

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」

平成12年度採択研究代表者

井上 晴夫

(東京都立大学大学院工学研究科 教授)

「水を電子源とする人工光合成システムの構築」

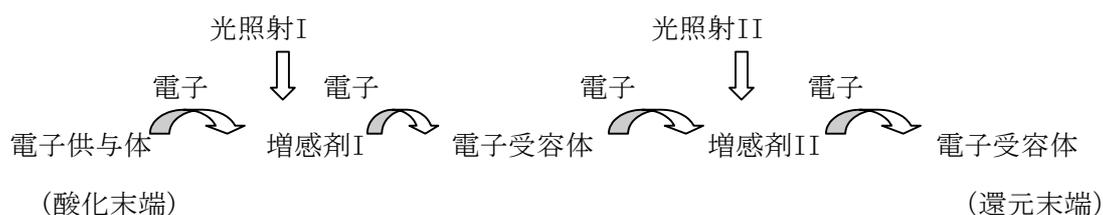
1. 研究実施の概要

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

2. 研究実施内容

研究目的

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



段階的な2光子の駆動による人工光合成系

研究方法および研究実施内容

平成12年度末にプロジェクトチームが発足し、13年度末までに計画、準備、装置立ち上げを完了した。15年度は研究展開期として以下の研究成果を得た。

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

1. 水を電子源とする光増感酸素化反応の展開とその高効率化

本プロジェクトの中心課題であるRuポルフィリン類を増感剤、水を電子源、酸素源とする光化学的酸素化反応の展開としてアルケン類の光エポキシ化については高い量子収率（～60%）で高いエポキシ化選択性（>97%）を実現した。

2. 水を電子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、ヘキセンが比較的高い不斉収率（ $e.e > 70\%$ ）でエポキシ化されることを見出した。温度効果などの詳細な検討から86% $e.e$ まで不斉収率を高めることができた。一層の不斉収率向上を達成する指針を得ることができた。

3. 水を電子源とするアルカン水酸化反応への展開

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。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量子収率7%で進行することを見出した。一層の反応性向上に挑戦している。上記不斉Ruポルフィリンではヘキセンの光ヒドロキシル化反応の際、若干の不斉誘導が観測された。オキソ錯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。

4. 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

既にRu(II)ポルフィリンを増感剤とする光酸素化反応の反応機構については、1) 反応系の液性変化による生成物変化、2) ダイヤモンド電極による詳細な電気化学的検討、3) DFT計算から明確に2種のポルフィリン活性種が存在することを明らかにしている。15年度はレーザーフラッシュフォトリシスによる詳細な検討から、1) ポルフィリン励起三重項、2) ポルフィリンカチオンラジカル、3) 水酸基が配位した酸素化活性種（I）、4) 活性種（I）からプロトン解離した酸素化活性種（II）、5) 活性種

(I)、(II)それぞれが二電子変換により酸素移動した後に生成する還元錯体、ラジカルアニオン種、の5種類の活性中間体を全て検出することに成功した。それぞれの過渡吸収スペクトル測定にも成功し、活性種(I)が関与する過程までは全て速度定数も決定することができた。これらの知見を基礎に一層の高効率、高選択的な反応の設計が可能となる。光反応中の増感剤の変質についても検討し、極めて耐久性の高い増感剤を合成することができた。

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)

5. 異方性を有する光反応の構築と光電子移動系への展開

既に層状半導体ニオブ酸の層間に界面活性剤と共にポルフィリン錯体を取り込ませることに初めて成功し、異方性を有する化学反応場として溶液中に分散させ可視光照射による水素発生の徹底的な反応条件検索から量子収率を5%まで向上させることができた。さらに進んで、薄膜状態のニオブ酸/Ru錯体、複合系について過渡吸収測定に成功した。Ru錯体から半導体への電子注入と逆電子移動過程を明確に観測することができた。少なくとも2種類の吸着状態からの電子注入-逆電子移動があることを明らかにした。

6. 光捕集系の構築

光捕集系構築の着手として、思い通りに分子を吸着させ、思い通りにその配向を制御することに挑戦している。既に、層状化合物表面に対して、会合せずイオン交換容量が100%まで単分子平面型吸着させる方法を見出している。配向を制御する試みとして、1)他のカチオン種を添加する方法、2)溶媒極性を変化させる方法の2種について検討し、溶媒極性の変化により平面型吸着から傾斜型吸着へと分子配向を選択的に変化させることに成功した。

7. その他の異方的反応場の構築と光機能

ナノ層状アニオンであるバナジン酸ゲルと有機色素を複合化したナノスケールで平滑な単分子膜、積層膜を開発した。前年度の実績を基礎にバナジン酸膜の光物理化学的、電気化学的特性について詳細に検討した。新しい光化学的電子伝達反応場としてマイクロチャンネルキャピラリープレートを基盤材料とする半導体薄膜および白金薄膜の積層材料の作成に成功した。積層する各膜の作成条件の適正化について詳細な検討を行った。

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)

8. 多核金属錯体を光触媒として用いた二酸化炭素還元反応

二酸化炭素の光還元能を有するレニウム錯体を直鎖状に連結した4核錯体の合成に成功している。単核錯体と比較して二酸化炭素還元の光触媒能、特にターンオーバー数が大幅に向上することを見出した。連結錯体内でのエネルギー移動、電子移動の素過程がどのように進行するかについて詳細に検討した。

3. 研究実施体制

(1) 第一グループ (水/電子源グループ)

①研究分担グループ長

井上晴夫 (東京都立大学大学院工学研究科、教授)

②研究項目

水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築

光エネルギーの化学エネルギーへの変換と抽出

量子化学計算による錯体分子触媒系の設計と評価

レーザーフラッシュフォトリシスによる光反応解析

水分子活性可能、二酸化炭素還元能を有する分子錯体の合成

(2) 第二グループ (反応場構築グループ)

①研究分担グループ長

井上晴夫 (東京都立大学大学院工学研究科、教授)

②研究項目

異方的光反応場の設計と構築

異方的反応場としての層状化合物空間における光反応

異方的反応場の作成と分子計測

(3) 第三グループ (二酸化炭素還元グループ)

①研究分担グループ長

石谷治 (東京工業大学理工学研究科、助教授)

②研究項目

光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文 (原著論文) 発表

- The 'size matching rule' in di-, tri-, and tetra-cationic charged porphyrin/synthetic clay complexes: effect of the inter-charge distance and the number of charged sites. M. Eguchi, S. Takagi, H. Tachibana, and H. Inoue, *J. Phys. Chem. Solid*, **65**, 403-407 (2004).
- Highly Efficient and Selective Epoxidation of Alkenes by Photochemical Oxygenation Sensitized by a Ruthenium(II) Porphyrin with Water as both Electron and Oxygen Donor, S. Funyu, T. Isobe, S. Takagi, D. A. Tryk, and H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5734-5740 (2003).
- Enhanced Aggregation Behavior of Antimony(V) Porphyrins in Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Microenvironment L. A. Lucia, T. Yui, R. Sasai, S. Takagi, K. Takagi, H. Yoshida, D. G. Whitten, H. Inoue, *J. Phys. Chem. B*,

107, 3789-3797 (2003).

- Roles of Axial Ligands on Intercalation of Cationic Metalloporphyrin into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, M. Yasuda, and H. Inoue, *Chem. Lett.*, 148-149 (2003).
- Non-aggregated Intercalation of Dicationic Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) Complexes into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, *Chem. Lett.*, 484-485, (2003).
- Bacterial effect of a silica gel-supported porphyrinatoantimony(V) complex under visible light irradiation, H. Yokoi, T. Shiragami, J. Hirose, T. Kawauchi, K. Hinoue, Y. Fueda, K. Nobuhara, I. Akazaki, M. Yasuda, *World. J. Microbiol., Biotech.*, **19**, 559-563, (2003).
- Effects of Axial Ligands on Intercalation of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, *Res. Chem. Intermed.* in press.
- Dinitrogen Formation by Oxidative Intramolecular N---N Coupling in *cis, cis*-[(bpy)₂(NH₃)RuORu(NH₃)(bpy)₂]⁴⁺, Ishitani, O.; Ando, M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **42**, 1707-1710 (2004).
- Reversible Light Driven Structural Changes between the Mono- and Bilayer Stacking Alignment in 4-Octadecyloxystilbazolium Arylcarboxylate Films O. Ohtani, H. Kato, T. Yui, K. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14465-14472 (2003).
- Effect of Fluorinated Ammonium Counterions upon the Reversibility in E-Z Photoisomerization of Azobenzene Ion Pair Films O. Ohtani, T. Furukawa, R. Sasai, E. Hayashi, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, *J. Mat. Chem.*, **14**, 1-6 (2004).
- The Self-Assembling Properties of Stearate Ions in Hydrotalcite Clay Composites T. Itoh, N. Ohta, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, *Langmuir*, **19**, 9120-9126 (2003).
- Enantioselective Photopinacolization of Benzophenone and Benzhydrol Intercalated in Mg-Al LDH Interlayers T. Shichi, Y. Minamikawa, N. Yasuda, N. Yamada, Y. Okamoto, K. Takagi, *Chem. Lett.*, 240-241 (2003).
- Oxidation Catakysis of a Manganese (III) Porphyrin Intercalated in Layered Double Hydroxide Clays Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, *Mat. Lett.*, **57**, 2258-2261 (2003).
- PET-Clay Hybrids with Improved Tensile Strength Z. Guozhen, T. Shichi, T. Zhiwi, K. Takagi, *Mat. Lett.*, **57**, Issue 12, 1858-1862 (2003).
- The Removal and Photodecomposition of Nonylphenol Using Hydrophobic Clay

Incorporated with Copper Phthalocyanine in Aqueous Media R. Sasai, D. Sugiyama, S. Takahashi, Z. Tong, T. Shichi, H. Itoh, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **155**, 223-229 (2003).

- The Intercalation of Metaloporphyrin Complex Anions into Layered Double Hydroxides, Z. Tong, T. Shichi, Z. Guozhen, and K. Takagi, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 335-341 (2003).
- Solvent Effect on Fluorescence Spectra of a Spirooxazine, H. Nishikiori, N. Tanaka, K. Takagi, and T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 485-493 (2003).
- Hisanao Usami, Yukiyasu Iijima, Yasushi Moriizumi, Hitoshi Fujimatsu, Eiji Suzuki, Haruo Inoue, "Fabrication of Hybrid Langmuir-Blodgett Membrane of Diaklyl-dimethylammonium / Vanadium Oxide Gel", *Res. Chem. Intermed.*, in press.
- Ideally Ordered Metal Hole Arrays with High Aspect Ratios Prepared from Anodic Porous Alumina, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, and H. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L83-L85 (2003).
- Ordered Arrays of Nanopillars Formed by Photoelectrochemical Etching on Directly Imprinted TiO₂ Single Crystals, H. Masuda, K. Kanazawa, and K. Nishio, *Adv. Mater.*, **15**, 159-161 (2003).
- Fabrication of Nanoporous WO₃ Membranes and Their Electrochromic Properties, K. Nishio, K. Iwata, and H. Masuda, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **6**, H21 (2003).
- Dependence of Optical Properties of Ordered Metal Hole Array on the Refractive Index of the Surrounding Medium, K. Nishio and H. Masuda, *Electrochemical And Solid State Lett.*, in press (2004).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1件（研究期間累積件数：2件）