

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成12年度採択研究代表者

井上 晴夫

(東京都立大学大学院工学研究科、教授)

「水を電子源とする人工光合成システムの構築」

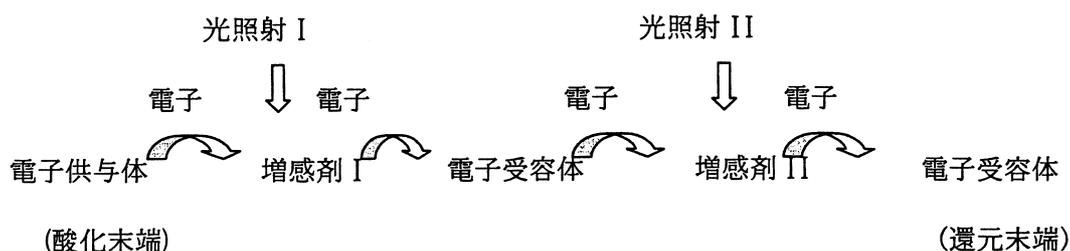
1. 研究実施の概要

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

2. 研究実施内容

研究目的

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



研究方法および研究実施の要点

研究の実施は5年間を1)計画、準備、装置立ち上げ期、2)展開期、3)融合、発展期にわけ以下の3グループ編成で効率よく進める。

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

研究代表者の見出したアンチモンなどの高原子価金属を有する金属ポルフィリン類を光増感剤とする可視光誘起エポキシ化反応を出発点とし徹底的な反応例検索、基質特異性、金属特異性、反応場特異性などに対する検討を基礎に水分子の活性化過程の本質を解明する。本年度は超高速電子移動過程観測のための装置の導入、立ち上げを行うとともに、水を電子源、酸素源とする可視光増感酸化反応についてルテニウムポルフィリン誘導体を増感剤とする反応条件検索を行い高効率反応系設計の指針を得ることができた。

第二グループ 異方的光反応場の設計と構築

(反応場構築グループ)

分子素過程の視点からは高効率の異方的電子伝達を可能にする異方的光反応場、物質供給、生成物分離の視点からは巨視的にも異方性を有する光反応場の設計と構築を行う。本年度は異方性を有する光反応場として粘土などの層状化合物に注目し、新規に開発した多フッ素化界面活性剤とのハイブリッド複合体を合成しその化学反応場特性について検討した。多フッ素化界面活性剤が粘土のイオン交換容量の約450%まで取り込まれることや層内の空隙空間容量を自由に制御できることを見いだした。さらに自己組織化プロセスにもとづくナノ規則構造の形成と光機能デバイスへの応用に関して検討を行なった。Alの陽極酸化により形成された規則チャンネルにもとづいて光の伝播を制御するフォトリソニック結晶、およびナノ規則構造を有する光半導体の作製について検討を行なった。

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

二酸化炭素の光還元触媒について一電子還元錯体種の寿命を自在に制御するためにその安定化要因を解明する。すなわち配位子を系統的に変化させた錯体を合成し、一電子還元種の寿命を支配する要因を明らかにする。さらに一電子還元種への光励起により得られる再励起種と電子受容体、二酸化炭素との相互作用、電子移動過程、反応生成物の徹底的な検索などから二酸化炭素光還元の高効率化の指針を得る。本年度はCN⁻及びSCN⁻を配位子として持つレニウムピリジン錯体が、二酸化炭素光還元触媒として高い反応性を有していることを見いだした。ジイミン配位子をターピリジンに変えたレニウム錯体を合成し、ピリジンを持つ錯体と光触媒能を比較検討することにより、レニウム錯体の一電子還元種とCO₂との反応においてジイミン配位子の構造変化が起きていることを明らかにした。

3. 研究成果の発表 (論文発表)

S. Takagi, H. Morimoto, T. Shiragami, and H. Inoue, Visible light induced oxygenation of cyclohexene with activation of water sensitized by dihydroxy coordinated tetraphenylporphyrinatoin(). *Res. Chem. Intermed.*, 26, 171(2000)

S. Kato, F-Q. Chen, T. Shimada, T. Yatsushashi, H. Inoue, and C. Pac, Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Analysis for a Cyanobiphenyl Mesogen in Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films. *J Phys. Chem. B*, 104 2642 (2000)

T. Shinoda, T. Nishiwaki, and H. Inoue, Decomposition of Poly(4-hydroxystyrene sulfonate) in Alkaline Aqueous Solutions. *J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.*, 38, 2760(2000)

R. Matsuoka, T. Yui, R. Sasai, K. Takagi, and H. Inoue, Enhanced Aggregation of Ti(IV) porphyrins in a Polyfluorinated Surfactant-Clay Hybrid Environment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 341,333(2000)

Y. Aikawa, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, Photophysical Properties of Fluorenones with Chiral Substituents and their Asymmetric Recognition through Intermolecular Hydrogen Bonding Interactions in the Excited States. *J. Photosci.*, 6,165(2000)

M. Iyoda, N. Nakamura, M. Todaka, S. Ohtsu, K. Hara, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Sugita, H. Tachibana, and H. Inoue, Novel Synthesis of Hexaaryl [3]radialene via Dibromo [3]dendralenes. *Tetrahedron Lett.*, 41,

7059 (2000) .

藤嶋昭、井上晴夫、次世代人工光合成へのブレークスルー、「光化学新世紀への開花」、日本化学会編, 1- 5(2000)

井上晴夫、新しい反応手法としての「高次元其方性制御」, 「光化学新世紀への開花」日本化学会編, 45-52(2000)

藤嶋昭、井上晴夫、入江正浩、大須賀篤弘、橋本和仁、増原宏、21世紀化学の潮流を探る (2) 光化学分野、化学と工業、53,922(2000)

L. Biczok, T. Berces, T. Yatsushashi, H. Tachibana, and H. Inoue, The Role of Intersystem Crossing in the Deactivation of the Singlet Excited Aminofluorenones. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3,980(2001)

S. Takagi, T. Shimada, T. Yui, and H. Inoue, High Density Adsorption of Porphyrins onto Clay Layer without Aggregation : Characterization of Smectite-Cationic Porphyrin Complex. *Chem. Lett*, 128(2001)

M. Tajima, K. Kato, K. Matsunaga, and H. Inoue, Photoamination of 1-Hydroxyanthraquinones, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 140,127(2001)

M. Sugita, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, Factors Controlling the Deactivation Induced by Hydrogen-bonding Interaction : Steric and Electronic Effects on Dual Anisotropic Relaxation Processes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3,2012(2001)

H. Nishikiori, R. Sasai, N. Arai, K. Takagi, Intercalation of Spirooxazine Induced Zinc Cation Chelation in Montmorillonite and its Photochromic Behavior, *Chem. Lett*, 1142(2000)

R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, K. Takagi, Photochromism of Diarylethene Intercalated in Clay Minerals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 345,39(2000)

R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, Photochromism in Oriented Thin Films Prepared by the Hybridization of Diarylethenes in Clay Interlayers, *Tetrahedron*, 56,6979(2000)

R. Sasai, T. Shichi, K. Gekko, K. Takagi, Continuously Changing the Conformational Dependence of saponite Hybrid materials on the Intercalation Degree : Electric Linear Dichroism of Stilbazolium Derivatives Intercalated in Saponite Clay, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 73,1925(2000)

M. Seki, H. Uchida, Y. Maeda, S. Yamauchi, K. Takagi, Y. Ukai, Y. Matsushita, Study on the Thermodynamic Interactions between Isotactic Polypropylene and Ethylene- 1 -Hexene Random Copolymers by SANS, *Macromolecules*, 33,9712(2000)

高木克彦、無機層状空間を反応場とする光化学反応、川村理化学研究所報告,1 (2000)

T. Shichi and K. Takagi, Clay Minerals as Photochemical Reaction Fields, *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.*, 1,113(2000)

K. Takagi and T. Shichi, Solid State and Surface Photochemistry, Chapter. 2, PP 31-110,"Photophysics and Photochemistry in Clay Minerals, "ed. by V. Ramamurthy and K. S. Schanze in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 5, Marcel Dekker, Inc., NewYork, 2000.

H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, and A. Fujishima, Fabrication of Nanostructured Diamond Honeycomb Film, *Adv. Mater.*, 12,444 (2000)

H. Masuda, K. Yasui, T. Yanagishita, M. Nakao, T. Tamamura, K. Nishio, Direct Nanomolding of Semiconductor Single Crystals, *Jpn. J. Appl.Phys*, 39, L256 (2000).

H. Masuda, M. Ohya, K. Nishio, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, A. Yokoo, and T. Tamamura, Photonic Band Gap in Anodic Porous Alumina with Extremely High Aspect Ratio Formed in Phosphoric Acid Solution, *Jpn. J. App. Phys.*, 39,L1039 (2000)

K. Honda, T. Rao, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, and H. Masuda, Electrochemical Characterization of the Nanoporous Honeycomb Diamond Electrode as an Electrical Double-Layer Capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 147,659 (2000)

H. Masuda, K. Yasui, M. Watanabe, K. Nishio, T. Rao, and A. Fujishima, Fabrication of Ordered Diamond/metal Nano-composite Structures, *Chem. Lett.*, 1112(2000)

H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, Fabrication of Ordered Arrays of Multiple Nanodots Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask, *Adv. Mater.*, 12,1031(2000)

H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Aodic Porous Alumina, *Adv. Mater*, 13,189(2001)

H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. Rao, and A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders, *Adr. Mater.*, 13,247 (2001).

H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and H. Masuda, Fabrication of Ideally Ordered Porous Alumina with 63nm Hole Periodicity

Using Sulfuric Acid, *J. Vac. Sci.* B19,569 (2001)

H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, Self-Repair of Ordered Pattern of Nanometer Dimensions Based on Self-Compensation Properties of Anodic Porous Alumina, *Appl. Phys. Lett.*, 78,826 (2001)

益田秀樹、高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの作製とナノファブリケーションへの応用、*応用物理*、69,558(2000)

益田秀樹、阿相英孝、陽極酸化ポーラスアルミナを用いた二次元フォトニック結晶、*日本結晶成長学会誌*、28,19(2001)

益田秀樹、西尾和之、陽極酸化ポーラスアルミナ皮膜のナノテクノロジーへの応用、*アルトピア*、31,No.2,30(2001)

益田秀樹、自己組織化アルミナナノチャンネルの形成と機能的応用、*化学工業*、52,169(2001)

Zhao-Fen Jin, Y. Asako, Y. Yamaguchi, H. Yoshida, Thermal and water storage characteristics of super-absorbent polymer gel which absorbed aqueous solution of calcium chloride. *International J. Heat and Mass Transfer*, 43,340(2000)

Min Yang, T. Tsukame, H. Saitoh, H. Yoshida, Y. Shibasaki, Characterization of poly(styrene-co-methacrylonitrile)s obtained by low-temperature radiation polymerization and thermal degradation behavior measured by Py-GC and CRTG, *J. Polym. Sci., Part A*, 38, 3569(2000)

K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai and K. Ito, Small-angle X-ray Scattering from the lamellar Phase formed in a nonionic surfactant(C16E7) Water system. Analysis of peak position and line shape, *Langmuir*, 17,1864 (2001)

吉田博久、熱分析：複合・同時測定を中心として、*ぶんせき*、336(2000)

H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, Regiospecific hydride transfer from cis-[Ru (bpy)₂(CO)₂(CHO)]⁺(bpy = 2,2'-bipyridine) to NAD⁺ model compounds : A model for enzymatic reactions by aldehyde dehydrogenases, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 39,4061(2000)

H. Konno, A. Kobayashi, K. Sakamoto, E. Fagalde, N. E. Katz, H. Saitoh, O. Ishitani, Synthesis and properties of [Ru(tpy)₂(X)₂(bpy)]⁺(tpy = 2,2' : 6',6''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine, X = H and MeO) and their reactions with CO₂ *Inorg. Chim. Acta*, 299,155(2000)

K. Koike, J. Tanabe, S. Toyama, H. Tsubaki, K. Sakamoto, J. R. Westwell, F. P. A. Johnson, H. Hori, H. Saitoh, O. Ishitani, New Synthetic Routes to

Biscarbonylbipyridinerhenium(I)Complexes cis, trans[R(X₂bpy)(CO)₂(PR₃) (Y)]ⁿ⁺(X₂bpy = 4,4'-X₂-2,2'-bipyridine)via Photochemical Ligand Substitution Reactions, and Their Photophysical and Electrochemical Properties, *Inorg. Chem.*, 39,2777(2000)

H. Hori, K. Koike, K. Takeuchi, O. Ishitani, Photocatalytic Reduction of Acetylpyridine to Pinacol Using [fac-R(bpy)(CO)₃ 4 (MeCO)py]⁺(bpy = 2,2'-bipyridine, Py = Pyridine) *Chem. Lett.*, 376(2000)

K. Sakamoto, D. Li, O. Ishitani, M. Utiyama, T. Fukuyama, Collection of sulfur dioxide in gas stream using artificial lung, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 35,242 (2000)