

戦略的創造研究推進事業
発展研究 (SORST)

研究終了報告書

研究課題

「水を電子源とする人工光合成システムの構築」

研究期間：平成17年10月1日～
平成23年3月31日

井上晴夫

(首都大学東京 戦略研究センター 教授)

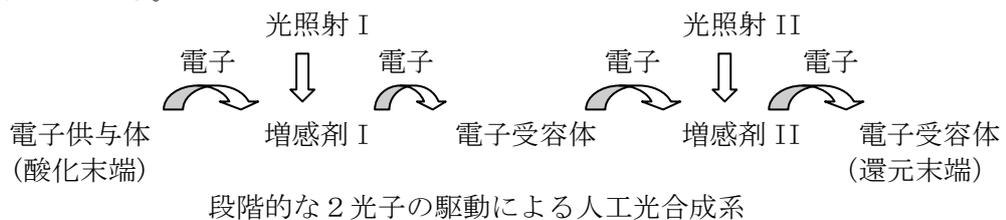
1. 研究課題名

水を電子源とする人工光合成システムの構築

2. 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。約60年後には採掘可能な石油が枯渇するとされている。地球規模でのエネルギー危機が到来するのは確実視されており、新エネルギーの創出は、人類の存続を賭けた最優先課題と言っても過言ではない。地球に降り注ぐ太陽光エネルギーは現在の人類の消費エネルギーの約1万倍におよぶことから次世代エネルギーの本命であることには論を待たない。当面は、太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換するいわゆる太陽電池の実用化が急務である。しかしながら、太陽光エネルギーは希薄であり、地域、季節、一日の時間帯によってその強度は大きく変動する。蓄電技術に一層のブレークスルーが望まれる未来予測からも、太陽光エネルギーを化学エネルギー(物質)として貯蔵し、必要な時に必要なエネルギーを取り出せる新エネルギー系、人工光合成系を構築することが喫緊の課題となっている。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り、人工的な光合成をフラスコの中で実現する人工光合成はかつて「人類の夢」であったが、今や必ず実現しなくてはならない「人類の存続を賭けた課題」となった。しかしながら、その実現は未だ疑問視されている。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。特に水の4電子酸化による酸素の発生は困難を極めている。そのような背景で、研究代表者等は光子束密度の詳細な考察から、4電子酸化がなぜ困難かを明確に見通し、むしろ1光子による水の2電子酸化が有望と予見した結果、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。水分子がどのようにして金属錯体上で活性化されるかの分子機構も明らかにした。1光子で2電子変換が進行する画期的な反応である。この反応を水の酸化系に組み込む事により初めて金属錯体による人工光合成系の構築が視野に入ってきた。本研究はこの発見を基礎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。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。

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としている。



具体的な研究の進め方として、人工光合成システムを構成する 1) 水分子活性化グループ、2) 二酸化炭素還元グループ、3) 電子リレーグループ の3グループ編成で研究を実施

した。

以下に、グループごとに研究実施内容を要約する。

2. 1 第一グループ (水/電子源グループ) : 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を担当

a) 光子束密度の評価と水の4電子酸化の可能性評価 : 1光子2電子酸化の優位性

太陽光の光子束密度と増感色素の光吸収断面積の評価から、段階的4光子関与による水の4電子酸化の困難性と光子束密度とは無縁の1光子2電子酸化過程の優位性を評価した。

b) 水を電子源とする光増感酸素化反応の発見、一層の展開とその高効率化

これまでにアンチモン(V)、リン(V)、錫(IV)、インジウム(III)などの典型金属や遷移金属のルテニウム(II)を中心金属とするポルフィリン錯体による水を電子源、酸素源とする高効率、高選択的な光酸素化反応を世界で初めて見出している。一層の展開として多種類のアルケン類による光酸素化反応の探索を行い、水を試薬とする光エポキシ化反応が一般的に適用可能であることを示した。

c) 水を電子源、酸素源とするアルカン水酸化反応への展開と高効率化

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ている。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。反応基質の大きい重水素同位体効果の観測や量子化学理論計算から 酸素化活性種による水素引き抜き-リバウンド機構による可視光誘起水酸化反応が進行していることを明らかにしている。特に、下記不斉 Ru ポルフィリンでは多種類のアルカン類の光ヒドロキシル化で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。アルカンの光水酸化の発見以来の課題であった反応性の向上についても、テトラリンの場合に量子収率を17%にまで向上させることに成功した。

d) 水を電子源、酸素源とする不斉酸素化反応への展開

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。スチレンでは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。多種類のアルケンについても不斉エポキシ化の適用が可能であることを示した。さらには、テトラリンやエチルベンゼンを含む多種類のアルカン類においても不斉水酸化反応が進行することを見出した。

e) 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

水分子が如何にして活性化されるかについて、光酸素化反応の液性効果、光水酸化反応における重水素同位体効果、レーザーフラッシュフォトリシスによる中間体の検出、DFT 計算による活性種の推定と、光化学反応経路の推定などから、水分子の活性化過程を明らかにした。

f) ユビキタス金属錯体への展開

主にルテニウムポルフィリン錯体で光酸素化反応についての発見を契機に、水を原料とする人工光合成物質変換を展開してきたが、非希少金属(ユビキタス金属)を用いた光酸素化反応を新たに見出した。(物質特許申請準備中)

2. 2 第二グループ (二酸化炭素還元グループ) : 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を担当

g) 二酸化炭素光還元超高効率光触媒の開発

fac-Re(bpy)(CO)₃X (X = Cl⁻, SCN⁻, CN⁻) の光触媒能が、アニオン性単座配位子 X に依存して大きく変わることに着目し、レニウム錯体による二酸化炭素還元光触媒機構の解明に成功した。この機構的考察をもとにし、2種の Re(I)錯体を混合して用いることで、均一系光触媒の中で最も効率よく(量子収率 59%) 二酸化炭素を光還元する光触媒系の開発に成功した。

h) 配位空間で働く弱い相互作用を利用した金属錯体の光機能制御

金属錯体内の配位子間に、 $\pi-\pi$ 相互作用や CH- π 相互作用を積極的に導入することにより、その性質をコントロールできることを見出した。この方法により、吸収は長波長化するが、励起寿命は逆に長くなり、励起状態の酸化還元特性も向上する。その結果、二酸化炭素光還元触媒能が大幅に向上した。

i) シャトル型多核錯体光触媒の開発

独自に合成法を開発した直鎖型ルテニウム多核錯体が、二酸化炭素還元の光触媒として有効であることを見出した。この反応は、光電子移動により得た電子を集約した直鎖状ルテニウム多核錯体の末端部が切り離され、二酸化炭素を還元し、その後、元の骨格に再結合することで光触媒を再生するという非常にユニークな機構で進行する。CO 生成の量子収率は 20% を超え、触媒の耐久性も対応する単核錯体より向上した。

j) CO を選択的に生成する超分子錯体光触媒の開発

太陽光を効率良く吸収するルテニウム(II)錯体とルテニウム錯体を連結することにより、可視光により駆動する超分子型二酸化炭素還元光触媒の開発に始めて成功した。種々の超分子を合成し、その構造や物性と光触媒特性の関係を詳細に検討することで、効率のよい Ru-Re 超分子光触媒開発の分子設計指針を得ることに成功した。この指針に従って開発を進めた結果、その性能は年々向上している。現在では CO 生成の量子収率 26% を達成し、可視光を有効に利用できる系としては最も高い効率を示すものを開発することに成功した。この錯体を光触媒として用いると、反応溶液から CO が泡として確認できるほどの効率で生成する。

k) ギ酸を選択的に生成するルテニウム多核錯体光触媒の開発

電気化学的に CO₂ を還元する触媒として良く研究されているルテニウム(II)錯体 [Ru(NN)₂(CO)₂]²⁺ (NN = ジイミン配位子)² を触媒部、[Ru(NN)₃]²⁺ を光増感部としてもつ種々の Ru 多核錯体を合成し、その光触媒特性について検討した。これらの多核錯体は、二酸化炭素をほぼ選択的にギ酸へと還元する光触媒として働き、そのターンオーバー数は 700 に達するものもある。また、この光触媒の優れたもう一つの点はターンオーバー頻度が高いことで、その値は 12 回/分を越え、これまで報告された CO₂ 還元光触媒の中で最も触媒の回転率が早い。

l) 可視光感受性新規超分子錯体触媒の開発と二酸化炭素の光還元

可視光全域に強い吸収を有する金属ポルフィリンと二酸化炭素還元能を有するルテニウム錯体とを連結した新規超分子錯体を合成した。可視光照射により二酸化炭素の光還元が有効に進行することを見出した。同時に、上位の励起状態(S2)への光励起による185%の反応増大効果を発見した。詳細な超高速過渡吸収測定により、上位の励起状態 S2 から直接、ルテニウム錯体部位への電子移動過程により反応促進効果が誘起されることを明らかにした。

m) 二酸化炭素光還元反応機構の解明と鍵中間体の検出

fac-Re(bpy)(CO)₃Cl の光触媒反応機構について、CSI-MS, FT-IR 法を駆使して鍵中間体の直接検出に成功した。

2. 3 第三グループ (電子リレーグループ) : 酸化系と還元系の結合による人工光合成系の構築を担当

n) 新規人工光合成太陽電池の開発 : 酸化系への n 型半導体の導入

これまでのモデル反応系で使用してきた犠牲電子受容体、塩化白金酸誘導体に変えて SnO₂, TiO₂, Nb₆O₁₇ などの n 型半導体を酸化側電極に組み込み、可視光照射により光電流と共に、水を試薬とするアルケン、アルカン類の光酸素化反応系、人工光合成太陽電池の作成に成功した。酸化極での酸素化反応のファラデー効率は 70~90% を得ている。物質生産(酸化極での有用な酸素化生成物の生産)とともに電力の採取が可能な新規太陽電池として注目される。

o) 二酸化炭素還元系への p 型半導体の導入

可視光による二酸化炭素還元能を有する新規ポルフィリン-ルテニウム連結錯体を p 型半導体上に吸着させることにより、可視光照射後 30 ps 以内に p 型半導体から増感剤

に電子注入が誘起されることを見出した。水/二酸化炭素の完全人工光合成構築への足がかりとして注目される。

p) n型半導体/p型半導体接合電子リレー系の作成と二光子による電子伝達系の構築

本研究で計画する電子伝達系では多電子変換媒体（p-n接合）を介することにより自在な電子輸送の達成を目標としている。計画の中核となるp-n接合を微粒子の等電点と液性変化を利用して選択的接合に成功した。更に進んで、段階的二光子の照射により、酸化側（n型半導体）から還元側（p型半導体）への電子伝達を行う、微粒子接合電子伝達系の構築に成功した。

q)人工光合成パネルの試作

小規模人工光合成パネル(25cmx25cm)および中規模人工光合成パネル(2mx2m)を作成し実証実験の準備を行った。

2. 4 その他

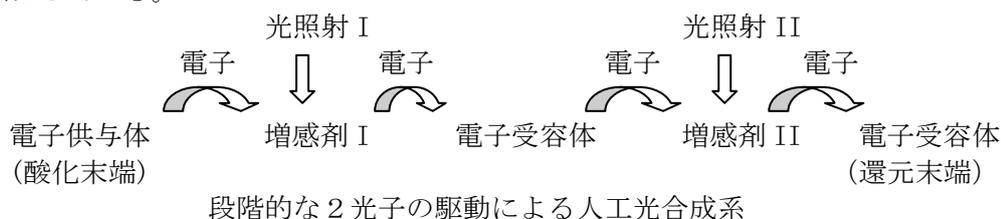
2. 5 まとめ

本研究における主要な研究成果を以下にまとめる。

- 1) これまで極めて困難とされてきた、光による水の酸化について、世界で初めて1光子/2電子変換による可視光による水の酸化反応を見出した。
- 2) 二酸化炭素の光還元においても世界最高の量子収率を達成した。
- 3) 酸化系と還元系を連結する電子リレー系についても、独自の発想でn型半導体/p型半導体微粒子接合系による電子伝達系の構築に成功した。
- 4) 物質生産と同時の電力採取が可能な水を原料とする新規人工光合成太陽電池を開発した。

3. 研究構想

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としている。



これまでの基礎研究成果を基礎に、水を電子源とする光酸化側の反応系の一層の展開および二酸化炭素の光還元側の反応系の一層の展開、高効率化を図ると共に両系を有効に連結・共役させることにより真の意味での人工光合成系を構築することを第一の目的とする。

目的を実現する為の研究の進め方としては

- 1) 水を電子源とする光酸化側では、これまで基礎研究で主に用いてきた犠牲電子受容体ではなくn型半導体をもちいた多電子変換媒体による光酸化反応系を組み立てる。
- 2) 二酸化炭素を電子受容体とする光還元側では、これまでに用いてきた犠牲電子供与体ではなくp型半導体を電子供与体とする多電子変換媒体による光還元反応系を組み立てる。
- 3) 水を電子源とする人工光合成系の構築における本研究計画の基本コンセプトは Ru錯体（水の光酸化系）-多電子変換媒体-Re錯体（二酸化炭素の光還元系）の3元系による反応共役・電子伝達を達成する点にある。とくに電子伝達体となる多電子変換媒

体として酸化側にはn型半導体を配し、還元側にはp型半導体を配する点が最大の特徴である。p-n接合を介して水の光酸化反応と二酸化炭素の光還元を共役するものである。通常モデル的に構想されることの多い、分子ワイヤーでは光吸収の flux が光酸化側と光還元側で整合しないために酸化側から還元側への段階的2光子励起による電子伝達は有効に機能しないのに対し、本研究で計画する電子伝達系では多電子変換媒体(p-n接合)を介することにより自在な電子輸送が可能になる。基本計画の中核となるp-n接合を粉末混合焼成法、透明膜作成による接合、研究チームの宇佐美博士(信州大学)が独自に開発したLB膜法などを駆使して有効な微粒子p-n接合を探索する。

上記1) - 3)の研究課題を総合化し、p-n接合微粒子あるいはp-n接合透明膜を電子伝達媒体とする水を電子源、二酸化炭素を電子受容体とする可視光誘起人工光合成反応系を構築する。

4. 研究実施内容

4. 1 “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” (第一グループ：水/電子源グループ)

(1) 実施の内容

a) 光子束密度の評価と水の4電子酸化の可能性評価：1光子2電子酸化の優位性

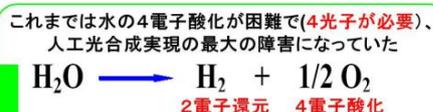
太陽光の光子束密度と増感色素の光吸収断面積の評価から、段階的4光子関与による水の4電子酸化の困難性と光子束密度とは無縁の1光子2電子酸化過程の優位性を評価した。

Is a stepwise 4-photon / 4-electron conversion possible?

Under ordinary photon density
(1×10^{15} photon/s·cm²)
e.g. Chlorophyll can absorb
1 photon / 0.6 seconds
4 photons / 2.4 seconds

Have to maintain reactive states for 2.4 seconds.

水を原料とする人工光合成が可能になった！

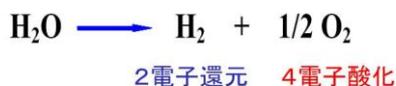


水の2電子酸化(1光子で進行)の発見(井上等)により水を原料とする人工光合成が可能になった！



吸光係数が最大100万の場合ですら、通常の太陽光の光子束密度では、増感剤に吸収される光子間の時間差が0.6程度と評価される。つまり、水の4電子酸化を行うには、段階的に4光子が関与する過程を含まざるを得ず、最初の光子が増感剤を励起して酸化状態を生成した後、次の光子が増感剤に到着するには約0.6秒を要する。4光子が到着するには通常的光子束密度の条件では約2.4秒もの長い時間、増感剤の高酸化状態を維持する必要が生じる。これらの時間スケールは通常の溶液中の分子の拡散速度定数($\sim 10^{10} \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)や化学過程の時間スケールからは比較できないぐらいの長時間スケールであり、増感剤錯体を高酸化状態で維持することは極めて困難であることを示している。一方、本研究で世界で初めて見出した1光子による2電子酸化過程は、2個目の光子の到着が必要ない為、上記のような光子束密度条件からは無縁であるため、効率よく光反応が進行する。人工光合成系を構築するには水の酸化系として1光子/2電子酸化によるエポキシ化合物やアルコール化合物などの有用物質を同時に生産し得る本反応を組み込むことの優位性は明らかである。

水分子から如何にして
電子を引き抜くか？
($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)



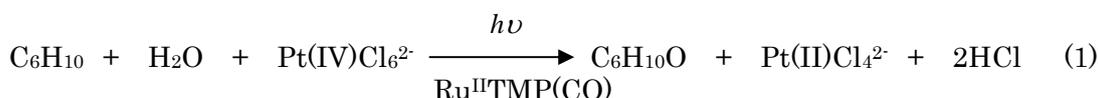
1) One electron

2) Two electrons (1光子2電子変換)

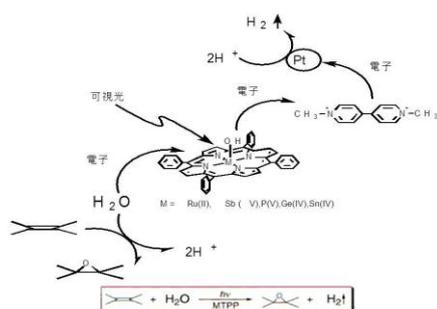
3) Multi electrons

b) 水を電子源とする光増感酸素化反応の発見、一層の展開とその高効率化

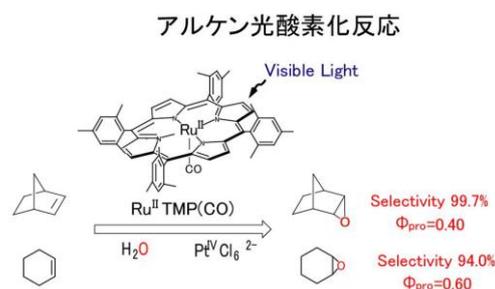
これまでにアンチモン(V)、リン(V)、錫(IV)、インジウム(III)などの典型金属や遷移金属のルテニウム(II)を中心金属とするポルフィリン錯体による水を電子源、酸素源とする高効率、高選択的な光酸素化反応を世界で初めて見出している。本プロジェクトの中心課題である Ru ポルフィリン類を増感剤、水を電子源、酸素源とする光化学的酸素化反応の典型例を上図に示す。電子受容体として $\text{K}_2\text{Pt(IV)Cl}_6$ 、基質としてアルケン類の共存下、塩基性10%含水アセトニトリル溶液中、凍結脱気後、可視光(420 nm)を Tetra(2,4,6-trimethyl)phenylporphyrinatoruthenium(II) ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{TMP}(\text{CO})$) に照射すると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。



一層の展開として多種類のアルケン類による光酸素化反応の探索を行い、水を試薬とする光エポキシ化反応が一般的に適用可能であることを示した。



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



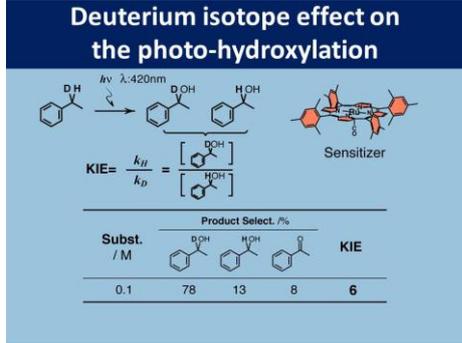
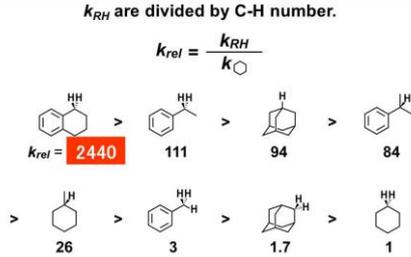
J. Am. Chem. Soc., 125, 5734 (2003).
Pure Applied Chem., 77, 1019 (2005).

c) 水を電子源、酸素源とするアルカン水酸化反応への展開と高効率化

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ている。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。反応基質の大きい重水素同位体効果の観測や量子化学理論計算から 酸素化活性種による水素引き抜き-リバウンド機構による可視光誘起水酸化反応が進行していることを明らかにしている。特に、下記不斉 Ru ポルフィリンでは多種類のアルカン類の光ヒドロキシル化で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

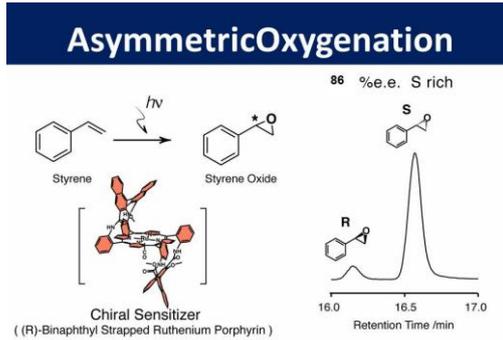
-OH 移動(rebound mechanism)で立体保持の酸素化の実例として大変興味深い。アルカンの光水酸化の発見以来の課題であった反応性の向上についても、テトラリンの場合に量子収率を17%にまで向上させることに成功した。

Reactivity of alkanes



d) 水を電子源、酸素源とする不斉酸素化反応への展開

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。スチレンでは比較的高い不斉収率(e.e ~86%)でエポキシ化されることを見出した。多種類のアルケンについても不斉エポキシ化の適用が可能であることを示した。さらには、テトラリンやエチルベンゼンを含む多種類のアルカン類においても不斉水酸化反応が進行することを見出した。



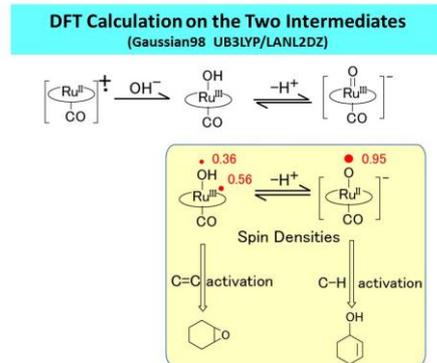
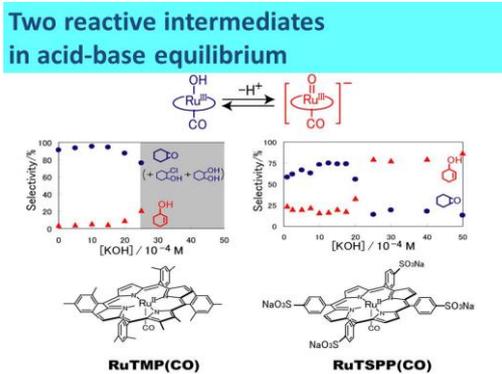
RuBINP(CO)による光不斉酸化反応

基質	総生成物量 / 10 ⁻⁵ M	エポキシ体 選択率/% 不斉収率/%(e.e.)	アルコール体 選択率/% 不斉収率/%(e.e.)
スチレン	4.2	90 86(S)	-
α-メチルスチレン	7.1	89 41(R)	-
trans-β-メチルスチレン	1.2	100 47(S)	trace
アリルベンゼン	2.5	29 59(S)	71 17
1-ヘキセン	2.3	92 58(S)	5 5.6
1-オクテン	2.5	91 68(S)	6 11(R)
1-デセン	1.8	91 65(S)	5 15
1-ドデセン	3.4	89 76	5 17
テトラリン	6.8	-	89 36(R)
エチルベンゼン	5.2	-	95 39(R)

アリルベンゼンを除く全ての基質において選択的にアルケンではエポキシ体生成、アルカンではアルコール体生成が進行

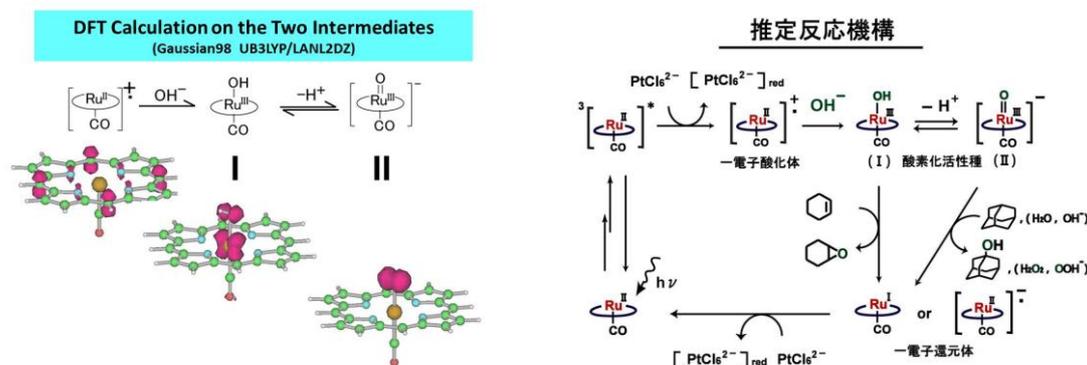
e) 水を電子源とする光増感酸素化反応の反応機構の解明と活性種の検討

水分子が如何にして活性化されるかについて、光酸素化反応の液性効果、光水酸化反応における重水素同位体効果、レーザーフラッシュフォトリシスによる中間体の検出、DFT 計算による活性種の推定と、光化学反応経路の推定などから、水分子の活性化過程を明らかにした。



Ru ポルフィリンカブソンフンカルに水分子が水酸基の形で軸配位し、銅体分子内に軸配位子から主にポルフィリンメソ位に局在するカチオンラジカルへの電子移動により結果的に、中心金属と軸配位水酸基から電子が流れ込む形で活性化される。水酸基が配位した金属オキソ型

中間体 (I) からはアルケンへの酸素移動によりエポキシ化合物が生成し、中間体 (I) からさらに脱プロトンした中間体 (II) ではラジカルがほぼ軸配位酸素原子に局在化することにより、ほぼ酸素ラジカルとしての挙動がみられる。p-450モデル反応系に類似して、基質 C-H 結合から水素を引き抜き、rebound 機構により水酸化反応が進行する。上記の酸素移動過程で、中間体 (I)、(II) ともに2電子変換を行い、自身は出発錯体の1電子還元体となる。この還元体は再度、電子受容体に酸化されて出発錯体に戻る。

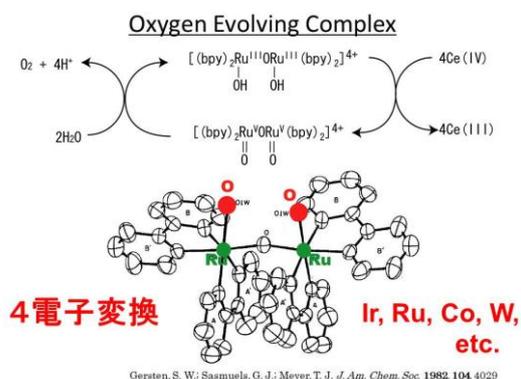


f) ユビキタス金属錯体への展開

主にルテニウムポルフィリン錯体で光酸素化反応についての発見を契機に、水を原料とする人工光合成物質変換を展開してきたが、非希少金属(ユビキタス金属)を用いた光酸素化反応を新たに見出した。(物質特許申請準備中)

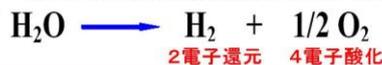
(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

本研究で発見した可視光による水の1光子/2電子酸化過程は、従来、非常に困難とされていた水の4電子酸化に変わり得るブレークスルー技術として特筆される。約28年前にT. J. Meyer等によるBlue-dimerの化学酸化による水からの酸素発生の画期的な報告以来、光化学過程への適用が期待されたが、現在までほとんど有効な方法は提案されていない。近年、Sun, Meyer, Nocera, Hill, 八木, 正岡, 定金などにより再び酸素発生錯体への挑戦が始まっているが、光化学過程に有効に結びつけるには至っていない。その理由は、本研究で明らかにしているように、太陽光のように光子束密度の低い条件下では、酸素発生錯体の高酸化状態を数秒に近い長い時間、維持する必要があるためである。その意味で、光子束密度の制限のない、1光子/2電子酸化過程の発見により、初めて人工光合成の実現が視野に入ったと考えられる。今後は、還元側での電力採取、水素発生、二酸化炭素還元と連結することにより、人工光合成系の構築が可能になると期待される。できるだけ早い時期に、実証実験に移行できるよう研究推進する所存である。



水を原料とする人工光合成が可能になった!

これまでは水の4電子酸化が困難で(4光子が必要)、人工光合成実現の最大の障害になっていた



水の2電子酸化(1光子で進行)の発見(井上等)により水を原料とする人工光合成が可能になった!



4. 2 “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”

(第二グループ：二酸化炭素還元グループ)

(1) 実施の内容

g) 二酸化炭素光還元超高効率光触媒の開発

fac-Re(bpy)(CO)₃X (X = Cl⁻, SCN⁻, CN⁻) の光触媒能が、アニオン性単座配位子 X に依存して大きく変わることに着目し、レニウム錯体による二酸化炭素還元光触媒機構の

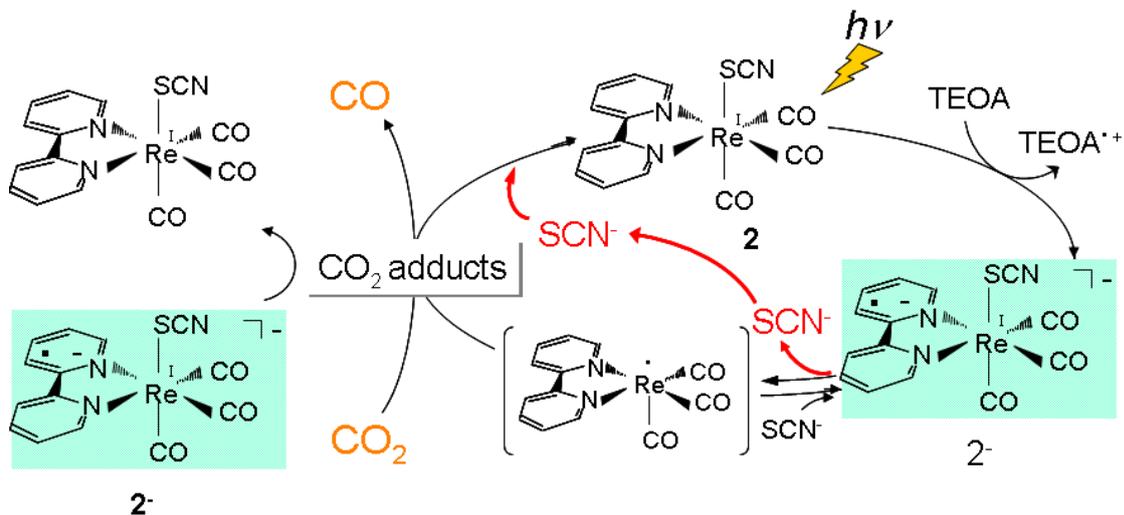


図 2.1 2 による CO₂ の光触媒還元反応の機構

解明に成功した (図 2.1)。この機構的考察をもとにし、2 種の Re(I) 錯体を混合して用いることで、均一系光触媒の中で最も効率よく (量子収率 59%) 二酸化炭素を光還元する光触媒系の開発に成功した。

• *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 2023

h) 配位空間で働く弱い相互作用を利用した

金属錯体の光機能制御

金属錯体内の配位子間に、 $\pi-\pi$ 相互作用や CH- π 相互作用を積極的に導入することにより、その性質をコントロールできることを見出した。この方法により、吸収は長波長化するが、励起寿命は逆に長くなり、励起状態の酸化還元特性も向上する。(図 2. 2) その結果、二酸化炭素光還元触媒能が大幅に向上した。

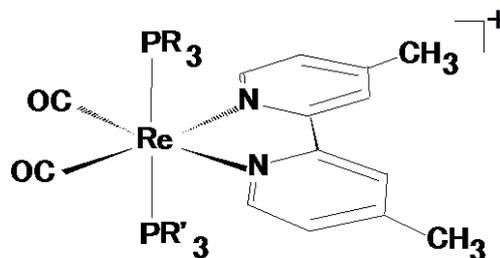


図 2.2 弱い相互作用はジメチルビピリジン配位子とリン上のフェニル基との間に発現する

• *Res. Chem. Intermediat.* 2007, 33, 37.

i) シャトル型多核錯体光触媒の開発

我々が独自に合成法を開発した直鎖型レニウム多核錯体が、二酸化炭素還元光触媒として有効であることを見出した。この反応は、光電子移動により得た電子を集約した直鎖状レニウム多核錯体の末端部が切り離され、二酸化炭素を還元し、その後、元の骨格に再結合することで光触媒を再生するという非常にユニークな機構で進行する。CO 生成の量子収率は 20% を超え、触媒の耐久性も対応する単核錯体より向上した。(図 2. 3)

• *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 14659.

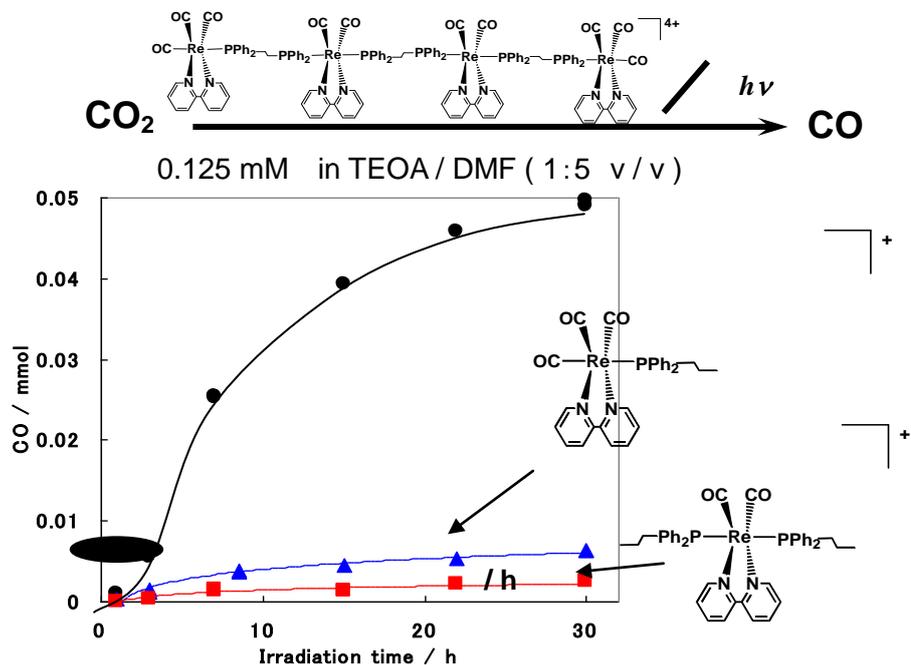


図 2.3 レニウム 4 核錯体およびモデル単核錯体を光触媒として用いた CO₂還元反応

j) CO

を選択的に生成する超分子錯体光触媒の開発

太陽光を効率良く吸収するルテニウム(II)錯体とレニウム錯体を連結することにより、可視光により駆動する超分子型二酸化炭素還元光触媒の開発に始めて成功した(図 2.4)。種々の超分子を合成し、その構造や物性と光触媒特性の関係を詳細に検討することで、効率のよい Ru-Re 超分子光触媒開発の分子設計指針を得ることに成功した。この指針に従って開発を進めた結果、その性能は年々向上している。現在では CO 生成の量子収率 26% を達成し、可視光を有効に利用できる系としては最も高い効率を示すものを開発す

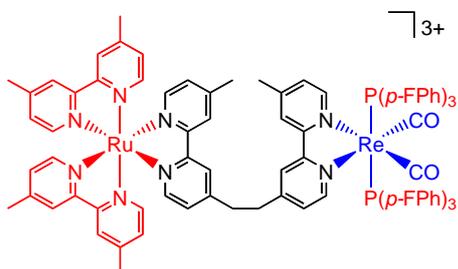


図 2.4 Re-Ru 超分子光触媒の一例



図 2.5 CO が激しく発生する様子

ることに成功した。この錯体を光触媒として用いると、反応溶液から CO が泡として確認できるほどの効率で生成する (図 2.5)。

• *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2007, 6, 454

k) ギ酸を選択的に生成するルテニウム多核錯体光触媒の開発

電気化学的に CO₂ を還元する触媒として良く研究されているルテニウム (II) 錯体 [Ru(NN)₂(CO)₂]²⁺ (NN = ジイミン配位子)² を触媒部、[Ru(NN)₃]²⁺ を光増感部としてもつ種々の Ru 多核錯体を合成し、その光触媒特性について検討した。図 2.6 に構造の一例を示す。これらの多核錯体は、二酸化炭素をほぼ選択的にギ酸へと還元する光触媒として働き、そのターンオーバー数は 700 に達するものもある。また、この光触媒の優れたもう一つの点はターンオーバー頻度が高いことで、その値は 12 回/分を越え、これまで報告された CO₂ 還元光触媒の中で最も触媒の回転率が早い。

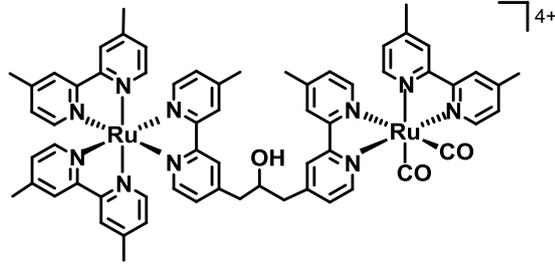
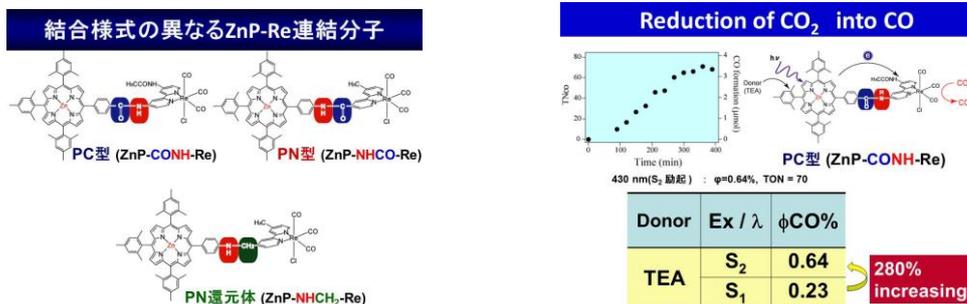


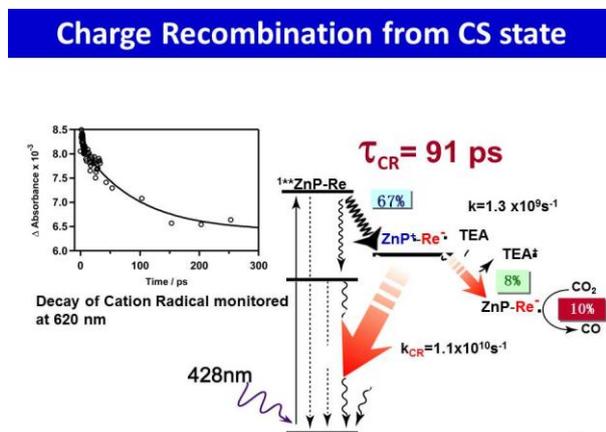
図 2.6 Ru 多核超分子光触媒の一例

l) 可視光感受性新規超分子錯体触媒の開発と二酸化炭素の光還元

可視光全域に強い吸収を有する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とを連結した新規超分子錯体を合成した。可視光照射により二酸化炭素の光還元が有効に進行することを見出した。同時に、上位の励起状態 (S₂) への光励起による 280% の反応増大効果を発見した。詳細な超高速過渡吸収測定により、上位の励起状態 S₂ から直接、レニウム錯体部位への電子移動過程により反応促進効果が誘起されることを明らかにした。

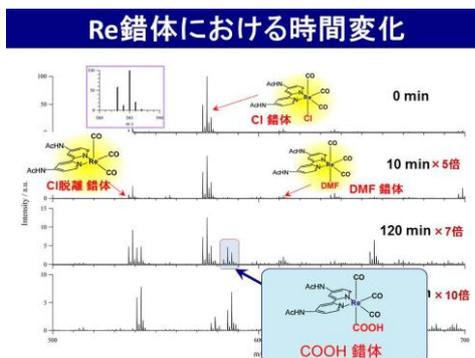
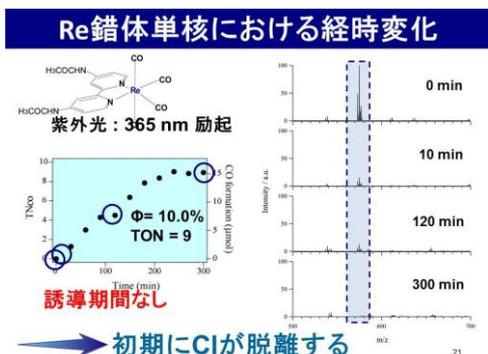


S₂ からの分子内電子移動の効率は良好ではあるが、電荷分離状態の寿命が 91ps と比較的短く逆電子移動が支配的であることが、全体の量子収率の低さの主要原因であることが明らかになった。

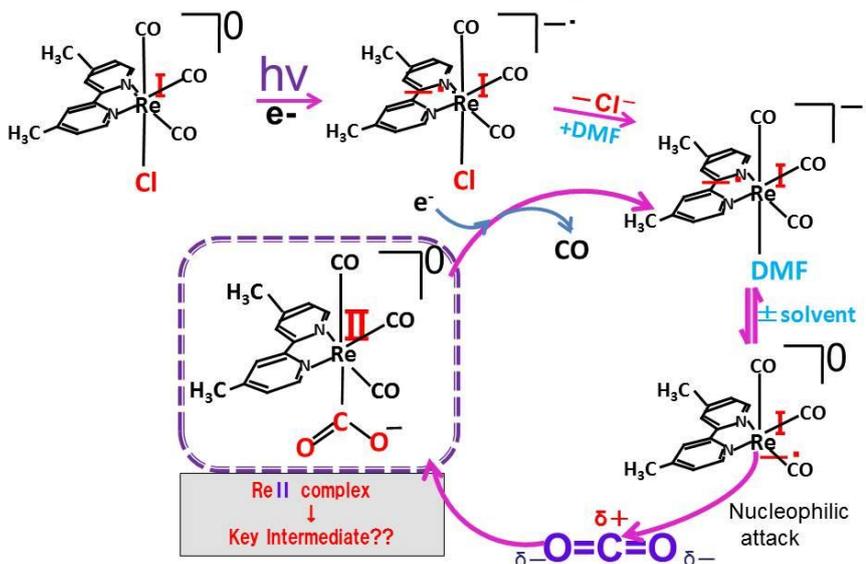


m) 二酸化炭素光還元反応機構の解明と鍵中間体の検出

fac-Re(bpy)(CO)₃Cl の光触媒反応機構について、ESI-MS, FT-IR 法を駆使して鍵中間体の直接検出に成功した。光反応初期段階でレニウム錯体のラジカルアニオンを経由して、軸配位子の Cl が優先的に脱離し、溶媒配位の不飽和錯体を経由して、二酸化炭素への求核攻撃により生じたレニウム(II)価錯体のカルボン酸錯体と考えられる中間体を検出した。さらに FTIR 測定などにより詳細を検討中である。



Hypothetical Reaction Cycle of Mononuclear Re complex



(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

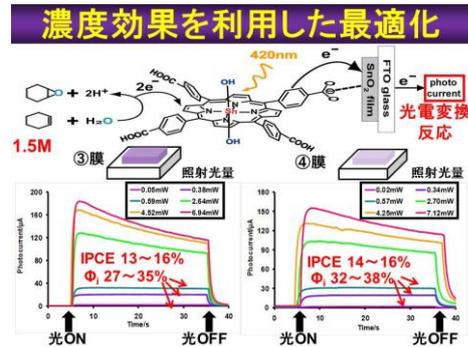
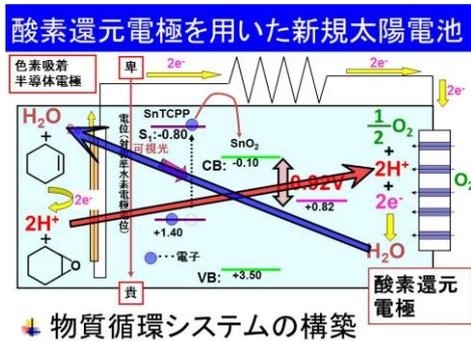
人工光合成の中で水の酸化過程と並んでもう一つの重要な過程は還元側における水素発生、二酸化炭素還元である。特に二酸化炭素の光還元は、1980年代にレニウム錯体について Lehn 等、ルテニウム錯体について田中、石田等による先駆的な CO₂ 還元の報告以来、Fujita, Gibson, Kutal, Franck 等を始め多くの研究者が切磋琢磨してきたが、石谷等は常に世界最高の量子収率記録を書き換えており、最近では 59% (2008) の高効率を達成するに至っている。可視光感受性の超分子錯体による光還元や上位の励起状態 (S₂) を経由する波長効果を有する新規反応機構の発見など、現時点で、二酸化炭素の光還元領域で本研究グループが世界を先導しており独壇場と言える状況である。

4.3 “酸化系と還元系の結合による人工光合成系の構築” (第三グループ：電子リレーグループ)

(1) 実施の内容

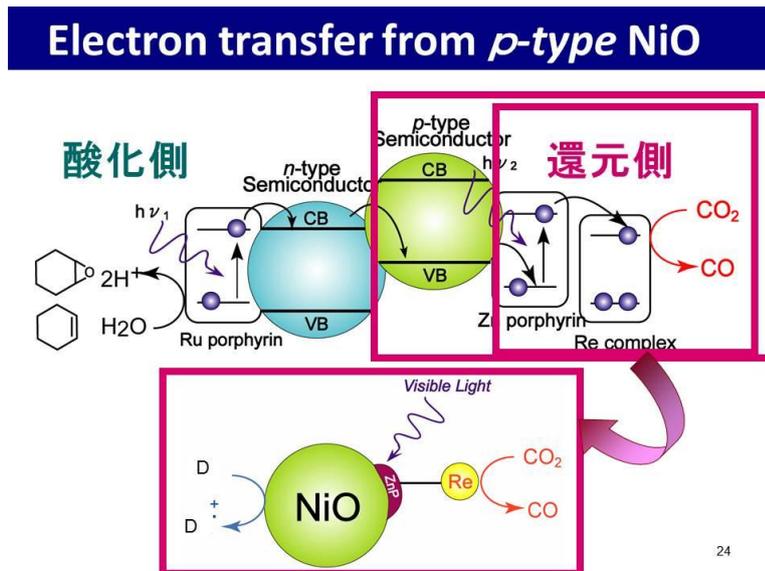
n) 新規人工光合成太陽電池の開発：酸化系への n 型半導体の導入

これまでのモデル反応系で使用してきた犠牲電子受容体、塩化白金酸誘導体に変えて SnO₂, TiO₂, Nb₆O₁₇ などの n 型半導体を酸化側電極に組み込み、可視光照射により光電流と共に、水を試薬とするアルケン、アルカン類の光酸素化反応系、人工光合成太陽電池の作成に成功した。酸化極での酸素化反応のファラデー効率は 70~90% を得ている。物質生産（酸化極での有用な酸素化生成物の生産）とともに電力の採取が可能な新規太陽電池として注目される。



o) 二酸化炭素光還元系への p 型半導体の導入

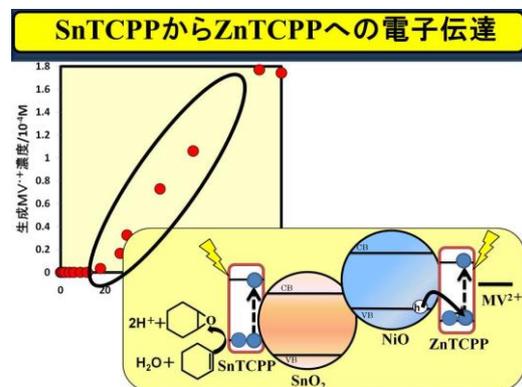
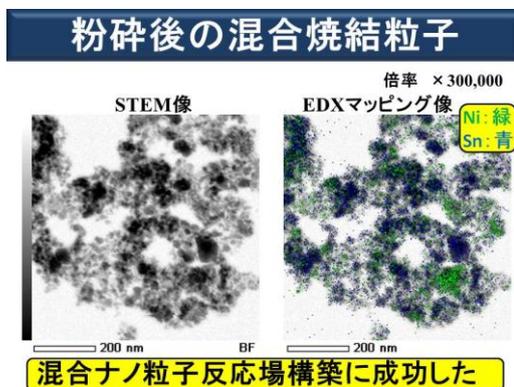
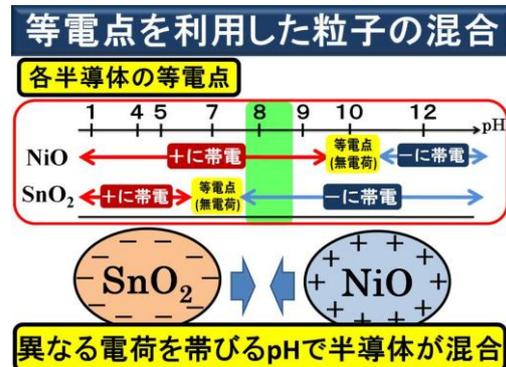
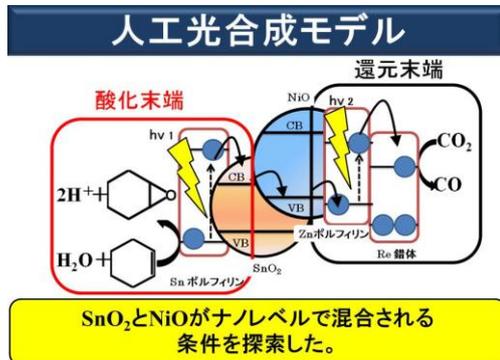
可視光による二酸化炭素還元能を有する新規ポルフィリン-レニウム連結錯体を p 型半導体上に吸着させることにより、可視光照射後 30 p s 以内に p 型半導体から増感剤に電子注入が誘起されることを見出した。水/二酸化炭素の完全人工光合成構築への足がかりとして注目される。



p) n 型半導体/p 型半導体接合電子リレー系の作成と二光子による電子伝達系の構築

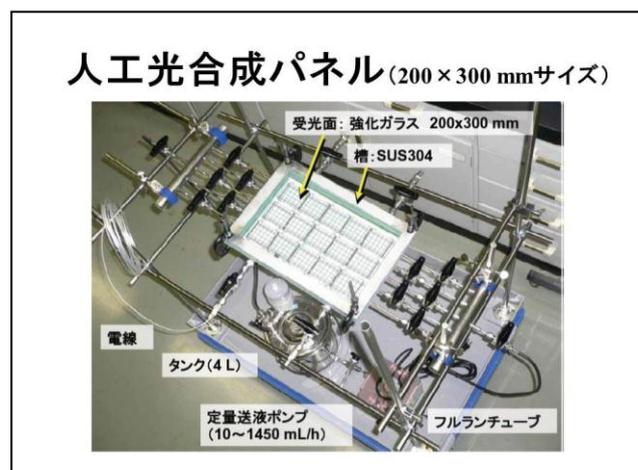
本研究で計画する電子伝達系では多電子変換媒体（p-n 接合）を介することにより自在な電子輸送の達成を目標にしている。計画の中核となる p-n 接合を微粒子の等電

点と液性変化を利用して選択的接合に成功した。更に進んで、段階的2光子の照射により、酸化側（n型半導体）から還元側（p型半導体）への電子伝達を行う微粒子接合電子伝達系の構築に成功した。



q) 人工光合成パネルの試作

小規模人工光合成パネル(20cmx30cm)および中規模人工光合成パネル(2mx2m)を作成し実証実験の準備を行った。



(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

以上報告したように、通常光子束密度の制限条件から水分子の4電子酸化(段階的4光子/4電子酸化)は非常に困難と予測される現状で、光子束密度制限からは無縁の1光子/2電子酸化に

よる可視光による水の酸化が本研究により可能となった。人類の夢であった人工光合成の実現が正に視野に入ってきたといえる。本研究で見出した水の2電子酸化による基質の酸素化反応を人工光合成系の酸化側に組み込むことにより、

1) 物質生産(有用なエポキシ化合物やアルコール化合物)と同時の電力生産(図3. 1:1光子/2電子変換)

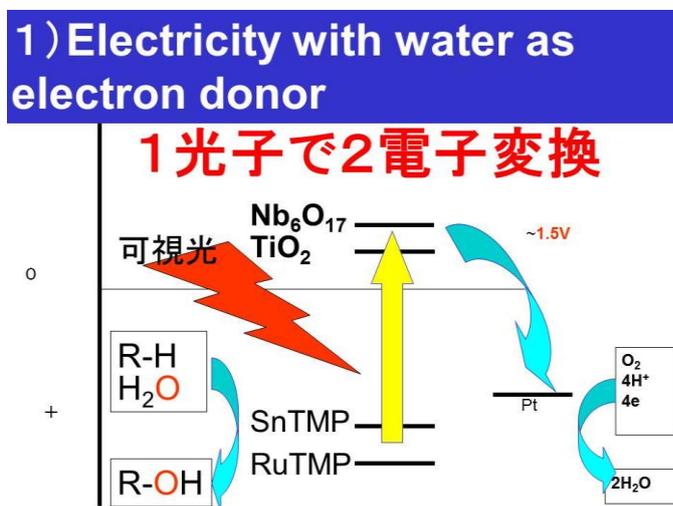


図 3. 1

2) 物質生産(有用なエポキシ化合物やアルコール化合物)と同時の水素生産(図3. 2:1光子/2電子変換)

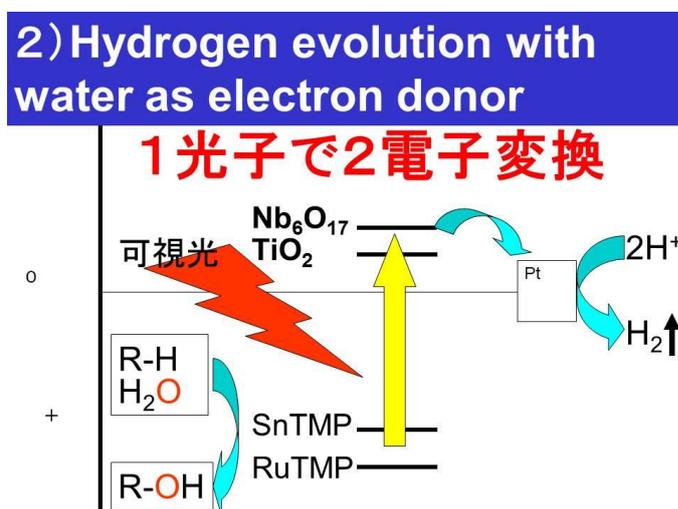


図 3. 2

3) 物質生産(有用なエポキシ化合物やアルコール化合物)と同時の二酸化炭素還元(図3. 3:2光子/2電子変換)

3) Reduction of CO₂ with water as electron donor

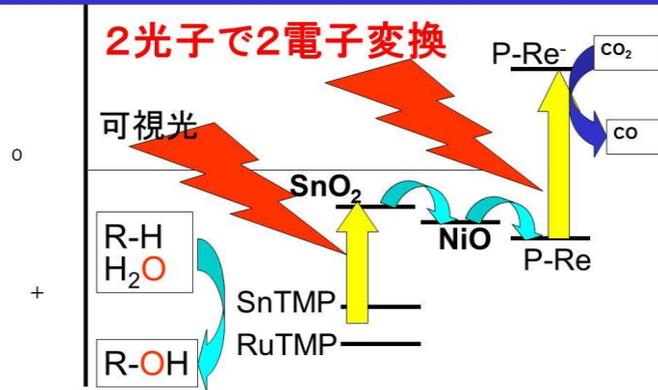


図 3. 3

の3つの系を構築することが可能となる。

4. 4 その他の取り組み

r) アンチモンポルフィリン光増感剤を用いた水分子を電子源とする酸素化反応系の構築

軸配位水酸基を持つアンチモンポルフィリン錯体(SbTPP)による水分子を電子源とするシクロヘキセンの光増感酸素化反応において、SbTPP のラジカルカチオンを活性種とする反応経路 (RC 経路) とその金属-オキソ錯体を活性種とする反応経路 (OXO 経路) との2つの経路が存在することを明らかにしている。本反応では、OXO 経路の反応性の向上へ導くことが、水分子を電子源として活性化させる点で大変重要となる。

・アンチモンポルフィリン錯体の軸配位子の効果

OXO 経路の反応性向上には、軸配位水酸基のプロトン解離過程を促進させ、RC 経路を抑制することが肝要となる。そのためにはSbTPP の酸化還元電位を制御する必要がある。本研究では、アミノ基を軸配位子として持つアミノ軸配位 SbTPP 錯体(1,2)を用いて、その軸配位窒素原子へのプロトンおよび金属カチオンの配位による物性変化に注目した。(図 4. 1)プロトン、Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺存在下では、軸配位窒素原子への配位のために SbTPP の酸化還元電位およびプロトン解離が劇的に変化することがわかった。この結果を受けて、In³⁺存在下にてシクロヘキセンの酸素化反応を行った結果、RC 経路の反応が抑制され、OXO 経路の反応が支配的に進行することが明らかになった。このことは、配位可能な金属カチオンの添加によって反応経路を制御できることを示しており、水分子の活性化を目的とした OXO 経路の反応性向上への指針となることが期待できる。

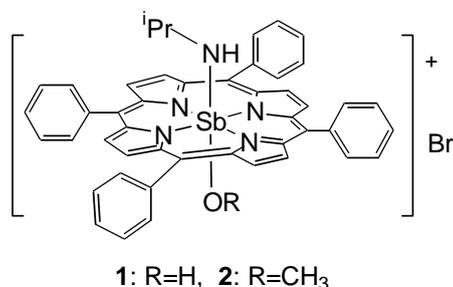


図 4.1 アミノ軸配位 SbTPP 錯体

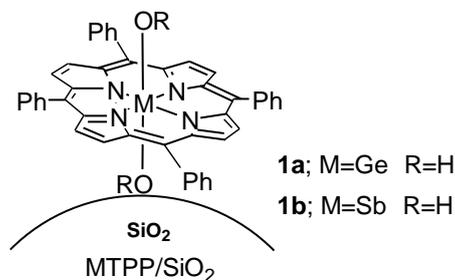
s) シリカー高原子価金属ポルフィリン複合体の光触媒活性

アンチモンポルフィリン錯体は非常に高い酸化力を持つので、有機化合物の酸化触媒となる可能性がある。本研究では、SbTPPの酸化触媒としての多様性を検討するために、シリカゲル表面にSbTPPを担持した複合体(SbTPP/SiO₂)を調製し、その複合体の酸化触媒活性について検討した。

・分子状酸素を酸素源とするシクロヘキサンの光酸素化反応

SbTPP/SiO₂とシクロヘキセンを含む塩化メチレン溶液を空気下、可視光照射(550nm)すると、シクロヘキセンオキシドとシクロヘキセノールが1:1の割合で生成した。触媒活性の指標となるターンオーバー数(TON)を見積もったところ、最適条件下で2600の値が得られ、非常に高い触媒活性を示すことを明らかにした。

また、中心金属の異なるGeTPP/SiO₂とSnTPP/SiO₂で反応を行ったところ、両者ともに反応性を示し、GeTPPがSbTPPと同様の触媒活性を示すこともわかった。このようにSbTPP/SiO₂は、分子状酸素を利用できる環境調和型の光酸化触媒に成り得ることを明らかにすることができた。

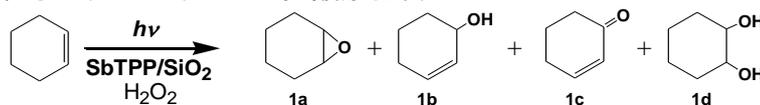


Scheme 1.

さらにGeTPP/SiO₂においては、分子状酸素によるアルキルベンゼン類およびメタノールの光酸化反応を引き起こし、反応中間体として生成する金属一オキソ錯体が基質のC-H結合の水素原子を引き抜くラジカル反応によって進行することを明らかにした。

・過酸化水素を酸素源とするシクロヘキサンの光酸素化反応

SbTPP/SiO₂、シクロヘキセンおよび過酸化水素水を含むアセトニトリル溶



Scheme 3

液を空気下にて攪拌すると、シクロヘキセンオキシドのみが生成することを見いだした。本反応は、熱反応にて進行し、詳細な反応解析の結果、過酸化水素とSbTPPとの間でOXO錯体が形成されることが推測された。SbTPPの基底状態における熱反応については、ほとんど知られていないため、本研究で得られた知見は、光反応系で生成するOXO錯体との反応性の差異を示している点で興味深い。

・可視光殺菌作用

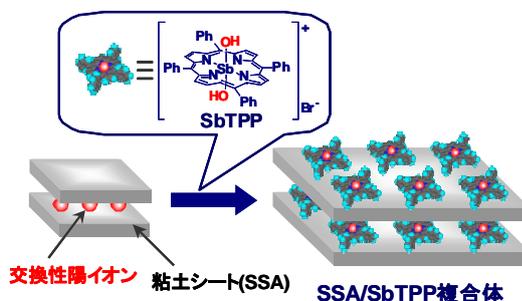
大腸菌並びに酵母菌を含む水溶液中にSbTPP/SiO₂、PTPP/SiO₂および水溶性SbTPP、PTPPを導入して可視光照射すると、光生成する一重項酸素によって、殺菌されることを見いだした。PDT(Photodynamic Therapy)への展開が期待できる。

t) アンチモンポルフィリン錯体と層状粘土複合体の光化学挙動

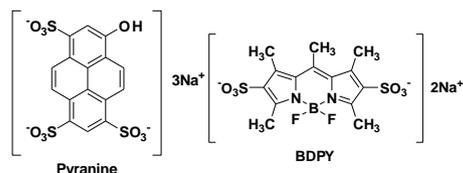
これまでの研究成果として、カチオン性錯体であるアンチモンポルフィリン錯体(SbTPP)がカチオン交換性層状粘土(スメクトンSA; SSA)へ吸着し、配列化することを見いだしている。

・粘土ナノシート上でのアンチモンポルフィリン・有機色素間の光電子移動および励起エネルギー移動

電子供与性色素であるピラニン分子とSbTPPが同じSSAシートに共吸着させた複合体を調製し、ピラニンの蛍光挙動を観察した結果、SbTPPの吸着量に依存して蛍光消光が見られた。この消光過程はピラニンの励起一重項状態からSbTPPへの電子移動過程であると推定された。次にSbTPPに対して効果的な励起エネルギー供与分子で

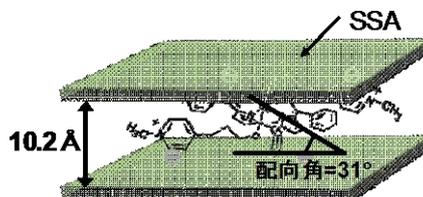


あるBDPYを共吸着させた複合体薄膜を調製し、BDPYを選択励起したところ、BDPYの蛍光はSbTPPの吸着量の増加と共に消光され、さらにSbTPPに由来する蛍光が観測された。このことは、BDPYの励起エネルギーが粘土層上でSbTPPへエネルギー移動していることを示している ($\Phi_{et}=0.02\sim0.04$)。



・粘土ナノシート上に吸着したアンチモンポルフィリン錯体のカチオン性軸配位子による分子配向制御

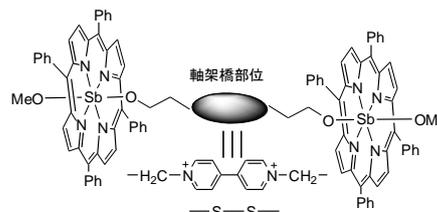
軸配位子としてピリジニウムカチオン部位を持つSbTPP錯体において、粘土ナノシート上に吸着したポルフィリン環の配向角度の測定を行った。配向角は、導波路分光装置を用いたポルフィリンソーレー吸収帯の偏光(P波,S波)励起による吸収強度比で見積もることができる。その結果、各錯体は31°から46°の範囲で配向していることを明らかにした。



u) 機能性アンチモンポルフィリン錯体の合成

・軸配位子架橋型アンチモンポルフィリン超分子錯体の合成

軸架橋部にビオロゲンおよびジスルフィドを持つSbTPP二量体および三量体の合成に成功した。



v) 光を利用する新規計測法の開発

・光触媒の時間分解化学発光特性及びそれを利用する計測法の開発

TiO₂光触媒反応過程で、活性酸素種(・OH、O₂^{・-}、H₂O₂など)が重要な役割を果たしていると言われているが、その活性酸素種のin-situ測定及び定量は容易ではない。高感度な化学発光(CL)法による光触媒反応に由来する活性酸素種O₂^{・-}、H₂O₂の測定が報告されたが、1 s以上の時間領域での測定なので、短寿命活性酸素種が関与したCLの測定が不可能である。

本研究では、355nmのパルスレーザーで光触媒を照射し、μs~msの時間領域で光触媒反応に由来するルミノールの化学発光を測定した。結果として、光触媒反応に起因するCLがパルスレーザー照射直後観察され、約40~60μsでCLピークが見られた。このCLの最大波長は425nmで、典型的なルミノールのCLと思われ、また、TiO₂の濃度、レーザー出力が大きいほど、CLが強かった。溶存酸素の濃度が大きいほど、CL強度も大きかった。一方、・OH、O₂^{・-}、H₂O₂の捕獲剤であるマニトール、SOD、カタラーゼなどを添加し、CLの変化を調べたところ、100μs以内のCLは主に・OHによるもので、1ms以降のCL強度は主にO₂^{・-}によるものと推測される。更に、CL強度の積分値と、光触媒反応による有機物ビスフェノールの分解率との相関を検討したところ、CL強度が大きいTiO₂ほど、ビスフェノールの分解率も高いことが分かった。すなわち、本法はTiO₂光触媒性能の迅速評価に利用できることを明らかにした。また、本法を水中CODの測定にも利用できることを明らかにした。

w) 単一細胞、植物単体の新規非侵襲的なビーム偏向計測法の開発

・単一細胞の新規非侵襲的な計測法の開発

従来細胞の生死判定法は、トリパンブルーなどの染色色素を用いて生死細胞を染め分ける分染法や、蛍光色素で染色してからフローサイトメーターで蛍光強度を測定するフローサイトメトリーなどがある。しかしこれらの方法では、色素の染色が細胞に

刺激、ダメージを与える可能性がある。一方、細胞培養に基づく再生医工学の分野から、細胞に何の損傷も与えず、非侵襲的な細胞の生死判定法が望まれている。本研究では、細胞活動過程で細胞膜近傍の濃度勾配の変化をプローブ光の偏向で測定するという独創的な考えに基づいて、単一細胞の非侵襲的な計測法を開発した。生きている細胞では、細胞膜内外で物質輸送（例えば、栄養分の取り込み、老廃物の排出）が行われ、その結果、細胞膜近傍で濃度勾配を生じる。その濃度勾配により、屈折率勾配が誘起され、さらに細胞膜近傍を通過するプローブ光の偏向を誘起する。一方、死んでいる細胞では、細胞膜内外の積極的な物質輸送が停止しているため、プローブ光の偏向に変化がない。従って、細胞膜近傍を通過するプローブ光の偏向をモニタリングすることにより、細胞の生死を非破壊、無損傷で判定できる。HepG2 細胞を培養し、本法による細胞の生死判定結果を従来のトリパンブルー判定法と比較したところ、本法は単一細胞の非侵襲的な生死判定に利用できることを明らかにした。また、この手法は化学物質、紫外線の細胞に対する毒性の迅速判定にも利用できることを明らかにした。HepG2 細胞に対して、350nm 以下の紫外線は強い殺傷力を持つことが分かった。さらに、グルコースや、エタノール、過酸化水素などの化学物質の HepG2 細胞への毒性評価も本法で簡単にできることを明らかにした。

・植物の新規非侵襲的な計測法の開発

地球温暖化が進む今、植物による CO₂ の固定能力が見直され、植物体における生理的物質輸送機構の詳細を解明する必要がある。本研究では、植物表面の物質輸送により生じた濃度勾配の変化をプローブ光の偏向で測定する新しい試みを行った。

まず、ヒメガマを試料として、葉および根の異なる場所の近くに、レーザープローブ光を通し、偏向信号をモニタリング、比較した。結果として、植物の呼吸過程で葉と根の表面の偏向信号は場所によって異なることが分かった。また、アナカリス等の水草を用い、LED 照射下で葉近傍の偏向信号は LED 照射なしの時より、約 2 倍大きいことを明らかにした。これは光合成が行われ、植物の葉表面近傍の濃度勾配の変化が大きかったと考えられる。また、アナカリスの茎近傍の偏向信号の変化は葉ほど大きくなかった。これは、植物が光合成する際に必要な光合成色素（クロロフィル）が茎よりも葉に多く存在するためと考えられる。これらの結果から、本法は植物の光合成過程の非侵襲的な計測に利用できることを明らかにした。

更に、本法で植物の表面における物質の出入りに対して、酸性雨の影響を検討した。雑草などの植物を pH 1 あるいは pH 2 の酸性溶液に浸すと、植物表面の偏向信号は 1～2 時間程度で変化しなくなり、植物はすでに死んでいることを意味する。その酸性溶液の吸収スペクトルを測定したところ、植物から紫外線領域に光吸収を示す物質の溶出、さらに、一定時間後その溶出物は増えないことを確認した。その他の pH の水溶液の影響も検討した結果、本法は酸性雨の植物への影響の検討に利用できることを明らかにした。

x) 有機色素と無機半導体を複合化した LB 多層膜による多段光電子移動モデルの構築

Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) はナノスケールの精度で積層位置を制御した階層構造を作製できるので、光合成を模した多段光電子移動のモデル系として注目されてきた。しかし、高級脂肪酸や長鎖アルキルアンモニウムイオンなどの有機分子の単分子膜は室温付近で相転移しやすく、有機層のみで多層 LB 膜を安定に保持することは難しい。これまでに有機ポリマーまたは無機多価イオンを用いた安定化 LB 膜が検討されてきたが、無機ポリイオンは粘土鉱物など特定の化合物に限られていた。そこで本プロジェクトではイオン結合を利用して両親媒性分子と無機層状ポリイオンを気液界面で静電的に相互作用させ、界面での濃縮効果により無機イオンの脱水縮合を促進させることにより、欠陥が少ない種々の無機水酸化物または酸化物膜を作製した。(図 4. 2) 例えば、塩化マンガン (II) 水溶液の表面にステアリン酸 (SA) を展開すると、気液界面でマンガン石鹸に類似したイオン対を形成し、界面の濃縮効果により剛直な SA-マンガン複合膜が得られた。この膜は膜厚 5.4 nm の積層構造を持つことから、ステアリン酸のサイズを

考慮して二分子膜構造が支持された。焼成すると規則的な積層構造は消失したが、AFM 観察によりナノスケールで平滑な膜を形成していることを確認した。しかし、透明導電ガラス (FTO) 表面に製膜した SA-Mn 複合膜を焼成すると、0.3 V (vs. NHE) 付近からアノードックな光電流が観測され、伝導帯準位 0.3 V の n 型半導体性を示した。バルク半導体と比して表面の寄与が極めて大きくマンガンの酸化数は 2-4 価で変化しうることから、これらの価数変化による表面準位を反映していると考えられる。

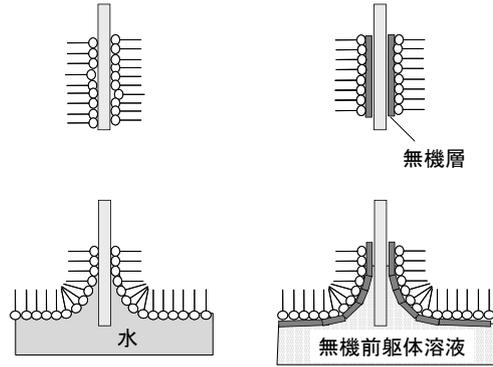


図 4.2 有機-無機ハイブリッド多層膜の製膜モデル

- (a) 有機膜 = 純水上に製膜
(b) 無機-有機複合膜 = 無機前駆体溶液上に製膜

表 1 有機-無機ハイブリッド LB 膜の例

有機イオン	無機イオン	→ 複合 LB 膜	焼成後の無機層(準位 vs NHE)
ステアリン酸(SA)	Mn ²⁺	SA-MnO _x	MnO _x (**E _{CB} = 0.5 V)
	Ni ²⁺	SA-NiO	NiO***
	Co ²⁺	SA-CoO _x	Co ₃ O ₄ ***
ジステアリルジメチルアンモニウム(DSA)	VO ₃ ⁻	DSA-VO _x	V ₂ O ₅ · nH ₂ O (*E _{CB} = 0 V)
	WO ₄ ²⁻	DSA-WO _x	WO _x (*E _{CB} = -0.4 V)
	MoO ₄ ²⁻	DSA-MoO _x	MoO _x (*E _{CB} = -0.5 V)
	Ti 錯体	DSA-TiO _x	TiO _x (**E _{CB} = -0.5 V)

*インピーダンス法、**光電流法で測定。***中間準位があり正確な値は未確定。

一方、陰イオン性のオキソイオンを前駆体とする場合には、陽イオン性の有機層としてアルキルアンモニウム(例えばジステアリルジメチルアンモニウム(DSA))を展開することにより、気液界面にバナジン酸アニオンを濃縮して脱水縮合を促進し、層状バナジン酸と DSA が複合化した LB 膜が得られた。この積層膜も規則的な積層構造が確認された。この方法は、タングステン、モリブデン、チタンのオキソ酸に対して有効であり、これらのオキソ酸を前駆体としてナノスケールで均質で平滑な複合膜を同じ手法で作製できることを見出した。このようなオキソ酸との複合膜は未焼成でも半導体性を持ち、インピーダンス法により伝導帯準位を求めた(表1の*印)。

同様の手法により、オキソニウムイオンの前駆体はルテニウム-アルキルトリスピリジル錯体 (Ru(bpy)₃²⁺) やアルコキシフタロシアニン (RO-Pc) とも均質で平滑な複合 LB 膜を生成した。Ru(bpy)₃²⁺は、青色光を照射するとオレンジ色のリン光が観測されるが、バナジン酸との複合化すると完全に消光された。ところが、タングステン酸やモリブデン酸との複合 LB 膜ではリン光が観測され、半導体層の伝導帯準位が色素の励起状態からの電子を受容して消光することを示した。そこで、ジヘキシルピオロゲン (DCV) を電子受容体として、Ru(bpy)₃²⁺-MoO_x-DCV の三元系複合 LB 膜を作製し、犠牲試薬(トリエタノールアミン (TEOA)) 積層方向の光電子移動を試みた。青色光でルテニウム錯体を選択的に照射するとピオロゲンラジカルカチオンの特異的な吸収が観測され、積層膜を介して電子移動できることが明らかとなった(図 4.3)。ところが、積層順序を逆転させて最外層に電子受容体を製膜すると (DCV -MoO_x-Ru(bpy)₃²⁺)、犠牲的還元剤にピオロゲン層が最も近接するにもかかわらず、還元電位が不足するのでピオロゲンを直接的に還元できない。これらの結果は、積層順序により電子移動の方向を制御できることを

示している。

同様に、長鎖アルコキシフタロシアンニン (ROPc) を増感剤として同様の積層膜を作製すると、670 nm の赤色光を用いてビオロゲン層への光電子移動することを見出した。

これらの積層体を二段階に積み重ねると光合成の Z-スキームのような多段励起光電子移動モデルとなることが期待される (図 4.4)。光合成では生体膜中を拡散する疎水性のキノン類が電子を伝達するが、本研究では半導体のバンド構造の利用を検討する。水の酸化触媒と二酸化炭素の還元触媒を結合させて人工的な Z-スキームの実現を目指して今後とも継続手的に検討する。

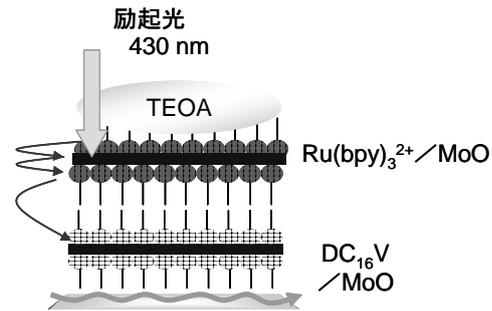


図 4.3 Ru(bpy)₃²⁺-MoO_x-DCV-三元系複合膜中の光電子移動によるビオロゲン還元体の生成

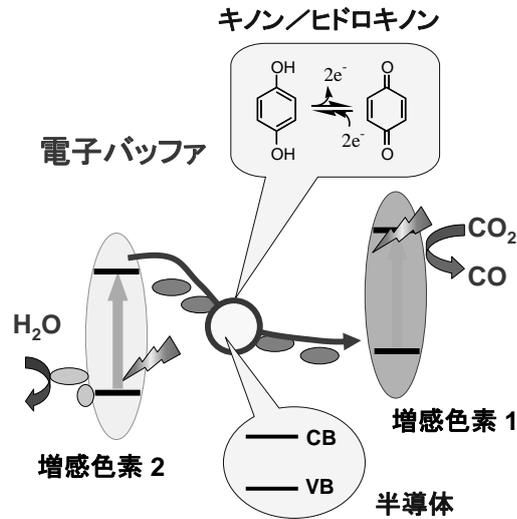


図 4.4 天然及び人工光合成システムの電子伝達系

5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

5.1 当該分野の海外における国レベルでの研究プロジェクト動向:

光合成の基礎と応用に関するプロジェクトは数 100 億円規模の巨額を投じて行われている。これは、地球表面に降り注ぐ太陽光エネルギーが、世界エネルギー消費量の 1 万倍にも及び、植物の光合成を通じて還元型有機化合物

の形で固定される光エネルギーだけでも 10 倍に近い点を新たに見直し、光合成機構に習った形でクリーンかつ無尽蔵な太陽光エネルギーを利用する道を拓こうとする研究が、世界各地で活発化しているからである。持続可能社会の実現が世界規模の重要課題となっている状況で、人工光合成への関心が特に高まりを見せている。2005 年から 06 年にかけて、米国エネルギー省と欧州科学財団が、2050 年の時点を見据えて、光合成を手本とする太陽光エネルギー利用技術開発に向けた基本計画の策定を行い、米国では、巨費を投じて基礎研究に本格的に着手している。我が国でも総合科学技術会議「2008 年の科学技術政策の重要課題」として「人工光合成」があげられている。米国の Hub 構想による Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) の設置と超大型予算の執行 (約 125 億円) や韓国での Center 設置、ドイツの大型予算開始等、ソーラー燃料研究への各国の支援体制が一挙に拡充してきている

5.2 光合成の学理に関連する領域:

最近の注目すべき研究動向としては、光合成反応中心、光捕集系などの詳細な X 線構造解析により光エネルギー移動、電荷分離、電子伝達を担うクロロフィルなどの分子群の微細構造の一部が次々と明らかになりつつあると共に、フェムト秒スケールからのエネルギー移動、電子移動速度の精密測定などが可能になりつつあり、光合成機能が如何

に精妙に空間的・時間的制御されているかの理解が急速に進みつつある。神谷, 沈らは、光化学系 II の水からの酸素発生中心 CaMn_4 クラスターの原子配置 (2004 Barber 他) をこれまでにない 1.9\AA の空間分解能で本年, X 線構造解析することに成功しており, 世界中から注目されている。水の 4 電子酸化による酸素発生は, 下記に述べる金属錯体による人工光合成研究において最も困難とされている未解決の課題であり, 神谷らの報告は大きい波及効果を与えるものと考えられる。

5.3 半導体光触媒による人工光合成に関連する研究動向：

約 40 年前に画期的な発見が日本人によってなされた。水中, 二酸化チタンに紫外光を照射すると酸素が発生し, 対極との結線により電流が流れると共に白金電極から水素が発生したのである。本多, 藤嶋によって発見されたこの現象は, 水の光分解としてホンダーフジシマ効果と呼ばれている。光エネルギーにより水から水素を生成する人工光合成として脚光を浴び, この発見を契機に半導体光触媒の新領域が誕生した。半導体電極のみならず半導体微粒子を水中懸濁させて照射しても光触媒効果を発揮することや (米山), 二酸化チタン表面での殺菌効果, 超親水効果 (藤嶋, 橋本, 渡部), 二酸化チタン微粒子/色素系への可視光照射による色素増感太陽電池 (1990 年代初頭 Grätzel) などが次々と発見され学術のみならず応用・実用面にまで目覚ましい波及効果が得られている。光による水素の生成など人工光合成の視点からは, 当初は二酸化チタンにのみ焦点が絞られたことや紫外光の利用に限られることなどからその展開は疑問視された時期もあったが, 堂免等は新展開へのブレークスルーとなる層状ニオブ酸での光による水の光分解, 水素と酸素の同時発生を見出し, 光触媒ライブラリーとも呼ぶべき多種類の半導体光触媒が発見されている。さらには, 困難とされていた半導体への可視光感受性の付与 (森川) を契機に堂免, 工藤, 安保等による酸化物, 窒化物半導体を用いた可視光による高効率水分解, 水素発生への精力的な研究展開がなされており, この分野は我が国が世界を先導しており独壇場ともいえる研究実績を有している。今後は, 一層の長波長感受性, 高効率水素発生, 二酸化炭素還元の高効率化, 水素と酸素の分離発生などへの研究展開が期待される。

5.4 有機系, 錯体系人工光合成に関連する動向：

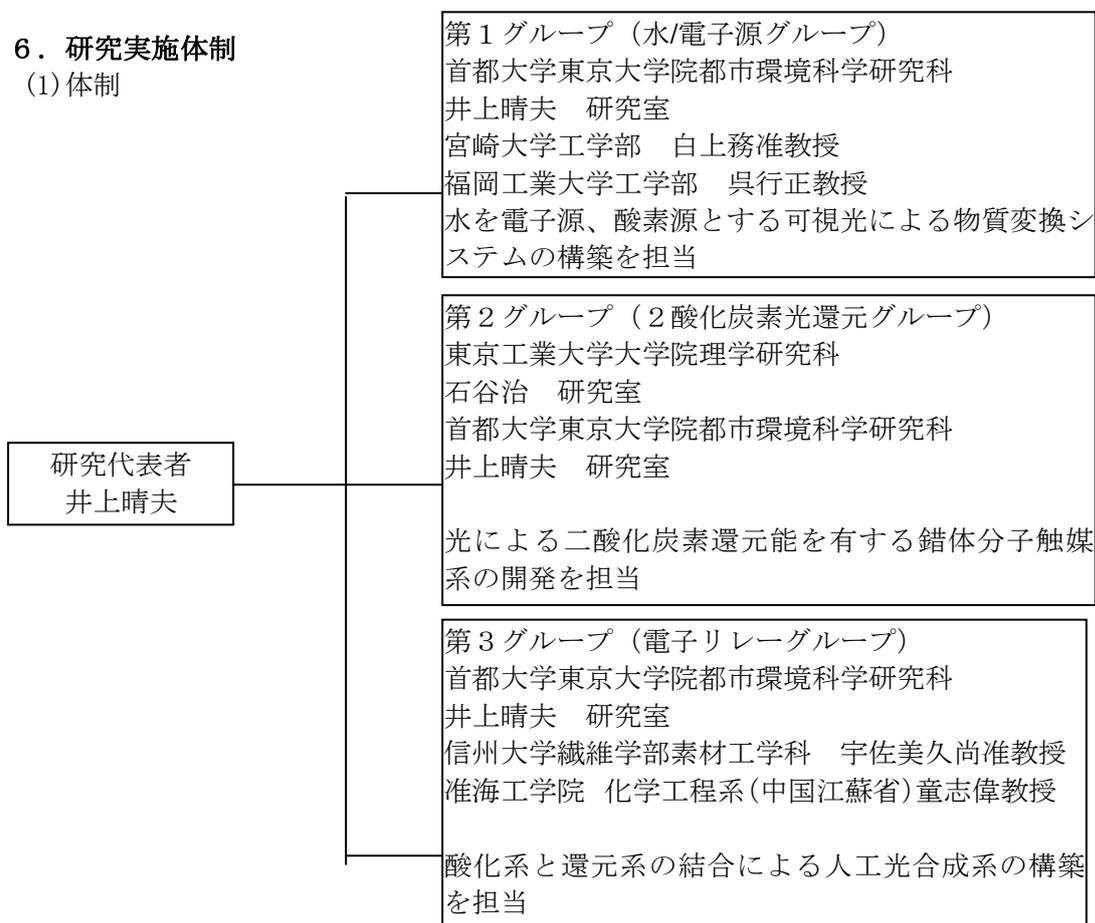
人工光合成の中で最も重要でブレークスルーが必要なプロセスの一つは水の酸化による酸素の発生である。Meyer (1982) 等によるルテニウム 2 量体錯体の 4 電子化学酸化による酸素の発生の報告以来, 光化学プロセスによる水の酸化への展開が期待されたが困難な状況が続いた。しかし, この数年の間に, Sun, Meyer, Nocera, Hill, 八木, 正岡, 定金等により光化学プロセスによる酸素発生に関する報告が次々となされており新たな展開が期待される一方で, 高効率化には依然として大きいブレークスルーが必要とも考えられている。このような状況で井上等は, 太陽光の光子束密度の解析から水の 4 電子酸化は極めて困難であることを予見し, 新たに金属ポルフィリン錯体により 1 光子で水の 2 電子酸化が誘起されることを見出した。1 光子の関与での水の酸化は, 水分子の活性化という学術的意義に加えて, 光子束密度の制限とは無縁であることから, 水を電子源とする人工光合成系構築実現への新たなブレークスルーとなり得る。人工光合成の中でもう一つの重要な過程は還元側における水素発生, 二酸化炭素還元である。特に二酸化炭素の光還元は, 1980 年代にルテニウム錯体について Lehn 等, ルテニウム錯体について田中, 石田等による先駆的な CO_2 還元の報告以来, Fujita, Gibson, Kutal, Franck 等を始め多くの研究者が切磋琢磨してきたが, 石谷等は常に世界最高の量子収率記録を書き換えており, 最近では 5.9% (2008) の高効率を達成するに至っている。人工光合成の中で, さらに重要な過程は効率の良い光捕集系の構築である。民秋等は光合成のクロロフィル集団と極めて類似した光吸収特性を有する人工的光捕集系の構築に成功しており多方面から注目されている。

以上述べたように, 1) 光合成の学理, 2) 生体・有機系の人工光合成, 3) 錯体系の人工光合成, 4) 半導体系の人工光合成の各分野において, 我が国は世界を先導し

てきた実績を有している。特に、金属錯体を用いた人工光合成研究では、当初、注目された水の4電子酸化による酸素発生を光化学過程と連結することが極めて困難であることが明らかになりつつある。その原因は本研究で明らかにしているように、太陽光の低い光子束密度にあるが、その制限から無縁の新しい水の活性化、酸化過程として1光子による2電子酸化を世界で初めて本研究で見出した。この発見により、初めて単なる電子移動モデルではない、「水から電子をくみ上げて二酸化炭素を還元する真の人工光合成系の構築」が視野に入ってきた。

6. 研究実施体制

(1) 体制



(2) メンバー表

① 第1グループ（水/電子源グループ）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
井上 晴夫	首都大学東京 研究戦略センター	教授	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	H17.11～H23.3
立花 宏	首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 材料化学専攻	准教授	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	H17.11～H23.3

高木 慎介	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	准教授	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	H17.11~H23.3
嶋田 哲也	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	助教	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	H17.11~H23.3
白上 努	宮崎大学 工学 部	准教授	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	H17.11~H23.3
保田 昌秀	宮崎大学 工学 部	教授	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	H17.11~H23.3
松本 仁	宮崎大学 工学 部	助教	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	H17.11~H23.3
津波 伸一 郎	宮崎大学 工学 部	D	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	H19.4~H23.3
柴 剛宗	宮崎大学 工学 部	M	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	H19.4~20.3
森 聡一郎	宮崎大学 工学 部	M	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	H19.4~H23.3
藤原 弘崇	宮崎大学 工学 部	M	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	H19.4~H23.3
山崎 陽介	宮崎大学 工学 部	M	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	H19.4~H21.3
森 貴裕	宮崎大学 工学 部	M	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	H20.4~H23.3
大村 美奈 子	宮崎大学 工学 部	M	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	H20.4~H23.3
大淵 円	宮崎大学 工学 部	M	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	H20.4~H23.3
呉 正行	福井大学 工学 部 (H22.4より福 岡工業大学工学 部)	教授	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	H17.11~H23.3

関 凌月	福井大学 工学部	D	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	H19.4~H23.3
戴 琮	福井大学 工学部	D	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	H19.4~H23.3
加藤 智久	福井大学 工学部	M	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	H19.4~H20.3
浅井 真哉	福井大学 工学部	M	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	H19.4~H20.3
鳥山 啓介	福井大学 工学部	M	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	H19.4~H21.3
中岡 俊景	福井大学 工学部	M	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	H19.4~H23.3
和泉 享	福井大学 工学部	M	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	H20.4~H23.3
Donald A. Tryk	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	SORST 研究員	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	H17.11~H20.3
浜谷 悟司	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	SORST 研究員	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	H17.11~H19.1
鍋谷 悠	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	SORST 研究員	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	H19.4~H23.3
島田 豊	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	D	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	H17.11~H19.3
新居 正光	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H17.11~H19.3
大石 圭	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H17.11~H19.3

青木 勝志	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H18.4~H20.3
渡辺 創	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H18.4~H20.3
菊地 庄吾	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H18.4~H20.3
小野寺 真 吾	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H18.4~H20.3
林 香里	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H19.4~H21.3
清岡 隆一	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H19.4~H21.3
荒武 義人	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H19.4~H21.3
江川 剛	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H19.4~H21.3
大久保 智 雄	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H19.4~H21.3
三宅麻子	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4~H.22.3
山崎竜史	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4~H.22.3
山本大亮	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4~H23.3

石田 洋平	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4～H23.3
今野 沙紀	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4～H23.3
余語 優子	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4～H23.3
五味 祐樹	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H21.4～H23.3

② 第2グループ（二酸化炭素還元グループ）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
石谷 治	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	教授	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	H17.11～H23.3
森本 樹	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	助教	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	H20.1～H23.3
山本 洋平	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	研究員	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	H17.11～H23.3
上村 直弥	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	D	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	H18.4～H23.3
松原 康郎	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	D	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	H19.4～H23.3
西浦 千晶	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	M	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	H18.4～H20.3
伊藤 めぐみ	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	M	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	H19.4～20.3
金子 靖明	東京工業大学 大学院理工学研 究科 化学専攻	M	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	H19.4～H20.3
澤 脩平	東京工業大学 大学院理工学研	M	光による二酸化炭素還元能 を有する錯体分子触媒系の	H18.4～H20.3

	究科 化学専攻		開発	
関 広貴	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H18.4~H20.3
渡辺 克宏	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H19.4~H20.3
船田 裕佑	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H19.4~H21.3
内藤 小容子	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H19.4~H.23.3
佐藤 俊介	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	D	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	H17.11~H19.3
石附 直弥	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H18.4~H20.3
福嶋 理恵	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H20.4~H21.3
平野 和希	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H20.4~H23.3
玉置 悠祐	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H20.4~H23.3
伊藤 めぐみ	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	SORST 研究補助員	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	H20.4~H20.9
古賀吉太郎	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	M	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	H21.4~H22.3
松原康郎	東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻	SORST 研究補助員	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	H21.4~H21.9
井上 晴夫	首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 材料化学専攻	教授	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	H17.11~H23.3
増井 大	首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 材料化学専攻	助教	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	H19.4~H23.3
清沢 邦臣	首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 材料化学専攻	D	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	H17.11~H23.3

高 榕輝	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4～H23.3
砂川玄	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H20.4～H23.3
栗本 和典	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	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	H21.4～H23.3

③ 第3グループ（電子リレーグループ）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
宇佐美 久 尚	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	准教授	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H17.11～H23.3
得丸 光夫	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H19.4～H20.3
鶴澤 由起 子	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H19.4～H23.3
大野達也	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H19.4～H23.3
住田 英之	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H19.4～H23.3
黒木 育朋	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H20.4～H23.3
小島健太郎	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H20.4～H23.3
北村孝広	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H20.4～H23.3
黒田 真	信州大学 繊維 学部素材工学科 専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H20.4～H23.3
童 志偉	淮海工学院 化 学工程系(中国 江蘇省)	教授	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H17.11～H22.3

井上 晴夫	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	教授	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H17.11～H23.3
立川 泰之	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H17.11～H19.3
金城 賢治	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H17.11～H19.3
荻野 陽	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H18.4～H19.3
中村 由香	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H19.4～H21.3
宮島 想生	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H20.4～H23.3
早坂 結科	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H21.4～H23.3
伊香 龍太	首都大学東京 大学院都市環境 科学研究科 材 料化学専攻	M	酸化系と還元系の結合によ る人工光合成系の構築	H21.4～H23.3

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H17 10月22日	第1回シンポジウム	首都大学東 京	30 人	SORST開始シンポジウムと して研究チーム主要メン バーで開催。
H18 4月8日	第2回シンポジウム	首都大学東 京	40人	招聘研究員Prof. Russel Schmehl および訪問研究者 Prof. David G. Whitten を 中心に研究討論した。
H19 9月4日	サイトヴィジット	首都大学東 京	12人	研究統括によるサイトヴィジ ット

H20 3月16日	第5回チームシンポジウム	秋葉原ダイビル	50人	SORSTシンポジウムとして徳丸、朴、高木各チームアドバイザーの出席の下に研究チームメンバーで開催。
H21 3月19日	第6回チームシンポジウム	秋葉原ダイビル	50人	SORSTシンポジウムとして徳丸、高木各チームアドバイザーの出席の下に研究チームメンバーで開催。
H22 8月7日	チーム終了シンポジウム	首都大学東京	60人	SORSTチーム終了シンポジウムとして徳丸、高木各チームアドバイザーの出席の下に研究チームメンバーで開催。韓国 Korea Univ. Prof. Sang Ook Kang 教授の特別講演。

(2) 招聘した研究者等

氏名（所属、役職）	招聘の目的	滞在先	滞在期間
童志偉(准海工学院 化学工程系 教授)	SORST 研究、第3グループの研究項目についての共同研究の実施	首都大学東京	H19 8.1～8.31

8. 発展研究による主な研究成果

(1) 論文発表

①原著論文 (国内 (和文) 誌 4 件 国際 (欧文) 誌 83 件)

- 1) 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, *Chemistry Letters* **34**, 632-633 (2005). doi:10.1246/cl.2005.632
- 2) 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, *Chemistry Letters* **34**, 608-609 (2005). doi:10.1246/cl.2005.608
- 3) Artificial Photosynthesis via two-electron conversion: Photochemical oxygenation sensitized by ruthenium porphyrins with water as both electron and oxygen donor, H. Inoue, S. Funyu, Y. Shimada, S. Takagi, *Pure Appl. Chem.* 2005, **77**, 1019-1033. doi:10.1351/pac200577061019
- 4) Artificial Photosynthesis with Water as Electron Donor: Elucidation of Molecular Mechanism of the Activation of Water and Coupling with a Reduction of Carbon Dioxide, Haruo Inoue, *Energy and Resources*, **26**, 114-117 (2005).
- 5) Control of photochemical, photophysical, electrochemical, and photocatalytic properties of ruthenium(II) complexes using intramolecular weak interactions between ligands, Tsubaki, H.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Koike, K.; Takeda, H.; Ishitani, O., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15544-15555 (2005). doi: 10.1021/ja053814u
- 6) Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction: Ruthenium-Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes, Gholamkhash, B.; Mametsuka, H.; Koike, K.; Furue, M.; Ishitani, O., *Inorg. Chem.* **44**, 2326-2336 (2005). doi: 10.1021/ic048779r
- 7) Effect of intramolecular π - π and CH- π interactions between ligands on structure, electrochemical and spectroscopic properties of fac-[Re(bpy)(CO)₃(PR₃)₃]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine; PR₃ = trialkyl or triarylphosphines), Tsubaki, H.; Tohyama, S.; Koike, K.; Ishitani, O., *Dalton Transactions*, 385-395 (2005). doi: 10.1039/B407947G
- 8) Fabrication and characterization of ruthenium complex-vanadium oxide gel hybrid Langmuir-Blodgett films, H. Usami, T. Itakura, A. Nakasa, E. Suzuki, *J. Chem. Eng. Jpn.* **38**, 664-670 (2005).
- 9) Synthesis and spectroscopic analysis of tetraphenylporphyrinatoantimony(V) complexes linked to boron-dipyrromethane chromophore on axial ligand, T. Shiragami, K. Tanaka, Y. Andou, S. Tsunami, J. Matsumoto, H. Luo, Y. Araki, O. Ito, H. Inoue, M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170**, 287 (2005). doi:10.1016/j.jphotochem.2004.08.018
- 10) Antimony porphyrin complexes as visible-light driven photocatalyst, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **6**, 227 (2005). doi:10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.001
- 11) Effect of Axial Ligands on the Formation of a Layered Structure in Mono- and Di-cationic Charged Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) / Synthetic Clay Composites, T. Shiragami, K. Nabeshima, S. Nakashima, J. Matsumoto, S. Takagi, H. Inoue, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 2251 (2005). doi:10.1246/bcsj.78.2251
- 12) Confocal Laser Scanning Microscope Analysis of Antimony Porphyrin Chromophore Immobilized on Silica-Gel Beads, J. Matsumoto, T. Fuchikawa, Y. Komiya, Y. Fueda, T. Matsumoto, T. Shiragami, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **34**, 1484 (2005). doi:10.1246/cl.2005.1484
- 13) Noninvasive Diagnosis of a Single Cell with a Probe Beam, Xing-Zheng Wu, Satoshi Terada, *Biotechnology Progress* **21**, 1772-1774 (2005). doi: 10.1021/bp0502577
- 14) Whole Column Imaging Detection Techniques and Their Analytical Applications, Xing-Zheng Wu, Tiemin Huang, Zhen Liu, and Janusz Pawliszyn, *Trends in Analytical Chemistry* **24**, 369-382 (2005). doi:10.1016/j.trac.2005.02.004
- 15) Gamma Ray-induced Reduction and Removal of Heavy Metal Ions in Aqueous Solutions, Xing-Zheng Wu, Takayuki Takami, Kenichi Somekawa, Sigeru Nishio, *Radioisotopes* **54**, 179-184 (2005).

- 16) In-Capillary Concentration for CE of Proteins with a Coated Porous Joint, Xing-Zheng Wu, Rui Umeda, *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 848-852 (2005). doi: 10.1007/s00216-005-3136-1
- 17) Time-resolved Chemiluminescence of Luminol Induced by TiO₂ Photocatalytic Reaction, Xing-Zheng Wu, Keiko Akiyama, Lingyue Min, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1149-1153 (2005). doi:10.1246/bcsj.78.1149
- 18) Chemiluminescent Study of Active Oxygen Species Produced by TiO₂ Photocatalytic Reaction, Xing-Zheng Wu, L. Min, K. Akiyama, *Luminescence* **20**, 36-40 (2005). doi: 10.1002/bio.800
- 19) Isoelectric Focusing Sample Injection for Capillary Electrophoresis of Proteins, Xing-Zheng Wu, Luo-Hong Zhang, *Electrophoresis* **26**, 563-570 (2005). doi: 10.1002/elps.200410028
- 20) Porphyrin photochemistry in inorganic/organic hybrid materials: Clays, layered semiconductors, nanotubes, and mesoporous materials, Takagi, Shinsuke; Eguchi, Miharuru; Tryk, Donald A.; Inoue, Haruo, *J. Photochem. Photobiol., C: Photochemistry Reviews* **7**, 104-126 (2006). doi:10.1016/j.jphotochemrev.2006.04.002
- 21) Photochemical electron transfer reactions in clay-porphyrin complexes, Takagi, Shinsuke; Eguchi, Miharuru; Yui, Tatsuto; Inoue, Haruo, *Clay Science* **12**, 82-87 (2006).
- 22) Light-Harvesting Energy Transfer and Subsequent Electron Transfer of Cationic Porphyrin Complexes on Clay Surfaces, Takagi, Shinsuke; Eguchi, Miharuru; Tryk, Donald A.; Inoue, Haruo, *Langmuir* **22**, 1406-1408 (2006). doi: 10.1021/la052911y
- 23) The orientation control of dicationic porphyrins on clay surfaces by solvent polarity, Eguchi, Miharuru; Takagi, Shinsuke; Inoue, Haruo, *Chemistry Letters* **35**, 14-15 (2006). doi:10.1246/cl.2006.14
- 24) Photoresponsive Multilayer Spiral Nanotubes: Intercalation of Polyfluorinated Cationic Azobenzene Surfactant into Potassium Niobate, Tong, Zhiwei; Takagi, Shinsuke; Shimada, Tetsuya; Tachibana, Hiroshi; Inoue, Haruo, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 684-685 (2006). doi: 10.1021/ja0564564.
- 25) Photochemical electron transfer through the interface of hybrid films of titania nanosheets and mono-dispersed spherical mesoporous silica particles, Yui, Tatsuto; Kobayashi, Yuka; Yamada, Yuri; Tsuchino, Takako; Yano, Kazuhisa; Kajino, Tsutomu; Fukushima, Yoshiaki; Torimoto, Tsukasa; Inoue, Haruo; Takagi, Katsuhiko, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 4585-4590 (2006). doi: 10.1039/b609779k
- 26) Magnetic alignment of rhodamine B intercalated in synthetic mica, Kimura, Tsunehisa; Uemura, Taichi; Kimura, Takumasa; Takagi, Shinsuke; Inoue, Haruo, *Macromolecular Symposia* **242**, 120-125 (2006). doi: 10.1002/masy.200651018
- 27) Analysis and Isolation of Cationic Rhenium(I) and Ruthenium(II) Multinuclear Complexes using Size-Exclusion Chromatography, Takeda, H; Yamamoto, Y.; Nishiura, C.; Ishitani, O., *Anal. Sci.* **22**, 545-549 (2006). doi:10.2116/analsci.22.545
- 28) Non-aggregated Adsorption of Cationic Metalloporphyrin Dyes onto Nano-clay Sheets Films, T. Shiragami, Y. Mori, J. Matsumoto, S. Takagi, H. Inoue, M. Yasuda, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* **285**, 284 (2006). doi:10.1016/j.colsurfa.2005.11.102
- 29) Intramolecular Electron Transfer from Axial Ligand to S₂-Excited Sb-Tetrapheyporphyrin, M. Fujitsuka, D. Chol, T. Shiragami, M. Yasuda, T. Majima, *J. Phys Chem., B.* **110**, 9368 (2006). doi: 10.1021/jp062023r
- 30) Bactericidal Effect of Silica Gel-Supported Porphyrinatophosphorus(V) Catalysts on *Escherichia coli* under Visible-Light Irradiation, Y. Fueda, H. Suzuki, Y. Komiya, Y. Asakura, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Yokoi, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1420 (2006). doi:10.1246/bcsj.79.1420
- 31) Isoelectric Focusing Sample Injection for Capillary Zone Electrophoresis in a Fused Silica Capillary, Luo-Zhong Zhang, Cheng-Jie Zhang, Xing-Zheng Wu, *Anal. Sci.*, **22**, 1039-1041 (2006). doi:10.2116/analsci.22.1039
- 32) Electrode properties of dye-sensitized solar cell using ruthenium complex/titania nano crystal, H.Horikawa, T.Ogihara, N.Ogata, M.Asahara, Xing-Zheng.Wu, *Electroceramics in Japan* **9**, 231-234 (2006). doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.320.231
- 33) In-capillary Solid Phase Extraction-Capillary Electrophoresis for the Determination of chlorophenols in Water, Luo-Hong Zhang, Cheng-Jie Zhang, Xueming Chen, Yu-Qi Feng, Xing-Zheng Wu, *Electrophoresis* **27**, 3224-3232 (2006). doi:10.1002/elps.200500700

- 34) Energy transfer reaction of cationic porphyrin complexes on the clay surface: effect of sample preparation method., Takagi, Shinsuke; Eguchi, Miharuru; Shimada, Tetsuya; Hamatani, Satoshi; Inoue, Haruo., *Research on Chemical Intermediates* **33**, 177-189 (2007). doi:10.1163/156856707779160889
- 35) Microscopic structures of adsorbed cationic porphyrins on clay surfaces: molecular alignment in artificial light-harvesting systems, Eguchi, Miharuru; Tachibana, Hiroshi; Takagi, Shinsuke; Inoue, Haruo, *Research on Chemical Intermediates* **33**, 191-200 (2007). doi: 10.1163/156856707779160753
- 36) Dichroic measurements on dicationic and tetracationic porphyrins on clay surfaces with visible-light-attenuated total reflectance., Eguchi, Miharuru; Tachibana, Hiroshi; Takagi, Shinsuke; Tryk, Donald A.; Inoue, Haruo., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **80**, 1350-1356 (2007). doi:10.1246/bcsj.80.1350
- 37) Boron-Doped Diamond Electrodes: The Role of Surface Termination in the Oxidation of Dopamine and Ascorbic Acid, Tryk, D. A.; Tachibana, H.; Inoue, H.; Fujishima, A., *Diamond and Related Materials*, **16**, 881-887 (2007). doi:10.1016/j.diamond.2007.02.002
- 38) Preparation and characterization of highly purified montmorillonite, K. Suzuki, S. Takagi, T. Sato, T. Yoneda, *Nendo Kagaku* **46**, 147-155 (2007).
- 39) Photochemical Synthesis of mer-[Re(bpy)(CO)₃Cl], Sato, S.; Morimoto, T.; Ishitani, O., *Inorg. Chem.* **46**, 9051-9053 (2007). doi:10.1021/ic701458h
- 40) Photocatalytic reduction of carbon dioxide using cis,trans-[Re(dmbpy)(CO)₂(PR₃)(PR'₃)]⁺ (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine), Tsubaki, H.; Sugawara, A.; Takeda, H.; Gholamkhash, B.; Koike, K.; Ishitani, O., *Research of Chemical Intermediates* **33**, 37-48 (2007). doi:10.1163/156856707779160771
- 41) Highly efficient supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using visible light, Sato, S.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O., *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 454-461 (2007). doi: 10.1039/B613419J
- 42) Fabrication of dialkyldimethylammonium/vanadium oxide gel hybrid Langmuir-Blodgett membranes, H. Usami, Y. Iijima, Y. Moriizumi, H. Fujimatsu, E. Suzuki, H. Inoue, *Res. Chem. Intermed.* **33**, 101-110 (2007). doi: 10.1163/156856707779160825
- 43) Electron Transfer from Axial Ligand to S₁- and S₂-Excited Phosphorus Tetraphenylporphyrin, M. Fujituka, D. W. Cho, S. Tojo, A. Inoue, T. Shiragami, M. Yasuda, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10574-10579 (2007). doi: 10.1021/jp076303y
- 44) Effects of Axial Ligands on Intercalation of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, H. Inoue, *Res. Chem. Intermed.* **33**, 169-175 (2007). doi: 10.1163/156856707779160843
- 45) A Simple Transmitted Interference Method for Nano-volume Detection, Cong Dai and Xing-Zheng Wu, *Chem. Lett.* **36**, 1334-1335 (2007). doi: 10.1246/cl.2007.1334
- 46) Hazard Identification on a Single Cell Level Using a Laser Beam, Xing-Zheng Wu, Tomohisa Kato, Yumiko Tsuji, Satoshi Terada, *Anal. Chem. Insights* **2**, 119-124 (2007).
- 47) On-capillary Chemiluminescence Detection for Capillary Electrophoresis with a Single Capillary, Cheng-Jie ZHANG and Xing-Zheng WU, *Anal. Sci.* **23**, 743-746 (2007). doi:10.2116/analsci.23.743
- 48) Capillary Electrophoresis with In-capillary Solid Phase Extraction Sample Clean-up, Luo-Hong Zhang, Xing-Zheng Wu, *Anal. Chem.* **79**, 2562-2579 (2007). doi: 10.1021/ac062159l
- 49) Optical Beam Deflection Approach for Studying Ion-exchange Reactions Occurring at a Single Ion-exchange Resin Particle, Xing-Zheng Wu, Yumiko Tsuji, Norio Teramae, *Reactive and Functional Polymers* **67**, 113-119 (2007). doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.10.002
- 50) Time-resolved Chemiluminescent Study of the TiO₂ Photocatalytic Reaction and Its Induced Active Oxygen Species, Lingyue Min, Xing-Zheng Wu, Tetsuya Shimada, Haruo Inoue, *Luminescence* **22**, 105-112 (2007).doi: 10.1002/bio.933
- 51) Preparation and photochemical behavior of polyfluorinated cationic azobenzene-titanoniobate intercalation compounds, Tong, Z.; Sasamoto, S.; Shimada, T.; Takagi, S.; Tachibana, H.; Zhang, X.; Tryk, D. A.; Inoue, H., *Journal of Materials Chemistry* **18**, 4641-4645 (2008). doi: 10.1039/B805879B
- 52) Synthesis and characterization of a polyaniline/HTiNbO₅ lamellar hybrid nanocomposite, Ma, J.; Zhang, X.; Yan, C.; Tong, Z.; Inoue, H., *Journal of Materials Scienc* **43**, 5534-5539 (2008). doi: 10.1007/s10853-008-2837-1

- 53) Systematic Synthesis, Isolation, and Photophysical Properties of Linear-Shaped Re(I) Oligomers and Polymers with 2–20 Units, Yamamoto, Y.; Sawa, S.; Funada, Y.; Morimoto, T.; Falkenstrom, M.; Miyasaka, H.; Shishido, S.; Ozeki, T.; Koike, K.; Ishitani, O., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14659-14674 (2008). doi: 10.1021/ja8044579
- 54) Development of An Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies, Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2023-2031 (2008). doi: 10.1021/ja077752e
- 55) Optical properties of silica frustule with special reference to blue light, S. Yamanaka, R. Yano, H. Usami, N. Hayashida, M. Ohguchi, H. Takeda, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **103**, 074701-074705 (2008). doi:10.1063/1.2903342
- 56) Effects of Axial Ligand of Spectroscopic and Electrochemical Properties of Amino(methoxy)antimony(V) Tetraphenylporphyrin Complexes, S. Tsunami, K. Tanaka, J. Matsumoto, T. Shiragami, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 583 (2008). doi:10.1246/bcsj.81.583
- 57) Water-soluble Porphyrin Easily Derived from Tetraphenylporphyrin: Alkyoxo(methoxy)porphyrinatoantimony Bromide, J. Matsumoto, T. Shiragami, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **37**, 886 (2008). doi: 10.1246/cl.2008.886
- 58) Preparation and Characterization of Porphyrin Chromophores Immobilized on Micro Silica gel Beads, J. Matsumoto, T. Matsumoto, Y. Senda, T. Shiragami, M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **197**, 101 (2008). doi:10.1016/j.jphotochem.2007.12.010
- 59) Dye-sensitized solar cell fabrication with hydrothermal synthesized TiO₂ and evaluation of the power generation efficiency, T. Nakamura, H. Horikawa, M. Asahara, X.-Z. Wu, T. Ogihara, *Electroceramics in Japan* **11**, 293-296 (2008). doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.388.293
- 60) Photoamination of 1-hydroxyanthraquinone in a water-acetonitrile mixed solvent, Masahiro Tajima, Katsumi Katoh, Katsuji Matsunaga, Haruo Inoue, *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, 313-320 (2008). doi: 10.1002/poc.1476
- 61) ポリエステル繊維の難燃加工処理廃水中の難燃剤ヘキサブロモシクロドデカンの γ 線照射分解, 呉行正、鳥山啓介、針井知明、加藤由雄、谷口哲雄, *Radioisotopes* **57**, 571-577 (2008). doi:10.3769/radioisotopes/57.571
- 62) キャピラリー電気泳動分析の新規キャピラリー内濃縮法の開発, 呉行正, *分析化学* **57**, 77-90 (2008).
- 63) Electron Transfer from the Porphyrin S₂ State in a Zinc Porphyrin-Rhenium Bipyridyl Dyad having Carbon Dioxide Reduction Activity, Kiyosawa, K.; Shiraishi, N.; Shimada, T.; Masui, D.; Tachibana, H.; Takagi, S.; Ishitani, O.; Tryk, D. A.; Inoue, H., *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 11667–11673 (2009). doi: 10.1021/jp901548y
- 64) Synthesis of Highly Monodispersed Mesoporous Tin Oxide Spheres, Tatsuda, N.; Nakamura, T.; Yamamoto, D.; Yamazaki, T.; Shimada, T.; Inoue, H.; Yano, K., *Chem. Mater.* **21**, 5252–5257 (2009). doi: 10.1021/cm902247k
- 65) Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO₂ reduction, III: effects of length of alkyl chain connecting photosensitizer to catalyst, Koike, K.; Naito, S.; Sato, S.; Tamaki, Y.; Ishitani, O., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **207**, 109-114 (2009). doi:10.1016/j.jphotochem.2008.12.014
- 66) Structures and physiological functions of silica bodies in the epidermis of rice plants, Shigeru Yamanaka, Hiroyuki Takeda, Satoshi Komatsubara, Fuyu Ito, Hisanao Usami, Eiji Togawa, Katsumi Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123701-3 (2009). doi: 10.1063/1.3232204
- 67) Visible light-assisted sterilization activity of water-soluble antimonyporphyrin toward *Saccharomyces cerevisiae*, M. Yasuda, T. Nakahara, T. Matsumoto, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Yokoi, T. Hirano, K. Hirakawa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **205**, 210 (2009). doi:10.1016/j.jphotochem.2009.05.007
- 68) Water-solubilization of alkyoxo(methoxy)porphyrinatoantimony bromides, J. Matsumoto, S. Tanimura, T. Shiragami, M. Yasuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9766 (2009). doi:10.1016/j.jphotochem.2011.01.002
- 69) Optical Sensing of Materials Movements Occurring at a Plant Surface with a Probe Beam, Xing-Zheng Wu, Nakaoka Toshiaki, Tomomi Inoue, Haruo Inoue, *Sensors & Actuators: A. Physical.* **155**, 241-245 (2009). doi:10.1016/j.sna.2009.09.004
- 70) Comparison of Chemiluminescence from Luminol Solution and Luminol TiO₂ Suspension after Illumination of a 355 nm Pulse Laser, Lingyue Min, Xueming Chen, and Xing-Zheng Wu, *Luminescence*, **25**, 355-359(2010). doi: 10.1002/bio.1153

- 71) Chemiluminescence from Luminol Solution after Illumination of a 355 nm-Pulse Laser, Lingyue Min, Xing-Zheng Wu, *Luminescence* **24**, 400-408 (2009). doi: 10.1002/bio.1126
- 72) Study of Protein-Protein Binding Reaction by Whole Column Fluorescence Imaged Capillary Isoelectric Focusing, Xing-Zheng Wu, Shinya Asai, Yoshie Yamaguchi, *Electrophoresis* **30**, 1552-1557 (2009). doi: 10.1002/elps.200800506
- 73) Antimony and cerium co-doped tin oxide electrodes for pollutant degradation, Xueming Chen, Peidong Yao, DahuiWang, Xing-ZhengWu, *Chemical Engineering Journal* **147**, 412-415 (2009). doi:10.1016/j.ccej.2008.10.025
- 74) Photo-Induced Electron Migrations in the Nano-Cavities of Mesoporous Silica Sensitized by a Cationic Porphyrin Dye, T. Hirano, T. Yui, K. Okazaki, T. Kajino, Y. Fukushima, H. Inoue, T. Torimoto, K. Takagi, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 495-500 (2009). doi: 10.1166/jnn.2009.J007
- 75) Photocatalytic Electron Flow Through the Interface of Titania Nanosheets and Mesoporous Silica Hybrid Films, T. Yui, T. Hirano, K. Okazaki, H. Inoue, T. Torimoto, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **207**, 135-143 (2009). doi:10.1016/j.jphotochem.2008.12.018
- 76) Characterization of photoelectrochemical active intercalation compound of K4Nb6O17 with methylviologen, Zhang, X., Li, S., Liu, C., Feng, D., Zhang, T., Tong, Z., Inoue, H., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, **117**, 326 – 330. doi:10.1016/j.micromeso.2008.07.013
- 77) 有機・無機複合 LB 膜の作製と光・電気化学材料特性, 宇佐美久尚, *材料の科学と工学* **46**, 19-24 (2009).
- 78) マイクロチップ電気泳動分析用の凸型鑄型ガラス基板の簡易作製, 呉行正, 後藤聡志, 内山一美, *分析化学* **58**, 909-913 (2009).
- 79) Synthesis and Electrochemical Behavior of Polyaniline/H₂Ti₄O₉ Lamellar Nanocomposite. Chao Liu, Xiaobo Zhang, Sheng Wang, Lin Liu, Lucun Guo, Zhiwei Tong, Haruo Inoue. *Chem Lett*, **2010**, **39**, 122-123. doi:10.1246/cl.2010.122
- 80) Unique Solvatochromism of a Membrane Composed of a Cationic Porphyrin-Clay Complex, Shinsuke Takagi, Tetsuya Shimada, Dai Masui, Hiroshi Tachibana, Yohei Ishida, Donald A. Tryk, Haruo Inoue, *Langmuir* **26**, 4639-4641 (2010). doi: 10.1021/la1007928
- 81) Key reaction intermediates of the photochemical oxygenation of alkene sensitized by Ru(II)-porphyrin with water by visible light, Shigeaki Funyu, Miki Kinai, Dai Masui, Shinsuke Takagi, Tetsuya Shimada, Hiroshi Tachibana, Haruo Inoue, *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 931-936 (2010). doi: 10.1039/C0PP00052C
- 82) Effects of Porphyrin Structure on the Complex Formation Behavior with Clay, Shinsuke Takagi, Saki Konno, Yoshito Aratake, Dai Masui, Tetsuya Shimada, Hiroshi Tachibana, and Haruo Inoue, *Microporous & Mesoporous Materials*, **141**, 38-42 (2011). doi:10.1016/j.micromeso.2009.11.011
- 83) Development of efficient photocatalytic systems for CO₂ reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies, Takeda, H.; Ishitani, O., *Coord. Chem. Rev.* **254**, 346-354 (2010). doi:10.1016/j.ccr.2009.09.030
- 84) Amino(porphyrinato)antimony(V) Complexes as a Fluorescence for Selective and Sensitive Detection of Trivalent Metal Cations, S. Tsunami, H. Fujiwara, J. Matsumoto, T. Shiragami, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 49 (2010). doi:10.1246/bcsj.20090206
- 85) Di(hydroxo)porphyrin Ge(IV) complex / silica gel composites as visible light-assisted radical generator, T. Shiragami, R. Shiraki, R. Makise, J. Matsumoto, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **39**, 874 (2010). doi:10.1246/cl.2010.874
- 86) The bottle-neck of water oxidation in artificial photosynthesis: How can we get through it? Another route of two-electron conversion process, Haruo Inoue, Tetsuya Shimada, Youki Kou, Yu Nabetani, Dai Masui, Shinsuke Takagi, and Hiroshi Tachiban, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 173-179(2011). doi: 10.1002/cssc.201000385.
- 87) Water-soluble phosphorousporphyrins with high activity for visible light-assisted inactivation of *Saccharomyces cerevisiae*, Jin Matsumoto, Tomohiko Shinbara, Shin-ichiro Tanimura, Tomoko, Matsumoto, Tsutomu Shiragami, Haruhiko Yokoi, Yoshio Nosaka, Shigetoshi Okazaki, Kazutaka Hirakawa, Masahide Yasuda a, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **218**, 178-184(2011). doi:10.1016/j.jphotochem.2011.01.002

②その他の著作物（総説、書籍など）

- 1) 層状化合物-ポルフィリン複合体のナノ構造と光機能性, 高木慎介・井上晴夫, 化学工業 **56**, 17-23 (2005).
- 2) 層状化合物-ポルフィリン複合体における分子配列と分子配向制御—思いどおりに分子を並べたい, 高木慎介, 化学と工業 **58**, 121-124 (2005).
- 3) 分子軌道(Molecular Orbital), 高木慎介, 光応用技術・材料事典(産業技術サービスセンター), 1.1.3(2006).
- 4) 金属錯体のナノ空間制御による外場応答, 井上晴夫・高木慎介, 日本化学会 第二次先端ウォッチング 報告書 NO.3「次世代型環境応答性金属錯体」, (2007).
- 5) アンチモンポルフィリン錯体の光触媒機能, 白上努・保田昌秀・松本仁, 光化学 **38**, 9-14 (2007).
- 6) 化学反応場としてのナノ層状環境, 井上晴夫・高木慎介, 粘土科学 **47**, 16-18 (2008).
- 7) 粘土の応用の新展開 機能性色素粘土複合体, 井上晴夫・高木慎介, セラミックス **43**, 21-26 (2008).
- 8) 人工光合成を目指して: 太陽光を用いて水から電子を汲み上げる, 井上晴夫, 現代化学, 2009, 32-37
- 9) ポルフィリン色素—粘土鉱物の特異な複合体形成挙動, 高木慎介・井上晴夫, 材料の科学と工学 **46**, 13-18 (2009).
- 10) 無機ナノシート—色素複合体の興味深い光化学挙動, 高木慎介・井上晴夫, 光化学 **40**, 105-109 (2009).
- 11) ナノ層状環境の蛋白質と類似した機能性, 高木慎介・井上晴夫, 化学工業 **60**, 65-70 (2009).
- 12) 金属ポルフィリン錯体の光触媒機能と応用展開, 白上努・保田昌秀, 光機能性高分子材料の新たな潮流(シーエムシー出版), 第2章(2008).

(2) 口頭発表

- ①招待講演 (国内 23 件, 国際 31 件)

・ **国際学会**

- 1) Chemical Reactions Coupled with Selective Energy Flow through Anisotropic Molecular interaction in the Excited States, Haruo Inoue, XXII International Conference on Photochemistry, Cairns (Australia), July, 2005.
- 2) Anisotropic Energy Flow through Intermolecular Hydrogen Bonding in the Excited State, Haruo Inoue, 4th Asian Photochemistry Conference, Taipei, 2005
- 3) Clay minerals as fascinating host materials for constructing nano- structure controlled systems (Invited Lecture), TAKAGI, Shinsuke, International Symposium on Physics and Chemistry of Smectites, Tokyo (Japan), August, 2005.
- 4) Photoresponsible Nano-layered Materials and Multilayers Spiral nanotubes: Interaction of Azobenzene-containing Polyfluorinated Surfactant, Haruo Inoue, The 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan (Korea), October, 2005.
- 5) Molecular Mechanism of the Photochemical Oxygenation sensitized by Ru-porphyrins with Water as both Electron and Oxygen Atom donor, Haruo Inoue, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu (USA), December, 2005.
- 6) Photoresponsive Multilayer Spiral Nanotubes: Intercalation of a Polyfluorinated Cationic Azobenzene Surfactant into Potassium Niobate, Haruo Inoue, The 12th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, Suzhou (China), December, 2005.
- 7) Towards Active Nanostructural Control of Porphyrin-Synthetic Clay Complexes, TAKAGI, Shinsuke; INOUE, Haruo, Fourth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, Kusatsu (Japan), June, 2007.
- 8) Construction and Photoelectrochemical Characterization of Dye-Semiconductor Nanohybrid Multilayers, Hisanao Usami, Mitsuo Tokumaru, Tatsuya Ohno, Eiji Suzuki,

- The 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Gyeongju (Korea), November, 2007.
- 9) The Unique Complexes Composed of Synthetic Clay and Charged Porphyrins, TAKAGI, Shinsuke; INOUE, Haruo, Workshop on layered materials, Tsukuba (Japan), March, 2008.
 - 10) Photochemical oxygenation sensitized by ru-porphyrin through activation of water as both an electron and oxygen atom donor, INOUE, Haruo, 38th International Conference on Coordination Chemistry,, Jerusalem (Israel), July, 2008.
 - 11) Photochemistry in nano-layered microenvironment, INOUE, Haruo, The 5th Asian Photochemistry Conference, Beijing (China), November, 2008.
 - 12) The Effects of Porphyrin Structure on the Complex Formation Behavior with Clay , TAKAGI, Shinsuke, Workshop on "Anisotropic fluorescent thin films based on organic dyes embedded in layered inorganics" - Joint Research Project between SAS and JSPS for FY2008 -, Bratislava (Slovakia), October, 2008.
 - 13) Dye-semiconductor hybrid nanofilm for cascade photoinduced electron transfer, Hisanao Usami, Tatsuya Ohno, Eiji Suzuki, The 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Jeju (Korea), September, 2008.
 - 14) Photochemistry in nano-layered microenvironment, INOUE, Haruo, JSPS-KOSEF Asian Science Seminar, Kawasaki (Japan), March, 2009.
 - 15) Nano space control in polyfluoroalkyl azobenzene derivative/layered hexaniobate hybrid materials by photo-irradiation, NABETANI, Yu, The 89th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan: Asian International Symposium, Chiba (Japan), March, 2009.
 - 16) Photochemical Oxygenation Sensitized by Ru – Porphyrin through Activation of Water as Both Electron and Oxygen Atom Donor, INOUE, Haruo, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
 - 17) Photochemistry in Nano-layered Microenvironment, Haruo Inoue, The International Symposium on Advances in Nanostructure-Enhanced Photochemical Reactions and Photoenergy Conversion., Lueven, July, 2009
 - 18) The Control of Supramolecular Structure and Photochemical Properties of Clay-Porphyrin Complexes, TAKAGI, Shinsuke, JSPS ASIAN Core Program / China – Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Sapporo (Japan), August, 2009.
 - 19) Architecture of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction, ISHITANI, Osamu, JSPS-KOSEF Asian Science Seminar, Kawasaki (Japan), March, 2009.
 - 20) Photophysical properties of rhenium(I) complexes controlled by weak interaction between aromatic ligands, MORIMOTO, Tatsuki; ITO, Megumi; KOIKE, Kazuhide; ISHITANI, Osamu,, The 89th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan: Asian International Symposium, Chiba (Japan), March, 2009.
 - 21) Architecture of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction based on mechanistic studies, O. Ishitani, 42nd IUPAC Congress, Glasgow (UK), August, 2009.
 - 22) Architecture of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction, O. Ishitani, Post-Symposium of 2009 Asian Symposium on Organic Materials for Electronics and Photonics(ASOMEF 2009), Shinchu (Taiwan), December, 2009.
 - 23) Fabrication and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Langmuir-Blodgett Film for Cascade Electron Transfer, Hisanao Usami, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul (Korea), October-November, 2009.
 - 24) Photocatalytic Fiber Bundle Reactor for Water Purification, Hisanao Usami, 1st International Forum on Photoenergy Future (IFPF), Sangnok (Korea), December, 2009.
 - 25) Photochemistry in Nano-layered Microenvironment, Haruo Inoue, International Forum on Photoenergy Future Korea University, December, 2009
 - 26) Efficient photochemical energy transfer reactions in clay-porphyrin complexes, TAKAGI, Shinsuke, 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, Seville (Spain) , June, 2010.
 - 27) Control of Photocatalytic and Photophysical Properties of Rhenium(I) Complexes by Inter-ligand Aromatic Interaction, Tatsuki Morimoto, O. Ishitani, the Joint Conference of NIMS International Workshop on Photocatalysis and Environmental Remediation

- Materials 2010 & 3rd Japan-China Symposium on Advanced Photocatalytic Materials(NIWP/ERM-JCSAPM 2010), Tsukuba (Japan), February, 2010.
- 28) Photochemical Oxygenation through two-electron conversion with water as electron donor and oxygen atom donor: Toward artificial photosynthesis, Haruo Inoue, The 90th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan: International Symposium on Chemical Conversion of Light Energy, Higashiosaka (Japan), March, 2010.
 - 29) Development of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction, O. Ishitani, The 90th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan: International Symposium on Chemical Conversion of Light Energy, Higashiosaka (Japan), March, 2010.
 - 30) Artificial Photosynthesis with water as both electron and oxygen atom donor, Haruo Inoue, Annual Meeting of Korean Chemical Society, April, 2010.
 - 31) Electron Transfer from Porphyrin S₂ State in a Zinc Porphyrin-Rhenium Bipyridyl Dyad having Carbon Dioxide Reduction Activity, Haruo Inoue, 6th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanine, Albuquerque, July, 2010.

・国内学会

- 1) 人工光合成をめざして, 井上晴夫, (独)科学技術振興機構 2007 第1回基礎研究報告会, 東京, 2007 年 5 月 .
- 2) 粘土-ポルフィリン複合体のナノ構造制御と光捕集機能, 高木慎介・井上晴夫, SORST ジョイントシンポジウム(7), 東京, 2007 年 6 月 .
- 3) 水分子を活性化する:可視光による人工光合成型物質変換反応, 井上晴夫, 第20回配位化合物の光化学討論会, 神戸, 2007 年 8 月 .
- 4) 化学反応場としてのナノ層状環境, 井上晴夫, 第 51 回粘土科学討論会, 北大, 2007 年 9 月 .
- 5) ナノ層状環境の光化学, 井上晴夫, 第 26 回 固体・表面光化学討論会, 大阪, 2007 年 11 月 .
- 6) 光化学と分子レベル構造制御の共役, 高木慎介・井上晴夫, 第 9 回 応化セミナー, 大阪, 2007 年 2 月 .
- 7) ナノ層状環境の光化学と機能発現, 井上晴夫, 無機マテリアル学会 第116回学術講演会, 東京, 2008 年 6 月.
- 8) ナノ層状環境の光化学, 井上晴夫, 「光-分子強結合反応場の創成」第3回公開シンポジウム, 北海道, 2008 年 6 月.
- 9) ナノ層状環境と光機能発現, 井上晴夫, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第1回研究講演会 - 低次元ナノ空間を利用した高度光機能発現のために -, 東京, 2008 年 7 月.
- 10) 導波路上における層状化合物-色素複合体の測定, 高木慎介, 光化学技術講習会「光化学の応用技術と測定法2008」光導波路分光の新展開, 東京, 2008 年 5 月.
- 11) 光エネルギーを用いたCO₂還元, 石谷治, 第50回マテリアルズ・テーラリング研究会プログラム, 長野, 2008 年 7 月.
- 12) 金属錯体を中核とした光反応化学および光触媒化学に関する研究, 石谷治, 2008 年光化学討論会, 大阪, 2008 年 9 月.
- 13) Architecture of highly efficient photocatalysts for reduction of carbon dioxide, 石谷治, 第 58 回錯体化学討論会, 石川, 2008 年 9 月.
- 14) 超高機能二酸化炭素還元光触媒の開発, 石谷治, 日本化学会東海支部講演会, 長野, 2008 年 10 月.
- 15) 金属錯体を中核とした人工光合成システムの開発, 石谷治, 第4回筑波大学 学際物質科学研究センター機能性分子シンポジウム, 茨城, 2008 年 12 月.
- 16) 「有機・無機複合 LB 膜によるナノ階層構造の構築と異方的光電子移動システムへの応用」, 宇佐美久尚, 第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会連盟, 名古屋, 2008 年 11 月 .
- 17) 人工光合成へのシステム化, 井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 18) ナノ層状環境におけるポルフィリンの光化学, 高木慎介, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.

- 19) 分子系ナノ包接環境と光機能発現, 井上晴夫, 第 45 回熱測定討論会, 東京, 2009 年 9 月.
- 20) 層状化合物上でのポルフィリン色素の配向変化挙動, 高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 2 回研究講演会, 東京, 2009 年 7 月.
- 21) 「有機色素と無機半導体ハイブリッド LB 膜の光機能」, 宇佐美久尚, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 2 回研究講演会, 東京, 2009 年 7 月.
- 22) ナノ層状化合物-ポルフィリン複合体における光化学反応, 高木慎介, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.
Langmuir-Blodgett 法による色素/酸化物複合膜の配列制御と光機能, 宇佐美久尚, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月.

②口頭発表 (国内 194 件, 国際 53 件)

・国際学会

- 1) The Orientational Control of Porphyrin Molecule Adsorbed on Inorganic Nano-Sheet, Miharu EGUCHI, Shinsuke TAKAGI, Haruo INOUE, XXII International Conference on Photochemistry, Cairns (Australia), July, 2005.
- 2) A unique complex composed of clay and cationic porphyrin and their photo-functionality, Shinsuke TAKAGI, Miharu EGUCHI, Haruo INOUE, XXII International Conference on Photochemistry, Cairns (Australia), July, 2005.
- 3) Molecular Mechanism of a Vibrationally Sensitized Reaction through Intermolecular Hydrogen Bonding, Satoshi HAMATANI, Kenji KINJO, Mayuko TAKAHASHI, Tetsuya SHIMADA, Haruo INOUE, XXII International Conference on Photochemistry, Cairns (Australia), July, 2005.
- 4) THE CHARACTERIZATION AND NANO-STRUCTURE CONTROL IN THE CLAY-PORPHYRIN COMPLEXES, Shinsuke TAKAGI, Miharu EGUCHI, Haruo INOUE, The 13th International Clay Conference, Tokyo (Japan), August, 2005.
- 5) Characterization of novel microscopic polyfluorinated environment within inorganic layered compounds, H. Egami, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, The 13th International Clay Conference, Tokyo (Japan), August, 2005.
- 6) Adsorption equilibrium of monocationic dyes on the surface of smectite, H. Takei, K. Sato, M. Eguchi, S. Takagi, H. Inoue, The 13th International Clay Conference, Tokyo (Japan), August, 2005.
- 7) The nano-structure control and photochemical reactions of clay-porphyrin complexes, Shinsuke TAKAGI, Miharu EGUCHI, Haruo INOUE, The 2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Busan (Korea), October, 2005.
- 8) Molecular Mechanism of a Vibrationally Sensitized Reaction through Intermolecular Hydrogen Bonding, Hamatani, Satoshi; Kinjo, Kenji; Takahashi, Mayuko; Shimada, Tetsuya; Inoue, Haruo, XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto (Japan), April, 2006.
- 9) Solvatochromism of a Membrane Composed of a Cationic Porphyrin-Clay Complex, Takagi, Shinsuke; Eguchi, Miharu; Tryk, D. A.; Inoue, Haruo, XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto (Japan), April, 2006.
- 10) Dynamic Behavior of Porphyrin Orientation on the Clay Surfaces, Eguchi, Miharu; Shimada, Tetsuya; Tachibana, Hiroshi; Tryk, D. A.; Takagi, Shinsuke; Tryk, D. A.; Inoue, Haruo, XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto (Japan), April, 2006.
- 11) Zinc Porphyrin-Rhenium Dyad Complex for Photocatalytic CO₂ Reduction, Kiyosawa, Kuniomi; Shiraishi, Naoki; Takeda, Hiroyuki; Takagi, Shinsuke; Ishitani, Osamu; Inoue, Haruo, XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto (Japan), April, 2006.
- 12) Photo-responsive Optically Transparent Organic/inorganic Hybrid Compounds with Nano-layered Structure and their Morphological Dynamics, Shimada, Tetsuya; Inoue, Haruo, KAKENHI International symposium on "Molecular Nano Dynamics", Osaka (Japan), June, 2006.

- 13) The orientation control of dicationic porphyrins on clay surfaces by solvent polarity, Inoue, Haruo, 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome (Italy), July, 2006.
- 14) Boron-doped diamond electrodes: The role of surface termination in the oxidation of dopamine and ascorbic acid, DA. Tryk, H. Tachibana, H. Inoue, A. Fujishima, The 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Estoril (Portgue), September, 2006.
- 15) Photoelectrochemical cells based on nano-porous p-type metal oxide semiconductors with and without dye-adsorption, Usami, H., Takeda, E., Tokumaru, M., Suzuki, E., XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto (Japan), April, 2006.
- 16) Fabrication of Ru(bpy)₃-molybdenum oxide-viologen triad LB film for vectorial electron transfer, Takeda, E., Usami, H., Suzuki, E., Third International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, Kusatsu (Japan), June, 2006.
- 17) Fabrication and characterization of NiO-viologen diad system, Usami, H., Tokumaru, M., Suzuki, E., Third International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, Kusatsu (Japan), June, 2006.
- 18) Fabrication and photoinduced electron transfer of ruthenium complex- molybdenum oxide- viologen hybrid LB film, Takeda, E., Usami, H., Suzuki, E., Symposium for Graduate Course Students in Miyazaki, Miyazaki (Japan), September, 2006.
- 19) Photochemical Behaviors of Cationic Antimony(V) Porphyrin Complexes onto Clay Sheets Films, Tsutomu SHIRAGAMI, Yuta MORI, Jin MATSUMOTO, Haruo INOUE, Masahide YASUDA, XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Kyoto (Japan), April, 2006.
- 20) New Approaches of Sample Preparation in Capillary Electrophoresis for Biological Samples, Xing-Zheng Wu, The 1st national Conference on Analytical Chemistry for Life Sciences, Beijing (China), March, 2006.
- 21) The Control of Molecular-Level Structure and Photochemical Properties of Clay-Porphyrin complexes, Takagi, Shinsuke; Eguchi, Miharuru; Tong, Zhiwei; Inoue, Haruo, NIMS International Workshop on Photocatalysis 2007, Fukushima (Japan), March, 2007.
- 22) The Active Nano-structure Control of Porphyrin-Clay Complexes, TAKAGI, Shinsuke, 10th Japanese-American Frontiers of Science (JAFoS) Symposium, Kanagawa (Japan), November, 2007.
- 23) Fundamental understanding of the electron transfer process at boron-doped diamond electrodes, DA. Tryk, H. Tachibana, H. Inoue, A. Fujishima, The 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Berlin (Germany), September, 2007.
- 24) Fabrication and Hierarchical photoelectron transfer of amphiphilic phthalocyanine-molybdenum oxide gel hybrid Langmuir-Blodgett films, Hisanao Usami, Eiji Takeda, Yukiko Uzawa, Eiji Suzuki, The 87th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan: Asian International Symposium, Osaka (Japan), March, 2007.
- 25) Study of Protein-Protein Interaction by Capillary Electrophoresis and Whole Column Imaged Capillary Isoelectric Focusing, Xing-Zheng Wu, Shinya. Asai, Asia-Pacific International Symposium on Microscale Separation and Analysis, Singapore (Singapore), December, 2007.
- 26) The Unique Photochemical Properties of Porphyrin Derivatives on the Clay Surface, TAKAGI, Shinsuke; INOUE, Haruo, The 1st International Symposium on Photofunctional Devices, Osaka (Japan), March, 2008.
- 27) Fabrication and morphological analysis of photo-responsive spiral nanotube, NABETANI, Yu; TAKAMURA, Hazuki; SHIMADA, Tetsuya; TAKAGI, Shinsuke; TACHIBANA, Hiroshi; TRYK, Donald A.; TONG, Zhiwei; INOUE, Haruo, XXIIInd IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Gothenburg (Sweden), July, 2008.
- 28) The unique complexes composed of porphyrin derivatives and synthetic clay minerals: The effect of porphyrin structure, TAKAGI, Shinsuke; EGUCHI, Miharuru; TACHIBANA, Hiroshi; INOUE, Haruo, XXIIInd IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Gothenburg (Sweden), July, 2008.
- 29) Electron transfer and photocatalytic CO₂ reduction by Zn porphyrin - Re complex dyads, KIYOSAWA, Kuniomi; MASUI, Dai; SHIMADA, Tetsuya; TAKAGI, Shinsuke; ISHITANI, Osamu; TONG, Zhiwei; INOUE, Haruo, XXIIInd IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, Gothenburg (Sweden), July, 2008.

- 30) Preparation and characterization of photo-responsive single-walled and double-walled spiral nanotubes, NABETANI, Yu; TAKAMURA, Hazuki; SHIMADA, Tetsuya; TAKAGI, Shinsuke; TACHIBANA, Hiroshi; TRYK, Donald A.; TONG, Zhiwei; INOUE, Haruo, The 5th Asian Photochemistry Conference, Beijing (China), November, 2008.
- 31) Noninvasive Diagnosis of a Single Cell with a Laser Beam, Xing-Zheng Wu, Tomohisy Kato, Satoshi Terada, 59th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Pittcon 2008), New Orleans (USA), March, 2008.
- 32) Fabrication of photo-responsive nano-layered hybrid materials, NABETANI, Yu, JSPS-KOSEF Asian Science Seminar, Kawasaki (Japan), March, 2009.
- 33) Photocatalytic CO₂ reduction sensitized by Zn porphyrin - Re complex dyads, KIYOSAWA, Kuniomi, JSPS-KOSEF Asian Science Seminar, Kawasaki (Japan), March, 2009.
- 34) Direct Observation of Key Intermediates in Photochemical CO₂ Reduction by Zinc-Rhenium Dyad and Rhenium Bipyridine Complexes, Y. Kou, K. Kiyosawa, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, O. Ishitani, H. Inoue, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 35) Visible Light-induced Asymmetric Oxidation of Hydrocarbons with Water as an Oxygen Donor Sensitized by Ruthenium(II) Porphyrin, D. Masui, K. Hayashi, S. Kikuchi, Y. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, T. Shimada, H. Inoue, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 36) Model Reaction System of an Oxidation Terminal End for Artificial Photosynthetic System, T. Yamazaki, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, S. Takagi, H. Inoue, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 37) Preparation of p/n Conjugated Semiconductor Nano-particle System, Y. Goto, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 38) Spectroscopic and Electrochemical Properties of Amino(methoxy)(tetraphenylporphyrinato) antimony(V) Complexes, H. Fujiwara, S. Tsunami, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, M. Yasuda, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 39) Photoinduced Energy Transfer between Antimony(V) Porphyrin Complexes and Boron-dipyrin Chromophore onto Clay Sheets, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, M. Yasuda, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 40) High Density adsorption Structure of Porphyrin Derivatives on The Clay Surface without Self-Quenching, S. Takagi, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, XXIV International Conference on Photochemistry, Toledo (Spain), July, 2009.
- 41) Morphology Dynamics of Nano-Layered Hybrid Materials, Y. Nabetani, H. Takamura, Y. Nakamura, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, Z. Tong, H. Inoue, XXIV International Conference on Photochemistry, Toledo (Spain), July, 2009.
- 42) The Effects of Porphyrin Structure on the Complex Formation Behavior with Clay, S. Takagi, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, The International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009), Tokyo (Japan), August, 2009.
- 43) The Control of Supramolecular Structure and Photochemical Properties of Clay-Porphyrin Complexes, TAKAGI, Shinsuke, International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009 at Ikaho, Gunma (Japan), September, 2009.
- 44) Photophysical properties of Rhenium(I) complexes controlled by weak interaction between aromatic ligands, MORIMOTO, Tatsuki, JSPS-KOSEF Asian Science Seminar, Kawasaki (Japan), March, 2009.
- 45) Photoinduced Electron Transfer in Phthalocyanine?Oxide Semiconductor Hybrid Langmuir?Blodgett Film, H. Usami, T. Ohno, K. Kojima, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 46) Spectroscopic and Electrochemical Properties of Amino(methoxy)(tetraphenylporphyrinato) antimony(V) Complexes,

- H.Fujiwara, H.Fujiwara, S.Tsunami, T.Shiragami, J.Matsumoto, H.Inoue, M.Yasuda, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 47) Photoinduced Energy Transfer between Antimony(V) Porphyrin Complexes and Boron-dipyrin Chromophore onto Clay Sheets, T.Shiragami, J.Matsumoto, H.Inoue, M.Yasuda, 18th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo (Japan), July, 2009.
- 48) Visible-light Assisted Sterilization Activity of Amphiphilic Porphyrins, Masahide Yasuda, Jin Matsumoto, Tsutomu Shiragami, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul (Korea), October-November, 2009.
- 49) Visible-light Induced Oxygenation of Cyclohexene with Water Catalyzed by Amino(porphyrinato)antimony(V) Complexes, Takahiro Fujiwara, Tsutomu Shiragami, Jin Matsumoto, Haruo Inoue, Masahide Yasuda, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Seoul (Korea), October-November, 2009.
- 50) Determination of bromide ion in TiO₂ photocatalytically and radiolytically treated waste water containing hexabromocyclododecane, Xing-Zheng Wu, Shutaro Ishikawa, Keisuke Toriyama, Tomoaki Harii, Yoshio Katoh, Tetsuo Taniguchi, The 10th ASIAN CONFERENCE ON ANALYTICAL SCIENCES (ASIANALYSIS X), Kuala Lumpur (Malaysia), August, 2009.
- 51) Efficient excited energy transfer reaction between porphyrins on clay surface_ the effects of adsorption conditions, Y. Ishida, S. Takagi, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana and H. Inoue, 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, Seville (Spain), June, 2010.
- 52) Investigation of dyes adsorption behavior on the clay sheet ~towards efficient photochemical reaction system, S. Konno, T. Shimada, H. Tachibana, D. Masui, S. Takagi and H. Inou, 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, Seville (Spain), June, 2010.
- 53) Photocatalytic Fibers and Textiles Fabricated by Sustainable Layer-by-Layer Processing, H. Usami, K. Akaiwa, E. Suzuki, K. Ohshima, C. Egusa, International Conference on Future Textile 2010, Ueda (Japan), July, 2010.

・国内学会

- 1) 光応答性ナノチューブ・新規有機無機複合体による合成と光応答, 童志偉・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 2) ポリマー溶液中におけるアミノフルオレン類の光物理的挙動と微小反応場の効果, 高橋麻由子・小野田雄介・嶋田哲也・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 3) 異なるカチオン環境を有するポルフィリンを用いた層状化合物表面における配向角の制御, 新居正光・江口美陽・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 4) 新規ジカチオン型多フッ素化界面活性剤/粘土複合体の合成と微細環境, 江上日加里・嶋田哲也・住谷晝・棚村好彦・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 5) 二酸化チタンフィルムに吸着させたルテニウムポルフィリン錯体への可視光照射により生じたカチオンラジカルの過渡吸収による観測, 嶋田哲也・堀尾英美・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 6) 粘土層上に吸着されたアンチモンポルフィリン・有機色素間の光電子移動, 森 佑太・白上 努・松本 仁・井上晴夫・保田昌秀, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 7) ナノ層状化合物上におけるポルフィリン吸着状態の動的観察, 江口美陽・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 8) 水素結合による分子間振動増感反応の分子機構, 浜谷悟司・高橋麻由子・小野田雄介・嶋田哲也・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 9) p-型半導体上における色素の光化学的挙動, 立川泰之・童志偉・嶋田哲也・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.
- 10) ナノ層状化合物表面におけるカチオン性ポルフィリンの吸着平衡, 武井秀晃・高木慎介・井上晴夫, 2005年光化学討論会, 福岡, 2005年9月.

- 11) 金属ポルフィリン-ナノ層状粒子複合体の光化学挙動, 高木慎介・江口美陽・立花 宏・井上晴夫, 2005 年光化学討論会, 福岡, 2005 年 9 月.
- 12) ルテニウム(II)ポルフィリン錯体を増感剤とするアルケン、アルカン類の可視光誘起酸素化の反応機構の解明, 島田 豊・熊谷昭広・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 2005 年光化学討論会, 福岡, 2005 年 9 月.
- 13) 亜鉛ポルフィリン-ルテニウム連結錯体の電子移動過程と CO₂ 光還元能, 清沢邦臣・白石直樹・竹田浩之・高木慎介・石谷 治・井上晴夫, 2005 年光化学討論会, 福岡, 2005 年 9 月.
- 14) 層状化合物上におけるポルフィリン分子の配列・配向の観察, 江口美陽, 第 27 回光化学若手の会, 東京, 2005 年 6 月.
- 15) ナノ層状化合物を用いた人工光合成系の構築, 高木慎介・江口美陽・新居正光・青木勝志・立花宏・井上晴夫, 国際ナノテクノロジー総合展, 東京, 2006 年 2 月.
- 16) 分子間振動増感反応における反応場の効果, 金城賢治・浜谷悟司・高橋麻由子・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 17) 水素結合に誘起される分子間振動増感反応の分子機構, 浜谷悟司・金城賢治・高橋麻由子・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 18) ルテニウム(II)ポルフィリンを増感剤とするアルカン類の可視光誘起水酸化, 島田 豊・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 19) 亜鉛ポルフィリン-ルテニウム連結錯体の CO₂ 還元能と電子移動能の比較検討, 清沢邦臣・白石直樹・竹田浩之・嶋田哲也・高木慎介・石谷 治・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 20) ジカチオン型多フッ素化界面活性剤/粘土ナノ複合体の微細構造および微細環境の評価, 江上日加里・住谷 眞・棚村好彦・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 21) 異なる嵩高さを有するポルフィリンのナノ層状化合物表面における配向角の制御, 新居正光・江口美陽・立花 宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 22) 層状化合物表面におけるカチオン性ポルフィリンの動配向変化の速度論的検討, 江口美陽・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 23) 層状半導体/ポルフィリン複合体を用いた可視光水素発生反応, 内藤文博・童 志偉・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 24) ナノ層状化合物-ポルフィリン透明複合膜におけるソルバトクロミズム, 高木慎介・江口美陽・浜谷悟司・Tryk, D. A.・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 25) 金属ポルフィリン吸着半導体を用いた、光酸素化反応と光電気化学挙動, 大石 圭・高木慎介・D.A., Tryk・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 26) 粘土層間における 1-ヒドロキシアントラキノン の光アミノ化反応, 高橋 豪・佐藤智之・田島正弘・加藤勝美・松永勝治・井上晴夫, 日本化学会第 86 春期年会, 千葉, 2006 年 3 月.
- 27) 粘土鉱物表面における有機色素分子配向変化挙動の熱力学的、および速度論的検討, 高木慎介・江口美陽・新居 正光・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 50 回粘土科学討論会, 銚子, 2006 年 9 月.
- 28) ポルフィリン/粘土による透明薄膜の合成および光捕集系としての機能性, 小野寺真吾・浜谷悟司・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 第 50 回粘土科学討論会, 銚子, 2006 年 9 月.
- 29) 粘土上におけるポルフィリンの吸着挙動とエネルギー移動, 浜谷悟司・小野寺真吾・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 第 50 回粘土科学討論会, 銚子, 2006 年 9 月.
- 30) 高精製モンモリロナイトの調製とキャラクタリゼーション, 鈴木啓三・高木慎介, 第 50 回粘土科学討論会, 銚子, 2006 年 9 月.
- 31) ナノ層状化合物上におけるポルフィリン分子の吸着配向変化挙動～動的直接観察と熱力学的検討, 高木慎介・嶋田哲也・新居正光・江口美陽・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 32) ポルフィリン-粘土複合体内のエネルギー移動, 浜谷悟司・小野寺真吾・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 33) ポルフィリン/シクロデキストリン/ナノ層状化合物透明膜の作製とその光化学挙動, 青木勝志・高木慎介・石井詠里子・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 34) 4 アミノフルオレン類の励起 3 重項経由の光反応とその速度, 嶋田哲也・島田豊・浜谷悟司・Nagy Kristina・Laszlo Biczok・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.

- 35) p-型半導体と色素の光電子移動, 立川泰之・童志偉・嶋田哲也・D.A.Tryk・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 36) 金属ポルフィリン吸着 n 型半導体を用いた光酸素化反応と光電変換反応の共役, 大石圭・高木慎介・D.A.Tryk・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 37) ナノ層状環境における光捕集系の構築とエネルギー移動の共役化, 小野寺真吾・浜谷悟司・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 38) ナノ層状化合物表面におけるポルフィリン吸着配向挙動と置換基効果, 新居正光・江口美陽・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 39) アルカンの光水酸化反応におけるリバウンド機構と反応効率, 菊地庄吾・島田豊・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 40) 粘土/多フッ素化界面活性剤複合体環境下における分子間振動増感反応の検討, 金城賢治・河辺純弥・浜谷悟司・嶋田哲也・井上晴夫, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 41) アンチモンポルフィリン, 粘土複合体薄膜における有機色素との光エネルギー移動, 白上努・森佑太・松本仁・井上晴夫・保田昌秀, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 42) 遷移金属水酸化物と複合化した調査脂肪酸 LB 膜の膜構造と光電気化学的挙動, 得丸光夫・宇佐美久尚・鈴木栄二, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 43) ルテニウムトリスビピリジル錯体と酸化モリブデンを複合化した LB 膜の膜構造と光電気化学特性, 鶴澤由起子・宇佐美久尚・鈴木栄二, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 44) 粘土層上におけるアンチモンポルフィリン錯体の光化学挙動～軸配位子による吸着挙動と層構造変化～, 白上努・柴剛宗・森佑太・松本仁・井上晴夫・保田昌秀, 第 19 回配位化合物の光化学討論会, 筑波, 2006 年 8 月.
- 45) アンチモンポルフィリン・粘土複合体薄膜における有機色素とのエネルギー移動, 白上努・森佑太・松本仁・井上晴夫・保田昌秀, 2006 年光化学討論会, 仙台, 2006 年 9 月.
- 46) 前処理を必要としないキャピラリー電気泳動分析法の開発, 伊藤佑史・梅田瑠衣・呉行正, 第 67 回分析化学討論会, 秋田, 2006 年 5 月.
- 47) 光一本で単一細胞の非侵襲的な生死判定法の開発, 加藤智久・寺田聡・呉行正, 第 67 回分析化学討論会, 秋田, 2006 年 5 月.
- 48) 単一細胞の非侵襲的なビーム偏向測定及び紫外可視光の細胞への殺傷力の研究, 加藤智久・寺田聡・呉行正, 日本分析化学会第 55 年会, 大阪, 2006 年 9 月.
- 49) 全カラムイメージング蛍光検出キャピラリー等電点電気泳動法による蛋白質の分析, 浅井真哉・呉行正, 日本分析化学会第 55 年会, 大阪, 2006 年 9 月.
- 50) In-capillary 固相抽出電気泳動分析法の開発, 張洛紅・呉行正, 日本分析化学会第 55 年会, 大阪, 2006 年 9 月.
- 51) 時間分解化学発光法による有機物の光触媒分解の研究, 関凌月・呉行正, 日本分析化学会第 55 年会, 大阪, 2006 年 9 月.
- 52) ポルフィリン/ ナノ層状化合物による高密度, 非会合透明薄膜の作製およびその吸着挙動, 小野寺真吾・浜谷悟司・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 53) 超光安定性色素材料の設計およびその透明膜の作製, 青木勝志・高木慎介・石井詠里子・井上晴夫, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 54) 亜鉛ポルフィリン-ルテニウム連結錯体の分子内電子移動における結合様式依存, 清澤邦臣・白石直樹・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 55) ナノ層状粒子上における両性ポルフィリンの吸着挙動, 高木慎介・新居正光・江口美陽・立花宏・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 56) 吸着様式変更による金属ポルフィリン吸着 n 型半導体の光酸素化反応と光電気化学挙動変化, 大石圭・高木慎介・D.A. Tryk ・井上晴夫, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 57) DFT 計算による 1-ヒドロキシアントラキノン光アミノ化における配向性についての検討, 田島正弘・加藤克美・松永勝治・井上晴夫, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 58) ナノ層状粒子-ポルフィリン複合体における能動的分子レベル構造制御, 高木慎介・井上晴夫, 第 2 回 SORST 横断デバイス物性研究会, 埼玉, 2007 年 7 月.
- 59) 粘土鉱物-ポルフィリン複合体がつくり出すナノ配位空間, 高木慎介・江口美陽・三宅麻子・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 51 回粘土科学討論会, 北大, 2007 年 9 月.
- 60) 粘土-ポルフィリン複合体形成における粘土電荷密度効果, 江川剛・渡辺創・高木慎介, 井上晴夫, 第 51 回粘土科学討論会, 北大, 2007 年 9 月.

- 61) 層状複水酸化物表面におけるアニオン性ポルフィリン色素の吸着挙動, 渡辺創・高木慎介・井上晴夫, 第 51 回粘土科学討論会, 北大, 2007 年 9 月.
- 62) 無機層状化合物にインターカレートしたアゾベンゼン誘導体の光応答挙動, 嶋田哲也・中村由香・鍋谷悠・増井大・高木慎介・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 63) ナノ層状粒子-亜鉛ポルフィリン複合体により形成されるナノ配位空間の特性, 高木慎介・江口美陽・三宅麻子・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 64) 二酸化炭素還元を目指したレニウム二核錯体の合成と性質, 増井大・清沢邦臣・嶋田哲也・Donald A. Tryk・高木慎介・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 65) 光応答性スパイラルナノチューブの作製, 鍋谷悠・童志偉・荻野陽・高村はづき・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・Donald A. Tryk・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 66) 異種結合様式を有するポルフィリン-レニウム連結分子の電子移動と CO₂ 光還元能, 清沢邦臣・白石直樹・嶋田哲也・高木慎介・石谷治・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 67) ポルフィリンのナノ層状化合物への吸着挙動およびその複合体の光化学的挙動, 小野寺真吾・浜谷悟司・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 68) ビナフチル架橋型ルテニウムポルフィリンを用いたアルケンの光不斉酸素化反応, 林香里・嶋田豊・増井大・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 69) ルテニウムポルフィリンを増感剤とするアルカンの光水酸化反応における反応メカニズムの検討, 菊地庄吾・嶋田豊・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・増井大・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 70) 両性ポルフィリン-粘土複合体の特異的吸着挙動, 荒武義人・新居正光・江口美陽・高木慎介・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 71) ポルフィリン-カチオン交換性無機ナノ層状化合物複合体形成挙動, 江川剛・渡辺創・高木慎介・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 72) 層状半導体ニオブ酸へのガリウム、アルミニウムポルフィリンのインターカレーションと可視光電子注入, 清岡隆一・内藤文博・嶋田哲也・増井大・高木慎介・Donald A. Tryk・井上晴夫, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 73) 層状ナノ粒子-ポルフィリン色素複合体の機能性, 高木慎介・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, JST Innovation Bridge 研究シーズ発表会, 東京, 2007 年 10 月.
- 74) (アジア国際シンポジウム), 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 75) 水酸化コバルトと長鎖アルキルカルボン酸を複合化した LB 膜の作製と光電気化学的挙動, 得丸光夫・宇佐美久尚・鈴木栄二, 日本化学会第 87 春期年会, 大阪, 2007 年 3 月.
- 76) 酸化物半導体と長鎖アルキルポルフィラジンの複合 LB 膜の光増感電子移動, 宇佐美久尚・武田英治・鶴澤由起子・鈴木栄二, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 77) 酸化物半導体とフタロシアニンの複合ナノ薄膜の光増感電子移動, 得丸光夫・宇佐美久尚・鈴木栄二, 2007 年光化学討論会, 松本, 2007 年 9 月.
- 78) 全カラムイメージングキャピラリー等電点電気泳動法によるタンパク質とナノ粒子の相互作用の研究, 浅井真哉・鳥山啓介・呉行正, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月.
- 79) In-Capillary 固相抽出—キャピラリー電気泳動法の開発, 張洛紅・呉行正, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月.
- 80) キャピラリー干渉検出法の開発, 戴ちよん・呉行正, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月.
- 81) 単一細胞の非侵襲的なビーム偏向測定及び化学試薬の細胞への毒性の研究, 加藤智久・寺田聡・呉行正, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月.
- 82) 粘土表面へのポルフィリン吸着挙動の動的シミュレーション, 立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月.
- 83) ナノ層状化合物-八価カチオン性ポルフィリンにおける”Size-Matching Effect”, 高木慎介・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月.
- 84) 光応答性スパイラルナノチューブの形態ダイナミクス, 鍋谷悠・高村はづき・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・Tryk, Donald A.・童志偉・井上晴夫, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月.

- 85) CO₂還元能を有するポルフィリン-レニウム連結錯体の光反応中間体:CSI-MSによる直接観測, 清澤邦臣・増井大・高木慎介・石谷治・TRYK,D.A.・井上晴夫, 日本化学会第88春季年会, 東京, 2008年3月.
- 86) カチオン交換性無機ナノ層状化合物の分散性と複合体形成における電荷密度効果, 江川剛・渡辺創・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第88春季年会, 東京, 2008年3月.
- 87) ガリウム、アルミニウムポルフィリンをインターカレーションした層状半導体複合体膜での可視光電子注入, 清岡隆一・嶋田哲也・増井大・高木慎介・Tryk,D.A.・井上晴夫, 日本化学会第88春季年会, 東京, 2008年3月.
- 88) 含アゾベンゼン多フッ素化界面活性剤/粘土複合体におけるナノ層状空間の光制御, 中村由香・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・Tryk,Donald.A.・井上晴夫, 日本化学会第88春季年会, 東京, 2008年3月.
- 89) 含アゾベンゼン多フッ素化界面活性剤/ニオブ酸複合体の光ナノ空間制御, 高村はづき・鍋谷悠・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・Tryk,Donald.A.・童志偉・井上晴夫, 日本化学会第88春季年会, 東京, 2008年3月.
- 90) ナノポーラス球を利用した光-分子強結合反応場の構築, 鍋谷悠・矢野一久, 「光-分子強結合反応場の創成」第3回公開シンポジウム, 北海道, 2008年6月.
- 91) ナノシート-ポルフィリン複合体における配位空間制御, 三宅麻子・高木慎介・立花宏・嶋田哲也・増井大・井上晴夫, 第21回配位化合物の光化学討論会, 神奈川, 2008年8月.
- 92) 透明化したナノ層状有機-無機ハイブリッド化合物を用いた光メカニカル機構の検討, 嶋田哲也・井上晴夫, 「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第2回公開シンポジウム, 東京, 2008年9月.
- 93) 多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体/ニオブ酸ハイブリッドの光形態制御, 鍋谷悠・高村はづき・中村由香・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・TRYK,Donald.A.・童志偉・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 94) ルテニウムポルフィリンを用いたアルケン、アルカン類の光不斉酸化反応, 林香里・島田豊・増井大・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 95) 人工光合成を目指したスズポルフィリン-SnO₂新規光反応場の構築, 山崎竜史・大石圭・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 96) μ -型半導体上におけるポルフィリン-レニウム連結錯体の光化学的挙動, 清澤邦臣・砂川玄・立川泰之・増井大・嶋田哲也・高木慎介・石谷治・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 97) 層状半導体ニオブ酸層内での金属ポルフィリンの光化学的挙動, 清岡隆一・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・TRYK,Donald.A.・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 98) 可視光有機酸素化反応と酸素還元電極を接合した新規太陽電池の構築, 大久保智雄・TRYK,Donald.A.・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 99) 多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体/ニオブ酸ハイブリッドフィルムの形態ダイナミクス, 高村はづき・鍋谷悠・中村由香・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・TRYK,Donald.A.・童志偉・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 100) 粘土-ポルフィリン複合体のエネルギー移動, 江川剛・渡辺創・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 101) 新規含アゾベンゼン多フッ素化界面活性剤を用いたナノ集合構造とその光応答, 中村由香・高村はづき・鍋谷悠・嶋田哲也・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 102) 二酸化炭素還元を目指したレニウムポルフィリン二核錯体の合成と性質, 増井大・清沢邦臣・立花宏・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 103) ナノ層状粒子における色素分子のユニークな光化学挙動, 高木慎介・江川剛・今野沙紀・立花宏・池田浩・水野一彦・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 104) 無機層状化合物にインターカレートしたカチオン型含アゾベンゼン面活性剤のナノ秒からマイクロ秒スケールで観測される光応答挙動, 嶋田哲也・中村由香・高村はづき・鍋谷悠・増井大・高木慎介・井上晴夫, 2008年光化学討論会, 大阪, 2008年9月.
- 105) クーロン相互作用による粘土表面へのポルフィリン吸着の動的シミュレーションプログラム, 立花宏・江川剛・高木慎介・井上晴夫, 第52回粘土科学討論会, 沖縄, 2008年9月.

- 106) 粘土-ポルフィリン複合体形成におけるポルフィリン分子構造の効果, 高木慎介・荒武義人・余語優子・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 52 回粘土科学討論会, 沖縄, 2008 年 9 月.
- 107) 粘土-ポルフィリン複合体の光化学的性質に対する粘土電荷密度効果, 江川剛・渡辺創・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 52 回粘土科学討論会, 沖縄, 2008 年 9 月.
- 108) 粘土-ポルフィリン複合体における配位空間制御, 三宅麻子・高木慎介・立花宏・嶋田哲也・増井大・井上晴夫, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 福岡, 2008 年 9 月.
- 109) ビスジイミン配位子で架橋したルテニウム(II)2 核錯体の光触媒特性, 玉置悠祐, 石附直弥, 小池和英, 石谷治, 第 58 回錯体化学討論会, 石川, 2008 年 9 月.
- 110) 水酸化コバルトと長鎖アルキルカルボン酸を複合化した LB 膜の作製と半導体特性の評価, 宇佐美久尚・得丸光夫・鈴木栄二, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月.
- 111) 水酸化ルテニウムと長鎖アルキルカルボン酸を複合化した LB 膜の作製と半導体特性, 大野達也・宇佐美久尚・鈴木栄二, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月.
- 112) 長鎖アルキルピリドポルフィラジンと酸化半導体を複合化した Langmuir-Blodgett 膜中の光誘起電子移動, 宇佐美久尚・大野達也・鈴木栄二, 第 21 回配位化合物の光化学討論会, 神奈川, 2008 年 8 月.
- 113) テトラ-*tert*-ブチルフラタロシアニンと PCBM の光電子移動と有機薄膜太陽電池特性, 厚母賢・宇佐美久尚・鈴木栄二, 第 21 回配位化合物の光化学討論会, 神奈川, 2008 年 8 月.
- 114) 水酸化ルテニウムと有機色素を複合化した積層 LB 膜中の光増感電子移動, 大野達也・宇佐美久尚・鈴木栄二, 2008 年光化学討論会, 大阪, 2008 年 9 月.
- 115) 化学物質の細胞への毒性の光偏向判定法, 加藤智久・寺田聡・呉行正, 第 69 回日本分析化学討論会, 名古屋, 2008 年 5 月.
- 116) 透明化したナノ層状有機-無機ハイブリッド化合物を用いた光メカニカル機構の検討, 嶋田哲也・井上晴夫, 「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第3回公開シンポジウム, 京都, 2009 年 1 月.
- 117) ナノポーラス球を利用した光-分子強結合反応場の構築, 鍋谷悠・矢野一久, 「光-分子強結合反応場の創成」第4回公開シンポジウム, 名古屋, 2009 年 1 月.
- 118) ニオブ酸ナノスクロールを利用した光反応場の作製, 鍋谷悠・高村はづき・中村由香・宮島想生・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・童志偉・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 119) 可視光 CO₂ 還元を目指したポルフィリン-ルテニウム連結錯体の *p*-型半導体 NiO₂ 膜状での光挙動, 清澤邦臣・砂川玄・立川泰之・増井大・嶋田哲也・高木慎介・石谷治・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 120) ナノ層状半導体層内における金属ポルフィリンの光化学挙動, 清岡隆一・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 121) ルテニウムポルフィリンを用いたアルケン・アルカン類の光不斉酸化反応, 林香里・島田豊・増井大・高木慎介・立花宏・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 122) 可視光誘起酸素化反応と酸素還元電極を接合した新規太陽電池の構築, 大久保智雄・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 123) 人工光合成における酸化/還元両末端の融合に向けた *p/n* 型半導体複合反応場の構築, 後藤侑・増井大・立花宏・高木慎介・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 124) 人工光合成を目指した Sn ポルフィリン-SnO₂ 複合体による光反応場の構築, 山崎竜史・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 125) 単分散メソポーラス球を用いた光反応場の作製, 山本大亮・鍋谷悠・嶋田哲也・増井大・矢野一久・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 126) 光応答性ナノ層状複合体のモルフォロジー解析, 鍋谷悠・高村はづき・中村由香・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・童志偉・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.

- 127) 色素-無機ナノ層状化合物複合体における光電子移動挙動, 今野沙紀・江川剛・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 128) 光応答性単分散メソポーラスハイブリッド球の作製と評価, 山本大亮・鍋谷悠・嶋田哲也・矢野一久・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 129) Sn ポルフィリン-SnO₂ 複合体による人工光合成反応場の構築, 山崎竜史・増井大・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 130) 人工光合成を目指した p/n 型半導体複合場の創製, 後藤侑・増井大・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 131) 可視光増感 CO₂ 還元連結錯体の合成と性質, 砂川玄・清澤邦臣・白石直樹・立川泰之・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 132) 光酸素化末端との共役を目指したレニウムビピリジン錯体の CO₂ 光還元への反応条件の検討, 高榕輝・清澤邦臣・増井大・高木慎介・立花宏・石谷治・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 133) 粘土-ポルフィリン複合体におけるポルフィリン誘導体の光化学挙動, 高木慎介・荒武義人・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 134) 粘土鉱物との複合化により誘起されるビオロゲン誘導体の分子内配向変化, 池田浩・高木慎介・中西佑介・井上晴夫・水野一彦, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 135) 光応答性有機無機複合ナノ層状化合物を用いた光メカニカル機構と反応場に関する検討, 嶋田哲也・井上晴夫, 「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第 4 回公開シンポジウム, 北海道, 2009 年 9 月.
- 136) 粘土鉱物の電荷密度変化によるポルフィリン光化学的挙動への効果, 高木慎介・石田洋平・今野沙紀・江川剛・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 53 回粘土科学討論会, 岩手, 2009 年 9 月.
- 137) 粘土ナノシート上における色素の吸着挙動の解明・制御と光電子移動, 今野沙紀・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 53 回粘土科学討論会, 岩手, 2009 年 9 月.
- 138) 吸着密度の変化によるポルフィリン分子間エネルギー移動効率の向上, 石田洋平・江川剛・小野寺真吾・高木慎介・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 第 53 回粘土科学討論会, 岩手, 2009 年 9 月.
- 139) 粘土の全原子の電荷を考慮した表面電荷分布と吸着挙動のシミュレーション, 立花宏・高木慎介・井上晴夫, 第 53 回粘土科学討論会, 岩手, 2009 年 9 月.
- 140) 分子間距離制御によるポルフィリン分子間エネルギー移動の高効率化, 高木慎介・江川剛・石田洋平・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 141) ナノ層状複合体の光形態ダイナミクス, 鍋谷悠・高村はづき・中村由香・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・童志偉・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 142) 人工光合成システムを目指した Sn ポルフィリン-SnO₂ 複合体による高効率光反応場の構築, 山崎竜史・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 143) 単分散メソポーラス球を用いた光増強反応場の構築, 山本大亮・鍋谷悠・増井大・嶋田哲也・矢野一久・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 144) 二酸化炭素還元を目指した新規五座配位子配位子を持つレニウム錯体の合成と反応性, 増井大・栗本和典・立花宏・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 145) 人工光合成を目指した p/n 型半導体-色素増感反応複合場の構築, 後藤侑・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 146) 有機/無機ハイブリッドナノスクロールを用いた光捕集系の開発, 宮島想生・鍋谷悠・嶋田哲也・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 147) 新規両性ポルフィリンの合成とそのナノ層状化合物との複合体形成挙動の観察, 余語優子・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 148) アゾベンゼン誘導体をインターカレートした無機層状複合体の光応答の機構と制御, 嶋田哲也・中村由香・鍋谷悠・増井大・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 149) 層状ナノシートとの複合化による有機色素の吸着挙動と光化学反応, 今野沙紀・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.

- 150) CSI-MS によるルテニウムビピリジン錯体の CO₂ 光還元反応中間体の検出, 高榕輝・増井大・高木慎介・立花宏・石谷治・井上晴夫, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 151) 粘土鉱物との複合化により誘起されるビオロゲン誘導体の蛍光特性変化, 池田浩・高木慎介・中西佑介・今野沙紀・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫・水野一彦, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 152) 色素と無機ナノ層状化合物の相互作用—熱力学的平衡と温度効果, 今野沙紀・高木慎介・立花宏・嶋田哲也・井上晴夫, 第 45 回熱測定討論会, 東京, 2009 年 9 月.
- 153) 環状架橋配位子を用いたルテニウム(II)-ルテニウム(I)二核錯体の合成とその CO₂ 光還元触媒能, 大橋賢二・小池和英・森本樹・石谷治, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 154) 分子内芳香環相互作用による発光性金属錯体の物性変調, 森本樹・伊藤めぐみ・小池和英・石谷治, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 155) エネルギー集約機能を有するリング状ルテニウム多核錯体の合成と光物性, 船田裕祐・山本洋平・森本樹・小池和英・石谷治, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 156) 光増感部と触媒部を連結したルテニウム(II)多核錯体の光触媒特性, 玉置悠祐・石附直哉・小池和英・石谷治, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 157) 環状架橋配位子を用いたルテニウム(II)-ルテニウム(I)二核錯体の合成とその CO₂ 光還元触媒機能, 大橋賢二・森本樹・小池和英・石谷治, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 158) リング状ルテニウム(I) 4核錯体の CO₂ 還元光触媒能, 中川優樹・山本洋平・小池和英・森本樹・石谷治, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 159) ルテニウム(II)多核錯体の CO₂ 還元光触媒特性, 玉置悠祐・小池和英・石谷治, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 160) 有機-無機複合 LB 膜を鋳型とする酸化物半導体ナノ薄膜の創成, 宇佐美久尚・黒木育朋・小島健太郎, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 161) アルキルピリジニウムポルフィラジンとオキソ酸の複合 LB 膜の作製と多段光電子移動, 大野達也・宇佐美久尚・鈴木栄二, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 162) 有機-無機複合 LB 法による半導体ナノ薄膜の製膜と物性評価, 宇佐美久尚・黒木育朋・鈴木栄二, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 163) テトラアルキルピリドポルフィラジニウムと酸化物半導体を複合化した LB 中の分子配列制御と光電子移動, 大野達也・宇佐美久尚・鈴木栄二, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 164) 金属ジチオレート類の分子組織体の構造制御と光電子移動反応, 住田英之・宇佐美久尚・田中崇文・鈴木栄二, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 165) テトラアルコキシフタロシアニンの半導体特性と光電変換素子への応用, 角倉誠一・厚母賢・宇佐美久尚・市川結・鈴木栄二, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉, 2009 年 3 月.
- 166) LB 膜を鋳型とした酸化物半導体の作製と光電流応答, 宇佐美久尚・酒井亮佑・大野達也・鈴木栄二, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 167) ステアリン酸 LB 膜を鋳型とした酸化マンガナノ薄膜の作製と光電流応答, 黒田真・宇佐美久尚, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 168) テトラアルコキシフタロシアニンと酸化モリブデンを複合化した LB 膜中の分子配列制御と光電子移動, 大野達也・宇佐美久尚・鈴木栄二, 2009 年光化学討論会, 群馬, 2009 年 9 月.
- 169) アミノ軸配位アンチモンポルフィリン錯体によるシクロヘキセンの可視光酸化反応に対する金属イオンの添加効果, 白上努・藤原弘崇・松本仁・保田昌秀・井上晴夫, SORST シンポジウム(2) フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, 東京, 2009 年 2 月.
- 170) アミノ軸配位アンチモンポルフィリン錯体を可視光触媒とするシクロヘキセンの酸化反応に対する金属イオン添加効果, 藤原弘崇・白上努・松本仁・井上晴夫・保田昌秀, 触媒討論会, 宮崎, 2009 年 9 月.

- 171) シリカー-金属ポルフィリン複合体を触媒としたシクロヘキセンの選択的エポキシ化反応機構, 白上努・山崎陽介・松本仁・保田昌秀, 触媒討論会, 宮崎, 2009年9月.
- 172) シリカー-ゲルマニウムポルフィリン複合体を触媒とするメタノールの可視光酸化反応, 白上努・松本仁・保田昌秀, 日本化学会西日本大会, 松山, 2009年11月.
- 173) シリカー-金属ポルフィリン複合体を触媒とするシクロヘキセンの酸素化反応, 白上努, 第3回万有若手交流合宿セミナー, 唐津, 2009年11月.
- 174) 植物表面における物質輸送過程のビーム偏向計測法の開発, 中岡俊景・久保田充俊・井上智美・呉行正, 日本分析化学会第58年会, 札幌, 2009年9月.
- 175) 無機層状化合物と光応答性分子の複合化による新規光応答性材料の作製, 嶋田哲也・鍋谷悠・高村はづき・中村由香・宮島想生・早坂結科・増井大・高木慎介・立花宏・井上晴夫, JST SORST シンポジウム(4)「ナノ空間材料」その特性と魅力, 東京, 2010年1月.
- 176) メソポーラス材料を用いた人工光合成反応場の構築, 山崎竜史・増井大・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・龍田成人・井上晴夫, JST SORST シンポジウム(4)「ナノ空間材料」その特性と魅力, 東京, 2010年1月.
- 177) 単分散メソポーラスハイブリッド球の作製とその光応答性, 山本大亮・鍋谷悠・嶋田哲也・矢野一久・井上晴夫, JST SORST シンポジウム(4)「ナノ空間材料」その特性と魅力, 東京, 2010年1月.
- 178) 電荷密度を制御した粘土鉱物上でのポルフィリン類の光化学挙動, 高木慎介・江川剛・石田洋平・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, JST SORST シンポジウム(4)「ナノ空間材料」その特性と魅力, 東京, 2010年1月.
- 179) 吸着密度の変化による粘土鉱物上におけるポルフィリン分子間エネルギー移動効率の向上, 石田洋平・高木慎介・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, JST SORST シンポジウム(4)「ナノ空間材料」その特性と魅力, 東京, 2010年1月.
- 180) ナノポーラス複合材料における新奇光化学反応の開発, 鍋谷悠・矢野一久, 「光一分子強結合反応場の創成」第6回公開シンポジウム, 福岡, 2010年1月.
- 181) 光応答性層状ナノ構造の形態変化解析, 鍋谷悠・早坂結科・宮島想生・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・童志偉・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 182) レニウムビピリジン錯体のCO₂光還元メカニズムの解明:IRによる反応中間体の直接観測, 高榕輝・清澤邦臣・嶋田哲也・増井大・高木慎介・立花宏・石谷治・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 183) 粘土上でのポルフィリン分子間高効率エネルギー移動 ~吸着密度、ポルフィリン構造の効果~, 石田洋平・高木慎介・増井大・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 184) ストップフロー法を用いた粘土-色素複合体の形成挙動, 今野沙紀・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 185) 有機/無機複合ナノスクロールにおける可視光誘起電子注入, 宮島想生・鍋谷悠・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 186) ナノ層状化合物に対する新規両性ポルフィリンの吸着挙動の観察, 余語優子・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 187) メソポーラス複合材料の作製と光応答性, 山本大亮・鍋谷悠・嶋田哲也・矢野一久・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 188) 可視光誘起酸素化反応を伴う新規太陽電池の構築, 山崎竜史・大久保智雄・増井大・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 189) 人工光合成を目指したp/n型半導体-色素増感複合反応場における電子伝達の検討, 後藤侑・増井大・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 190) 不斉配位子を有するRu(II)錯体光触媒によるNAD(P)⁺モデル化合物の面選択的不斉ヒドリド還元, 古賀吉太郎・石谷治, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 191) CO₂からギ酸を選択的に生成するRu(II)多核錯体光触媒の高機能化, 玉置悠祐・小池和英・石谷治, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 192) 金属錯体-半導体界面における光電子移動反応の方向性制御, 関澤佳太・小池和英・石谷治, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.
- 193) 両親媒性フタロシアニン-モリブデン酸-ビオロゲン複合LB膜の作製と異方的光電子移動, 宇佐美久尚・大野達也・鈴木栄二, 日本化学会第90春季年会, 大阪, 2010年3月.

194) 軸配位子架橋型アンチモンポルフィリン二量体の合成と物性, 森貴裕・白上努・松本仁・保田昌秀・井上晴夫, JST SORST シンポジウム(4)「ナノ空間材料」その特性と魅力, 東京, 2010年1月.

(3) 特許出願 (SORST 研究の成果に関わる特許 (出願人が JST 以外のものを含む))

	件数
国内出願	23
海外出願	2
計	25

(4) その他特記事項

<< 受賞 >> 計 11件

1)	小野寺真吾	(首都大学東京・M2)	第 50 回粘土科学討論会 優秀講演賞	2006 年 9 月
2)	鍋谷悠	(首都大学東京・特認助教)	日本化学会第 88 春季年会 優秀講演賞(学術)	2008 年 4 月
3)	上村直弥	(東京工業大学・D3)	日本化学会第 88 春季年会 学生講演賞	2008 年 4 月
4)	玉置悠祐	(東京工業大学・M1)	第 21 回配位化合物の光化学討論会 ポスター賞	2008 年 8 月
5)	船田裕佑	(東京工業大学・M2)	第 58 回錯体化学討論会 学生講演賞	2008 年 9 月
6)	石田洋平	(首都大学東京・M1)	日本粘土学会 学術振興基金賞	2009 年 9 月
7)	今野沙紀	(首都大学東京・M1)	日本粘土学会 学術振興基金賞	2009 年 9 月
8)	高木慎介	(首都大学東京・准教授)	日本粘土学会 奨励賞	2009 年 9 月
9)	藤原弘崇	(宮崎大学・M2)	The 6TH Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 優秀ポスター賞	2009 年 10 月
10)	石田洋平	(首都大学東京・M2)	2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays. " The best presentation award"	2010 年 6 月
11)	高 榕輝	(首都大学東京・M2)	6 th Asian Photochemistry Conference 2010 The best presentation award	2010 年 11 月

9. 結び

CREST に引き続き、SORST プロジェクト推進の機会を得、「水を電子源、酸素源とする人工光合成系の構築」について多額の研究資金援助と、中井武研究総括を始め、田村技術参事以下、領域事務所、JST からの強い支援を頂き、思う存分に研究推進に集中することができた。当初の研究計画からは、予想以上に研究推進することができた課題と、必ずしも当初の期待通りには展開が困難であった課題とが混在するが、全体としては人工光合成の構築という人類の夢である「頂上」を目指して、「8合目」まではその道筋を達成でき近い将来に頂上に立つことが視野に入ってきたと自負している。金属錯体を用いる人工光合成領域では、水の4電子酸化が極めて困難な現状を打破する「1光子/2電子変換」の発見とその展開は、着実に人工光合成系の構築へのブレークスルーとなったと自負している。通常の科研費などのような、大学への委託による研究費補助のみの制度ではなく、CREST, SORST では領域事務所が研究の進捗を確かめながら適切なアドバイスと研究支援を行うことが可能な制度であり研究者側にとっては素晴らしいものであると実感しております。緊張感のある研究プロジェクトの推進は大学院生、博士研究員を始め、若手研究者の育成の視点からも、絶妙の研究の場を与えるものとして高く評価されます。是非とも、このような、研究推進本位のプロジェクト運営方法を一層発展させていただくよう希望いたします。

最後に、研究推進に一丸となって参加して頂いた研究グループ全員と、中井研究総括、田村技術参事、古賀技術参事、小竹事務員他領域事務所、JST の関係各位に心より感謝申し上げます。