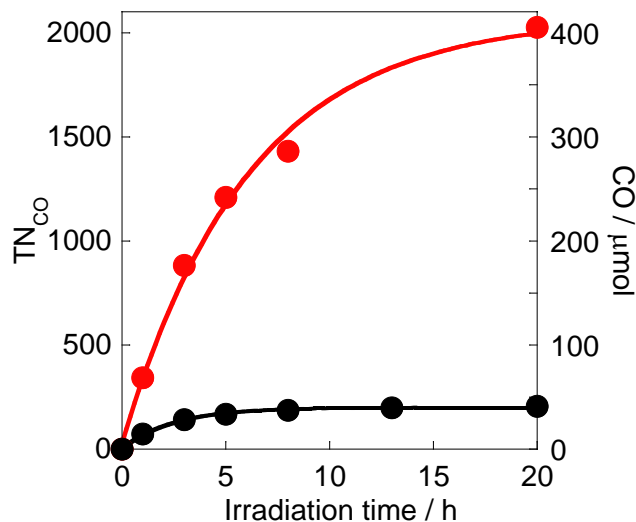


可視光を効率よく吸収する高効率光触媒を開発

石谷研究室(東工大)



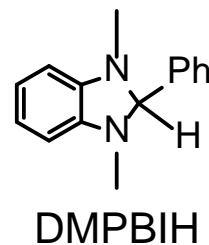
BNAH in DMF-TEOA



$$\Phi_{\text{CO}} = 26 \%$$

$$\text{TN}_{\text{CO}} > 200 \quad \text{TF}_{\text{CO}} = 4.7 \text{ min}^{-1}$$

Faraday Discuss. 2011



$$\text{TN}_{\text{CO}} > 2000$$

$$\text{TF}_{\text{CO}} = 5.3 \text{ min}^{-1}$$

