

「光エネルギーと物質変換」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成24年度終了研究課題－

研究総括 井上 晴夫

1. 研究領域の概要

本研究領域では、人類にとって理想的なエネルギー源である太陽光による広義の物質変換を介して、光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵・有効利用し得る高効率システムの構築を目指した独創的で挑戦的な研究を対象とした。具体的には、半導体触媒や有機金属錯体による光水素発生、二酸化炭素の光還元、高効率な光捕集・電子移動・電荷分離・電子リレー系、光化学反応場の制御、水分子を組み込んだ酸化還元系、ナノテクノロジーを駆使した光電変換材料、高効率光合成能を有する植物、藻類、菌類などの利用技術、光を利用したバイオマスからのエネルギー生産、光合成メカニズムの解明などが含まれる。光化学、有機化学、材料科学、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなど幅広い分野から、将来のエネルギーシステムへの展開を目指した革新的技術に新しい発想で挑戦する研究を対象とした。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数：8件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「光エネルギーと物質変換」領域の領域アドバイザー11名の協力を得て、最終的には研究総括が行った。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準 (URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info666/shiryoku4.html>) の他、将来のエネルギーシステムへの展開を目指した革新的技術に新しい発想で挑戦する研究を重視した。
- 4) 審査に当たっては、これまでの研究実績というよりは研究者の個性「ひと」を重視した。提案の新規性、独創性はもちろん研究計画の発展性に加え、これまでに蓄積された科学技術やその組み合わせを超えて、将来のエネルギー問題解決のブレークスルーとなる可能性を秘めた挑戦的な研究提案を特に重視し、できるだけ多面的な評価を心がけ選考した。また、研究提案の利害関係者の関与を避け、他制度による助成状況等も留意し、公平厳正な審査を行った。

4. 事前評価の選考の経緯

1応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ2課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数		
			13件	内訳	3年型
対象数	112件	31件			13件

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

- 1)平成21年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・石田 斉研究者、伊田 進太郎研究者、伊原 正喜研究者、嶋 盛吾研究者

研究期間が5年で、今年度終了しないため。今年度は中間評価を実施する(中間評価結果:
http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/40mattransfar_H24mid_ev.pdf)

・阿部 竜研究者

最先端・次世代研究開発支援プログラムに採択され、さきがけ研究から新規プログラムに移行したため。

5. 研究実施期間

平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議: 6回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 採択研究者所属機関 13 か所

7. 事後評価の手続き

別記8名の研究者には、個別ディスカッションの機会を設け、研究の進捗状況、現在の課題、今後の方針・展望などについて、研究総括、領域アドバイザーとの十分な質疑応答を行い、課題の解決や研究の進め方に対する助言・指導を行った。さらに評価会(領域会議等)において個別ディスカッションでの意見をふまえたその後の研究進展などについて、研究総括、領域アドバイザー、研究者との質疑応答の意見などを総合して研究総括が最終的な評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成24 年11月 評価会開催

平成25 年 3月 研究総括による事後評価

平成25 年 3月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献
- (3) 今後の展開の可能性
- (4) 総合評価

9. 事後評価

平成21年度採択研究者のうち、研究期間3年として採択された8名の研究者についての事後評価を以下に報告する。各研究者とも大変精力的に研究展開を行い、その成果論文の多くはインパクトファクターの高い学術国際誌や専門学協会の国内外の学術集会で発表されている。いずれの研究も今後一層の研究展開に大いに期待が持たれる。

1. 足立 伸一研究者「時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測」

自然現象の観測では、観測行為(アクション)に対する応答(リアクション)情報や間接情報を多面的に集積して全体像を推論している。もし、動画の一コマ一コマをリアルタイムで直接見るように、現象の推移する時間領域で「瞬間を見る」ことができれば、観測としては最も信頼性の高いものと言えよう。足立博士は、所属する高エネルギー研究所フォトンファクトリーのシンクロトン放射光を用いた時間分解 X 線吸収微細構造(XAFS)法により人工光合成研究における代表的な金属錯体分子の動的構造変化を100ピコ秒の時間精度で動画を直接見るように光励起直後(励起三重項状態)の構造変化を明らかにした。同時に EXAFS 法により、第一配位圏にある原子との結合距離の変化を捉えることにも成功している。これまで推測していた現象を直接証明する画期的な研究成果といえる。また、人工光合成系ではないが、光反応性を有する蛋白質の動的構造変化を捉えることにも成功しており、時間分解 XAFS 法がリアルタイムでの分子構造変化を解明する強力な手段であることを実証した。さきがけ採択に当たっては、領域の他研究者との積極的な共同研究による相乗効果を期待したが、実際に複数の共同研究が進行中であり、今後の大きい研究進展が望まれる。また、近い将来には時間分解能がさらに上昇した解析も可能になることが予測されており、一層の研究進展を期待している。

2. 荒谷 直樹研究者「光機能性巨大π共役系化合物の創製」

荒谷博士は、卓越した有機合成技術を武器に、科学に対する鋭い感性をもって世界にない新しい縮合多環分子系の開発を提案し本さきがけ研究に採択された。研究期間は 3 年間であったが期待通り、次々と新しい分子系を開発し驚きと感動を与え続け、十分な研究成果を上げたと高く評価できる。その研究展開の様子は、躍動感、リズム感にあふれるという印象を周囲に与えるほどである。他研究者への大きな刺激もな



った。巨大ポルフィリンアレイの合成実績を基礎に、1)優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の合成、2)曲面をもつポルフィリノイドの合成と π 共役系化合物の超分子的な組織体の形成を活かした高効率の電荷分離の達成、3)、挑戦的な π 共役系化合物の合成、それぞれの研究項目で新しい分子系を開発し、自由自在に目的分子系、設計した分子系の合成に成功している。従来は、「これまでにない分子系を合成する」という視点で自己増殖的に研究展開してきた感があるが、本さがけ領域に加わったことで、従来に比してより多数の異分野研究者との交流による刺激、触発を受け、分子系の機能性、応用性、他分野との連携などの視点が加味されたと考えられる。今後の大いなる展開が期待される。

3. 石北 央研究者「光反応中心・光受容体蛋白質における光反応の分子制御」

自然の不思議を「学び」、「理解する」研究姿勢、研究努力から得られる人類智としての研究成果は、その及ぼす波及効果は計り知れず、特に天然の光合成に学び、触発されて人工的な系、人工光合成を実現しようとする研究努力とは重層的に密接不可分の関係にある。石北博士は、自然を理解する視点を中心に、解析された実際の蛋白質結晶構造に基づいて理論化学の研究手法により、分子科学の立場から主に蛋白質集合体が発現する機能の解明に取り組んでいる。さがけ研究では、光合成膜蛋白質、PSII が発現する、電荷分離、水酸化の分子過程、水素結合ネットワークとプロトン移動等への取り組みと共に、他の蛋白質中における水素結合挙動の理解にも幅広く取り組んで研究を進めた。研究開始直後からPSII 電荷分離状態の解析について実験事実と符合する瞠目すべき解釈を得ている。PSII以外の蛋白質中の水素結合挙動の解釈についても独自の視点で理解をすすめ、それらの基礎の上にPSII 蛋白質中の水素結合挙動、プロトン移動挙動、など次々と研究成果を上げたことは高く評価される。その真摯な研究姿勢、研究成果が他のさがけ研究者に大きいインパクトを与えた点も高く評価したい。今後の研究進展には大いに期待が持てる。

4. 稲垣 昭子研究者「可視光エネルギーを駆動力とする触媒的分子変換システムの開発」

稲垣博士は、主にパラジウム(Pd)錯体を触媒反応サイトとして分子内に組み込んだ2核金属錯体系におけるアルケン類の2量化、ポリマー生成の発見を基礎に、可視光を用いた新しい物質変換反応系の開発を提案し採択された。さがけ研究開始直後より光捕集機能と電子活性化機能を兼ね備えた増感系錯体部位と触媒反応部位を電子共役させた多種類の2核金属錯体を合成し、精力的に反応探索に挑戦した研究姿勢は高く評価される。従来は触媒反応の視点から研究展開を図ってきたが、さがけ領域内での刺激、多くのディスカッションを経て、光化学的視点からの反応設計、解析にも挑戦した。特に、さがけ研究者との共同研究による時間分解赤外分光を駆使した電子励起状態の構造化学解析は異分野連携による研究事例として特筆されるものである。しかし、一方で反応探索により、興味深いカップリング反応、クロスカップリング反応を見出しながらも、展開の不十分さや、領域アドバイザーとのディスカッションを必ずしも充分には生かしきれず、やや消化不良となった側面があるのは残念である。研究期後半には水を原料とする可視光物質変換反応への手掛かりを得ており、これまでのディスカッションを充分に生かして今後の一層の展開を大いに期待したい。

5. 出羽 毅久研究者「光合成膜タンパク質集合系の機構解明」

人工光合成の研究展開において、「光合成の不思議」を1)理解し、2)学び、真似ながら、3)自然を超える、という研究姿勢、アプローチは肝要なものである。出羽博士は、天然の光合成反応の最も重要な機能である光捕集→電荷分離に焦点を当て、光捕集系II(LH II)、光捕集系 I(LHI)—反応中心(RC)を細胞外にいったん分離し、人工的な再構成により機能発現に相互がどのように連携寄与するかに切り込もうとする意欲的な研究提案をし、採択された。研究開始直後は若干の誘導期間があったが、困難を解決しながらLHII単独系でリン脂質膜中に固定化することに成功し、エネルギー伝達について興味深い知見を得ている。また、LHII、LHI-RC 共存系でもリン脂質膜中への固定化に成功し、それぞれの集合状況、エネルギー伝達挙動を観測することを可能にしている。電流検出AFMでRC系での光電流検出にも挑戦した。さらに進んでは、できるだけ天然系に近い系を再構成する試料調整法の開発に挑戦し、LHII、LHI-RC 相互の光捕集、エネルギー伝達挙動の観察が可能になる人工膜合成への手掛かりを得ている。さがけ3年間で必ずしも所期の提案計画通りの目的達成までには至っていないが、多くの未知への挑戦を行い、困難を克服しながら今後の研究展開への着実な手掛かりを得たことは評価される。今後の一層の研究進展を期待したい。

6. 中島 裕美子研究者「ホスファールケン系配位子を持つ鉄錯体を触媒とする二酸化炭素の高効率光還元反応」

中島博士は、有機金属化学、金属錯体の合成とキャラクタリゼーション領域における研究実績を基礎に、



人工光合成系構築の基本単位となり得る二酸化炭素還元反応を鉄錯体で進行させようとする意欲的な研究提案を行い採択された。鉄錯体の配位子としてホスファアルケンに着目した独創的な取り組みを行い、還元状態にある複数の鉄錯体の合成とキャラクター化に成功した。二酸化炭素との反応に挑戦し、期待通り一部の錯体で二酸化炭素との反応性を有することを見出したが、現象が非常に複雑であり、残念ながらさがけ研究期間内には反応の全容解明には至っていない。しかしながら、臨機応変に配位子を窒素類縁体に展開し、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応が進行することを見出している。還元剤を共存させることにより触媒サイクルを有する反応系構築の手掛かりも得ることができた。着実な研究努力の結果、所期の目的である鉄錯体による二酸化炭素の還元を展望する手掛かりを得る段階までに展開したことは評価したい。残念ながら、光化学反応を組み入れた還元系の構築には至らなかったが、今後の取り組みを大いに期待したい。

7. 正岡 重行研究者「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」

人工光合成領域では、その実現に向けての研究努力の中で、ボトルネック課題とも呼ぶべき複数の解決すべき課題が存在する。正岡博士は金属錯体を用いた人工光合成分野でその解決すべき最大の課題である「水を如何にして4電子酸化するか」に挑戦している。従来は二核金属錯体による水の4電子酸化、酸素発生を中心に研究がなされてきたが、正岡博士他の研究努力により、単核錯体も水を4電子酸化できることが報告され、研究の最前線では大きくその認識が変化しつつある。正岡博士は独自に見出した単核ルテニウム(Ru)錯体による水の酸化、酸素発生反応について、さがけ研究開始と共に、極めて精力的に研究展開をはかり、その反応機構の詳細を明らかにしている。単核錯体から出発した場合にも反応律束段階では、金属錯体2分子の関与が重要であることを明らかにしており、今後の反応系設計に大きい指針を与える結果を得ている。また、これ等の指針の下に多電子の酸化過程中、プロトン脱離と共役しながら、分子全体の荷電が変化せず活性化する錯体の開発にも成功している。さらに進んでは、新規鉄錯体系が極めて高い水の酸化活性化機能を有することを見出すなど、さがけ研究期間途中での異動がありながらもその研究展開は加速度的に進行してきたことは非常に高く評価できる。今後の一層の研究展開に大いに期待が持たれる。

8. 八木 政行研究者「水素生成型太陽電池を目指した水の光酸化ナノ複合触媒の開発」

金属錯体を利用する人工光合成の実現に向けて、克服すべき最も困難なボトルネック課題は「水分子からいかにして電子をとるか？ 酸化活性化できるか？」である。ルテニウム(Ru)二核錯体による先駆的な水の四電子酸化による酸素発生の報告の後、比較的長期の停滞期間が続いた。しかし、八木博士、正岡博士等を始めとする内外の気鋭の研究者などによる研究努力により、単核錯体も水の酸化活性化機能を発現することが明らかになり、近年多くの研究者により水の酸化活性化過程に関する報告がなされるなど、めざましい新展開を見せている。八木博士は自身の単核錯体による水分子の酸化活性化報告を基礎に、分子過程への鋭い洞察の下、ボトルネック課題とされてきた水の酸化活性化に挑戦する研究提案をされ採択された。研究開始直後より精力的に独自のRu二核錯体合成に取り組み、網羅的な検討から見事に目的錯体の合成に成功している。洞察に違わず、高活性を発現することも見出した。当該研究分野に大きいインパクトを与えるものとして高く評価される。八木博士は同時に、水の酸化活性化系としてポリクロム酸系触媒の開発にも意欲的に取り組んでいる。今後の一層の研究進展に大いに期待したい。

10. 評価者

研究総括 井上 晴夫 首都大学東京 人工光合成研究センター長・教授
国際アドバイザーボード

徳丸 克己 筑波大学名誉・教授
朴 鐘震 高麗大学材料化学部門・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成25年3月末現在)

石谷 治 東京工業大学大学院理工学研究科・教授
伊藤 攻 東北大学・名誉教授^{※2}
伊藤 繁 名古屋大学・名誉教授^{※3}
喜多村 昇 北海道大学大学院理学研究院・教授
工藤 昭彦 東京理科大学理学部応用化学科・教授^{※3}
瀬戸山 亨 (株)三菱化学科学技術研究センター合成技術研究所・所長
嶋田 敬三 首都大学東京大学院理工学研究科・客員教授



沈 建 仁 岡山大学大学院自然科学研究科・教授※4
 高木 克彦 (財)神奈川科学技術アカデミー・研究顧問兼有機系太陽電池評価・プロジェクトリーダー
 民秋 均 立命館大学大学院生命科学研究科・教授※4
 堂免 一成 東京大学大学院工学系研究科・教授
 橋本 和仁 東京大学大学院工学系研究科・教授※1
 藤田恵津子 ブルックヘブン国立研究所化学部門・シニアケミスト
 真嶋 哲朗 大阪大学産業科学研究所・教授
 松永 是 東京農工大学・学長※1
 宮坂 博 大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

※1 平成 21 年 10 月～平成 22 年 8 月まで参画

※2 平成 23 年 7 月から参画

※3 平成 22 年 12 月から参画

※4 平成 24 年 1 月から参画

(参考)

件数はいずれも、平成25年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	4	104	108
口頭 (含むポスター)	235	110	345
その他	11	5	16
合 計	250	219	469

(2)特許出願件数 (該当者のみ記載)

正岡 重行

国 内	国 際	計
1	0	1

八木 政行

国 内	国 際	計
4	0	4

(3)受賞等 (該当者のみ記載)

・荒谷 直樹

日本化学会若い世代の特別講演会講演賞(H22.3)

日本化学会進歩賞(H23.3)

文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H24.4)

日本化学会欧文誌BCSJ賞(H24.5)

・石北 央

文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H25.4)

・正岡 重行

日本化学会若い世代の特別講演会講演賞(H23.3)



(4)招待講演

- ・足立 伸一
国際 1件
国内 0件
- ・荒谷 直樹
国際 9件
国内 4件
- ・石北 央
国際 7件
国内 10件
- ・稲垣 昭子
国際 0件
国内 0件
- ・出羽 毅久
国際 4件
国内 3件
- ・中島裕美子
国際 0件
国内 1件
- ・正岡 重行
国際 13件
国内 20件
- ・八木 政行
国際 4件
国内 0件

「光エネルギーと物質変換」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成25年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
足立 伸一 (兼任)	時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測 (高エネルギー加速器研究機構)	高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所教授 (同准教授)	43
荒谷 直樹 (兼任)	光機能性巨大 π 共役系化合物の創製 (京都大学/奈良先端科学技術大学院大学)	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科准教授 (京都大学大学院理学研究科助教)	41
石北 央 (兼任)	光反応中心・光受容体蛋白質における光反応の分子制御 (京都大学)	京都大学生命科学系キャリアパス 形成ユニット特定助教 (同上)	38
稲垣 昭子 (兼任)	可視光エネルギーを駆動力とする触媒的分子変換システムの開発 (東京工業大学/首都大学東京)	首都大学東京大学院理工学研究科 特任准教授 (東京工業大学資源化学研究所助教)	38
出羽 毅久 (兼任)	光合成膜タンパク質集合系の機構解明 (名古屋工業大学)	名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授 (同上)	38
中島裕美子 (兼任)	ホスファアルケン系配位子を持つ鉄錯体を触媒とする二酸化炭素の高効率光還元反応 (京都大学)	京都大学化学研究所助教 (同特定助教)	37
正岡 重行 (兼任)	水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製 (九州大学/分子科学研究所)	自然科学研究機構分子科学研究所 生命・錯体研究領域准教授 (九州大学大学院理学研究院助教)	46
八木 政行 (兼任)	水素生成型太陽電池を目指した水の光酸化ナノ複合触媒の開発 (新潟大学)	新潟大学大学院自然科学系教授 (同上)	76

研究報告書

「時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 足立 伸一

1. 研究のねらい

本研究の狙いは、「光エネルギー変換プロセスを分子の動画として観測すること」である。光化学反応中に過渡的に生成・消滅する光反応中間体を測定対象とし、シンクロトロン放射光（以下、放射光）X 線のピコ秒パルス特性を利用することにより、その短寿命反応中間体の分子構造を直接観察するための方法論を開拓することを目指して研究を進めた。

「百聞は一見に如かず」の言葉の通り、化学反応中の分子構造を、直接つぶさに観察することは、化学者の夢である。これまで光化学研究において主要な地位を占めてきた赤外・可視・紫外域での時間分解吸収・発光分光法は、分子の振動構造と電子状態について詳細な知見を与えるものの、反応の分子設計に必須な反応中間体の分子構造に関する情報に関しては、間接的・限定的な情報しか与えることができない。もし反応経路に現れる反応中間体構造を直接捉えることが可能になれば、得られた反応中間体分子構造を基にした理論計算とのコラボレーションや系統的な物質合成などとの緊密な連携により、これまでの試行錯誤的な研究手法の限界を越えて、より合目的で高効率な光エネルギー変換プロセスの分子設計が可能となるであろう。このような時間分解分子構造解析を実現するために、放射光 X 線のパルス性を生かしたピコ秒オーダーの動画観測手法を開発した。この手法は、X 線構造解析法の特長である原子レベル構造の可視化能力を最大限に生かし、光エネルギー変換プロセスにおいて過渡的に生成・消滅する短寿命化学種を測定対象として、エネルギー変換効率向上の鍵となる過渡的な短寿命化学種の構造そのものの直接観察を目指すものである。

2. 研究成果

(1) 概要

放射光 X 線を用いた構造解析法は、分子の三次元構造を決定する上で極めて有効な手法である。X 線は原子間距離と同程度の波長を持ち、原子・分子の回折、散乱、内殻吸収現象を利用することにより、分子構造そのものを検出するのに適している。例えば X 線回折法は、単結晶試料の構造解析法として確立した手法であり、また溶液など規則性を持たない系については、X 線溶液散乱法や X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を利用することにより、溶液内の分子構造に関する情報を得ることができる。放射光 X 線はピコ秒時間幅を持つパルス光であるため、本研究では放射光のパルス性をフルに利用することにより光エネルギー変換システムにおいて過渡的に生成する分子の構造解析を実現した。具体的には、以下の研究テーマについて取り組みを進めた。

(1) 時間分解 XAFS 法による溶液中の金属錯体の短寿命反応中間体の分子構造解析

金属錯体の光誘起電子移動反応を対象として、光反応中に生成する短寿命化学種の構造を時間分解 XAFS 法により明らかにした。色素増感太陽電池や均一系光触媒を構成する光増感

分子として広く知られているトリスビピリジンルテニウム錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$) を試料とし、その光反応で生成する 3 重項励起状態の構造解析に適用した。

(2) 時間分解X線溶液散乱法によるタンパク質分子の反応中間体構造解析

光合成や視覚など、光によって活性が制御される生体機能について、その活性制御のメカニズムには、タンパク質分子構造の過渡的な変化や活性中心の電子状態の変化が深く関与している。本研究では、比較的シンプルな光反応性タンパク質として二量体ヘモグロビンを取り上げ、その反応中間体構造解析に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ1 「ルテニウム錯体の溶液光反応の時間分解X線吸収微細構造 (XAFS) 解析」

色素増感太陽電池や均一系光触媒を構成する光増感分子として広く知られているトリスビピリジンルテニウム錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$) を試料として、時間分解X線吸収微細構造 (XAFS) 測定法を適用した。 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ の MLCT バンド (400nm) の励起により、数百ナノ秒オーダーで生成する三重項 MLCT ($^3\text{MLCT}$) 状態の分子構造解析を行った (図 1)。入射X線のエネルギーを、ルテニウムK殻吸収端の 22.1keV 付近に設定し、励起レーザー光と放射光の遅延時間を一定に保ちながら、入射エネルギーをスキャンする測定と、入射エネルギーを最も変化率の大きなエネルギーに固定した状態で、遅延時間をスキャンする測定を行った。前者の測定で

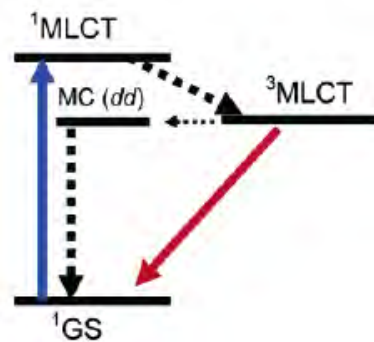


図 1: トリスビピリジン Ru (II) 錯体の光励起反応のエネルギーダイアグラム

は、MLCT励起に伴ってRuの価数変化に対応して、吸収端がより高エネルギー側にシフトすることが明瞭に観測された。またEXAFS領域の解析 (図 2) から、励起直後にRu-N間の平均距離が 2.06Å から 2.02Å へと 0.04 Å だけ短くなることが明らかとなり、その電子状態との関連について議論した。後者の測定では、三重項励起状態の寿命が約 150 ナノ秒と見積もられた (図 3、原著論文 1、プレスリリース 1)。

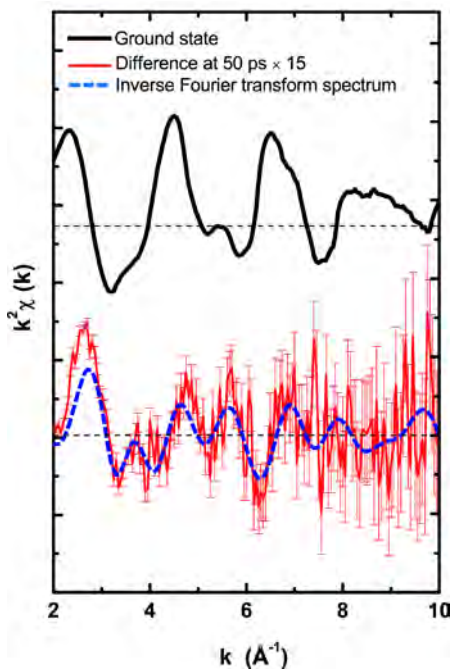


図 2: Ru(II)トリスビピリジン錯体の基底状態の EXAFS スペクトルと、励起状態との差分スペクトル

図 2: Ru(II)トリスビピリジン錯体の基底状態の EXAFS スペクトルと、励起状態との差分スペクトル

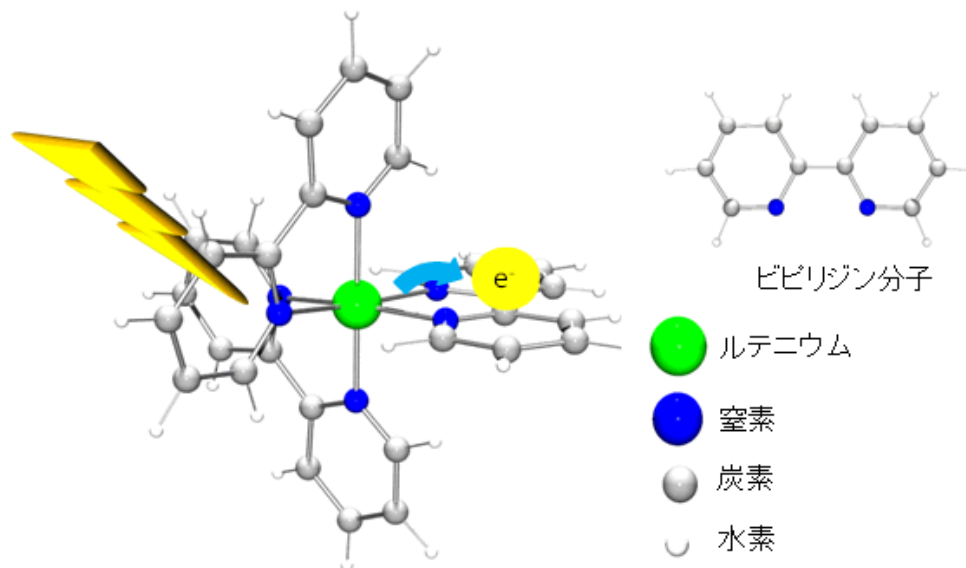


図 3: トリスビピリジンルテニウム錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$) を波長 400 ナノメートルのフェムト秒パルスレーザー光で励起し、数百ナノ秒の寿命で溶液中に過渡的に生成する三重項励起状態の構造を、100 ピコ秒 (100 億分の 1 秒) の時間分解能で X 線吸収微細構造 (XAFS) 法により直接観測した。励起直後に Ru-N 間の平均距離が 2.06 Å から 2.02 Å へと 0.04 Å だけ短くなることが明らかとなった。(原著論文 1、プレスリリース 1)

研究テーマ2 「時間分解X線溶液散乱法による二量体ヘモグロビン分子の光誘起ダイナミクスに関する研究」

光反応性を有するタンパク質溶液を用いて、溶液中での中間体構造を捉える試みを進めた。一酸化炭素結合型の二量体ヘモグロビン分子にパルスレーザー光を照射し、照射後に進行するタンパク質の分子構造変化を、ポンプ・プローブ X 線溶液散乱法により追跡した。レーザー照射による一酸化炭素分子の光解離をトリガーとして、二量体ヘモグロビン分子が 100 ピコ秒から 10 ミリ秒程度の時間内に徐々に構造変化し、二つのユニット間の距離が短くなるとともに、二つのユニットが相対的にねじれる運動により、分子全体の配置が変化する様子が分子動画として直接観測された(原著論文 2、プレスリリース 2)。この手法は、生体環境に極めて近い室温の水溶液中で、タンパク質分子が機能する姿を捉えることを可能とする方法として有力な手法であり、さきがけ終了後も継続して開発を進めてゆく予定である。

3. 今後の展開

本研究で開発した時間分解分子構造解析法を用いて、領域内の他研究者との積極的な共同研究を開始しており、均一系および不均一系光触媒反応のメカニズムの解析に向けて、今後さらなる共同研究を進めてゆきたいと考えている。また本研究で開発した時間分解分子構造解析法は、溶液、固体、結晶など試料の形態に依存せず、その応用範囲は極めて広範である。均一系および不均一系光触媒反応のメカニズムの解析のみならず、例えば有機 EL 分子の高効率発光に向けた分子構造解析からのアプローチ、膜タンパク質である光合成反応中心の電子移動反応に伴う金属原子周辺の配位構造変化の直接観測など、様々な光反応系が分子動画観測の測定対象となりうる。これらの測定によって得られる知見は、将来の高

機能光触媒や人工光合成システムの開発などを通して、新たな光エネルギー変換反応の実現に活かされると期待される。

また一方で、次世代高輝度 X 線光源である X 線自由電子レーザーやエネルギー回収型リニアックなどの登場により、フェムト秒パルス X 線がすでに実現しつつあり、現在の超高速分光測定で観測されているような光誘起電荷分離・再結合に伴う超高速分子運動が、分子構造の時間発展として直接観測できる可能性がある。これは光触媒反応機構の解明に対してさらに大きなインパクトを与えることが期待される。

4. 自己評価

「光エネルギーと物質変換」は、光触媒化学反応もしくは光生体機能を利用して、再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを貯蔵の容易な化学エネルギーに変換することにより、持続可能な社会を実現することを目指す極めて野心的で重要な研究テーマである。この研究テーマに対して、従来の確立した観測手法ではなく、敢えてチャレンジングで新規の観測手法である「時間分解 X 線分子構造解析」を武器として切り込むことにより、これまでにない切り口で光反応の姿を明らかにすることを目指して研究を進めてきた。このさきがけ研究の中で、光励起によって過渡的に生成する三重項励起状態の分子構造を直接観測することを実現することができ、関連分野の研究者に強いインパクトを与えることができたと自負している。しかし一方で、三重項励起状態の分子構造の次には、励起状態が引き起こす光触媒反応の全体像の直接観測が望まれており、更なる測定の高精度化が今後の課題であることは言うまでもない。このさきがけ研究の成果を踏まえて、今後さらに測定法を高度化することにより、真のグリーンイノベーションに資する時間分解 X 線分子構造解析法の実現を目指して、研究を進めたい。

またこのさきがけ研究のアウトリーチ活動の一環として、サイエンスカフェ「身近な水が再生可能エネルギーになる!?人工光合成が拓く未来」をつくば市内で開催し、数十名の一般参加者の方と交流したことは大変印象深く、改めて今後の研究活動と一般社会との関わりを考え直す機会となった。このような機会を与えてくださった井上研究総括とアドバイザーの先生方に深く感謝したい。

5. 研究総括の見解

自然現象の観測では、観測行為(アクション)に対する応答(リアクション)情報や間接情報を多面的に集積して全体像を推論している。もし、動画の一コマ一コマをリアルタイムに直接見るように、現象の推移する時間領域で「瞬間を見る」ことができれば、観測としては最も信頼性の高いものと言えよう。足立博士は、所属する高エネルギー研究所フotonファクトリーのシンクロtron放射光を用いた時間分解 X 線吸収微細構造(XAFS)法により人工光合成研究における代表的な金属錯体分子の動的構造変化を100ピコ秒の時間精度で動画を直接見るように光励起直後(励起三重項状態)の構造変化を明らかにした。同時に EXFS 法により、第一配位圏にある原子との結合距離の変化を捉えることにも成功している。これまで推測していた現象を直接証明する画期的な研究成果といえる。また、人工光合成系ではないが、光反応性を有する蛋白質の動的構造変化を捉えることにも成功しており、時間分解 XAFS 法がリアルタイムでの分子構造変化を解明する強力な手段であることを実証した。さきがけ採択に当たって



は、領域の他研究者との積極的な共同研究による相乗効果を期待したが、実際に複数の共同研究が進行中であり、今後の大きい研究進展が望まれる。また、近い将来には時間分解能がさらに上昇した解析も可能になることが予測されており、一層の研究進展を期待している。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. H. Kim, J. H. Lee, J. Kim, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichianagi, H. Ki, J. Kim, S. Adachi, H. Ihee: "Solvent-dependent molecular structure of ionic species directly measured by ultrafast X-ray solution scattering", Phys. Rev. Lett. (2013) in press.
2. T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Koshihara, H. Fujii, and S. Adachi: "Coordination and Electronic Structure of Ruthenium(II)-tris-2,2'-bipyridine in the Triplet Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited State Observed by Picosecond Time-Resolved Ru K-Edge XAFS", J. Phys. Chem. C, (2012) 116, 14232-14236.
3. K. H. Kim, S. Muniyappan, K. Y. Oang, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, S. Koshihara, R. Henning, I. Kosheleva, H. Ki, Y. Kim, T. W. Kim, J. Kim, S. Adachi, and H. Ihee: "Direct Observation of Cooperative Protein Structural Dynamics of Homodimeric Hemoglobin from 100 ps to 10 ms with Pump-Probe X-ray Solution Scattering", J. Am. Chem. Soc., (2012) 134, 7001.
4. M. Hoshino, H. Uekusa, A. Tomita, S. Koshihara, T. Sato, S. Nozawa, S. Adachi, K. Ohkubo, H. Kotani and S. Fukuzumi: "Determination of the Structural Features of a Long-Lived Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion", J. Am. Chem. Soc., (2012) 134, 4569.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

プレスリリース(3件)

1. 「100億分の1秒で光増感分子の動きを観測
～太陽電池や光触媒の機能をつかさどる光励起構造を解明～」(2012年6月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120629/index.html>
2. 「水中のタンパク質分子のねじれ運動を動画として観測することに成功」(2012年4月)
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20120410140000/>
3. 「光合成機能を持つ有機分子が働く瞬間を直接観察」(2012年3月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120301/index.html>



研究報告書

「光機能性巨大 π 共役系化合物の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 荒谷 直樹

1. 研究のねらい

本研究課題では、分子設計の自由度が高い有機化学の特長を活かし、光電変換素子として用いることのできる優れた性能をもつ有機分子の開発など、太陽電池の基礎研究として新物質の創製を目的とした。具体的には、1)ポルフィリン化合物を基軸とした平面状および曲面状に共役系の広がった化合物を合成し、その光学特性を評価する。2)ホスト分子としてのポルフィリン多量体とフラレンなどのゲスト分子との相互作用を制御する。3)新たな高機能性色素化合物を創製する、などを中心として展開した。優れた光機能性を有する巨大な π 共役系有機化合物を様々に合成することで、近赤外光を効率的に吸収する化合物の特長を理解し、それを活用する太陽電池の開発、すなわちエネルギー問題の解決につながる新しい化合物群の提案を目指した。

有機合成化学の最大の特徴は、世界に存在しない新しく興味深い化合物を自らデザインして生み出せることであり、研究代表者はその合成力を活かして新しい光機能性材料の創製に取り組んできた。とくに、分子を設計・合成し、それらの光学材料として機能評価や、光機能性を発揮する上で重要な、配列制御、組織化などにも重点を置いて研究を進め、得られた結果を解析し、分子デザインに反映させるという戦略を遂行した。既存の材料における高効率化・長寿命化・低コスト化はすでに多くの研究者によって進められているが、大きなパラダイムシフトを起こすには全く新しい革新的材料の創発が求められ、とりわけ有機化学分野に期待されていることは力量ある合成化学によって魅力的な物性をもつ新物質を世界に発信することである。フラレンやカーボンナノチューブに代表されるカーボン材料は既に実用化レベルに達する非常に優れた化合物であるが、合成デザインしづらい点や溶解性が低いため成型が困難であるなど難点も多い。翻って有機合成的にデザインでき高い溶解性を確保できるカーボンリッチ化学の確立により、これまでには達成し得なかった高効率化・長寿命化・低コスト化を強く期待できる。

本研究の目標は「斬新な機能性 π 共役系の構築」であり、現代有機化学の手法を駆使して、よりデザイン性の高い炭素材料の開発を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、炭素と炭素の結合に徹底的にこだわり、光電変換機能をもつ新物質の創製に全力を挙げて取り組んだ。これまでにない大きな π 共役系をもつ化合物の合成戦略および合成ルートを確立し、その物性を探索してきた。

本研究において取り組む課題を、1)優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の合成、



2) 曲面をもつポルフィリノイドの合成と π 共役系化合物の超分子的な組織体の形成を活かした高効率の電荷分離の達成、3)、挑戦的な π 共役系化合物の合成、に分類し、それぞれの課題についてこれまでの研究成果を報告する。いずれも魅力的な光物性や酸化還元特性を示す。

(2) 詳細

1) 優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の構築

ポルフィリンが光学材料研究の構成要素にふさわしい理由として、ポルフィリン間の電子的な相互作用を様々な結合様式で調整することにより、その吸収スペクトルを大幅に変化させることができることが挙げられる。ポルフィリン間の電子的相関が強くなるにしたがって吸収帯が長波長シフトする。これらの分子を多層的に組み合わせて用いることにより、太陽光を効率的に吸収するデバイスの作成が期待できる。特に縮環系ポルフィリン多量体は近赤外領域の光も吸収するため、他の有機化合物では達成できない効率で光捕集することができる。これらを達成するために、効率的なポルフィリン多量体の合成法を確立した。

i) 内部に空間を有する直接結合型環状6量体亜鉛錯体の合成に成功した(図1左)。また、チューブ状ポルフィリンを合成する目的で、フェニレン架橋環状ポルフィリン6量体亜鉛錯体の合成に挑戦し、ワンポット反応で6量体を得ることに成功した(図1右)。いずれも励起子結合によって広がりのある吸収帯をもつ。

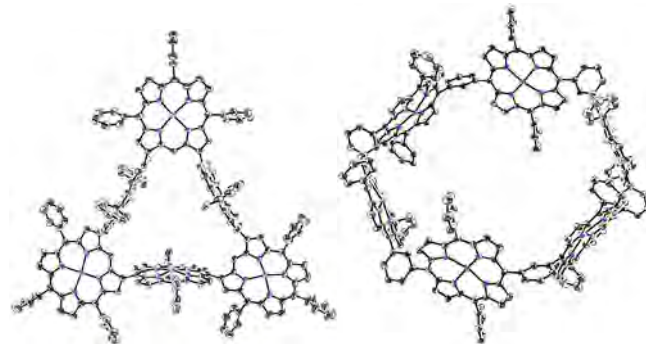


図1 直接結合型(左)およびフェニレン架橋(右)環状ポルフィリン6量体亜鉛錯体のX線結晶構造

ii) 異なる2種類の置換基をもつポルフィリン多量体(ドナー-アクセプター系)を縮環ポルフィリンに変換し、二光子吸収断面積を測定したところ、3量体が27,000 GM (1700 nm 励起)という巨大な値を示した。また、アクセプターポルフィリンを導入することで、その酸化電位を制御できることを実験的に確認した。

2) 曲面をもつポルフィリン多量体の合成とこれを利用した効率的な電荷分離が期待されるフラレン類の配列制御

光電変換材料に求められる条件として、光吸収のあとに続き効率的な電荷分離をするための分子設計が重要である。有機薄膜太陽電池の電子輸送部分にはその優れた電子物性からフラレン類がよく用いられる。光捕集部分に可視光から近赤外にかけて広範な波長の光を吸収することができるポルフィリン多量体を組み込むことで、効率的な光吸収と電荷分離の達成を目指した。ポルフィリンに代表される π 共役系化合物はそのほとんどが剛直な平面であるが、曲面 π 共役系の電子状態は非常に興味深いものであり、フラレンとの相性を考慮して、平面 π 共役系であるポルフィリンに曲面を導入することを試みた。凹曲面-凸曲面の特異的な相互作用を用いることで、フラレン(C_{60})との組織体の構造を制御することができる

ために、より高度なデバイスデザインが可能となり、これまでにない戦略で集積化が達成できると考えた。非常に特殊な構造をもつポルフィリン多量体とフラレン分子との相互作用を解明し、その電子状態や電荷分離についての理解も深まると予想できた。まず、チオフェン架橋ポルフィリン4量体の結晶構造から π 電子で囲まれた2カ所の空間を確認し、そこへ2つの C_{60} 分子を挟み込むことに成功した。次に、ピリジン架橋ポルフィリン2量体がなめらかな曲面をもち、 C_{60} 分子と溶液中及び固体中で会合することを明らかにした。

更に発展として、ポルフィリン環4枚を鈴木-宮浦クロスカップリングを用いて滑らかな曲面をもつ中空のチューブ状につなぎ合わせることに成功した(図2)。これと同類の単層カーボンナノチューブ(直径 1.4 nm)は、蒸発したフラレンと混ぜておくだけで、フラレンがその中空の空間に入り込み、できる構造はサヤエンドウのような形をしていることからピーポッドと呼ばれる。上述のポルフィリンチューブの直径もピッタリ1.4 nmであり、溶液中でフラレンと混ぜるとポルフィリンチューブの中にフラレンが入り込む。これらの超分子構造は溶液中でも結晶中でも解析に成功している。今後は異なる径や長さをもつ真のチューブの合成に期待がもたれる。

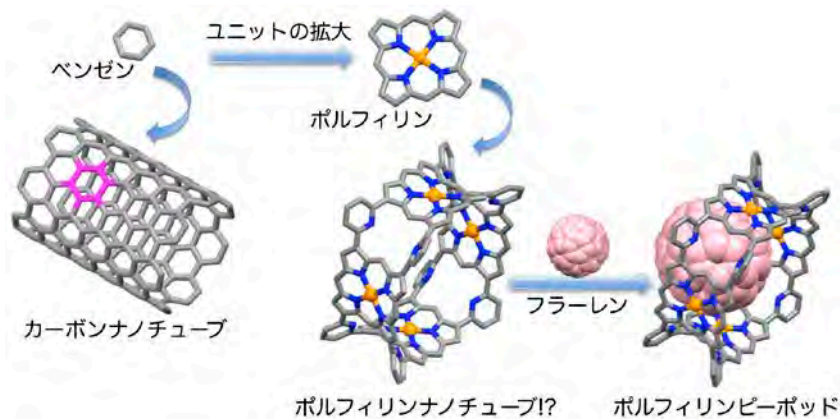


図2 ポルフィリンチューブおよびポルフィリンピーポッドの合成

3) 挑戦的な π 共役系化合物の合成

ポルフィリンとヘキサフィリンが直接繋がった化合物の合成に成功し、さらに、これを強く酸化することで、大きく共役系の広がった新規縮環ポルフィリノイドを得ることに成功した(図3)。その構造を反映して吸収スペクトルは1300 nmを越え、吸収末端は1600 nmに達した。

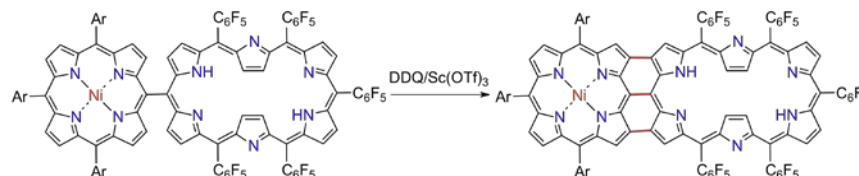


図3 ポルフィリン-ヘキサフィリン縮環体の合成

ほかに、i) ポルフィリンの多量化反応として非常に有用な酸化的カップリング反応が、コロールにも適用でき、直接結合型コロール多量体が得られることを発見した。ii) 効率良く近赤外領域の光を吸収する材料を合成する目的で、フェニレンを介してヘキサフィリンが繋がった2量体の合成に成功した。iii) β 位に結合したピリジンの配位能を利用して、ポルフィリンの外

周部に Pt(II)を介してフェニルアセチレンを結合することに成功し、二光子吸収断面積を測定した。これをヨウ素で酸化することでイソポルフィリンになることを見出した。芳香族性はなく、吸収帯が 1200 nm 付近にまで伸びていることを明らかにした(図4)。iv) ポルフィリンとヘキサフィリンが共役系を共有した化合物の合成に成功した。ポルフィリン側は 18 π 系の芳香族、ヘキサフィリン側は 28 π 系の反芳香族化合物である。

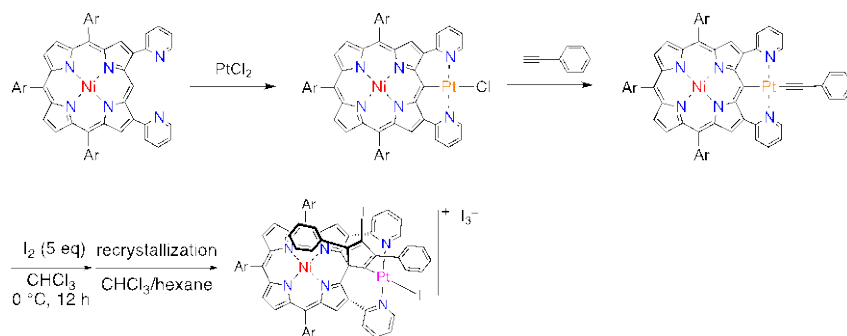


図4 イソポルフィリンの合成

また、アントラセン縮環ヘキサフィリンの合成に成功しX線結晶構造解析によって分子構造を明らかにした。非常に鋭い吸収帯が 1400 nm を超える。大きく広がった π 共役系と堅牢な骨格をもつことから、電気化学測定にて最大で 7 つの可逆な酸化還元波を観測した(図5)。2 光子吸収断面積を測定し、その値が縮環前から 3 倍になることを明らかにした。

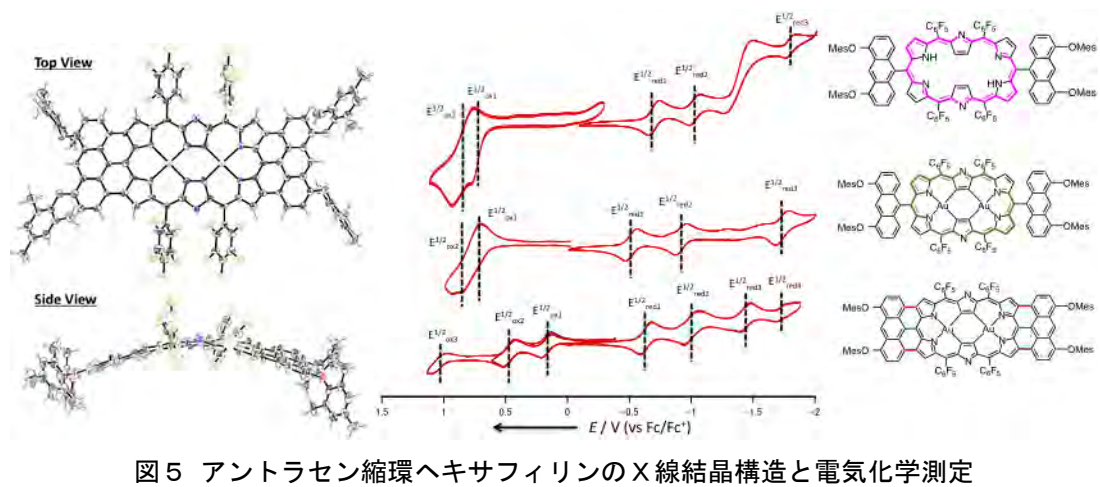


図5 アントラセン縮環ヘキサフィリンのX線結晶構造と電気化学測定

3. 今後の展開

有効に共役系の繋がった巨大 π 共役系分子の合成は今後も更に勢いを増して行われる。特に巨大な二光子吸収断面積を示す化合物など魅力的な光機能性をもつ化合物群をこれからも生産し続ける。有機合成技術力を活かし、従来は構造の制御が困難な化合物群のテーラーメイドを実現する。例えばカーボンナノチューブ合成における直径やカイラリティ制御は未だに困難であるが、筒状ポルフィリン4量体は、長さや径が完全に分子設計できるため物性が一義的に決まる。内部空間もフラレンの取り込みなどに利用可能なため、複合体としての機能化も大いに期待できる。そこで、水素結合などを利用して、真の超分子チューブの合成に挑戦する。また、様々な曲面状をもつポルフィリン多量体およびお椀型ベンゾサブポルフィリンの合成により、まったく

官能基をもたないフラレン類を固体状態で配向制御できつつある。ポルフィリンの中心金属等を調整することにより、薄膜太陽電池などへの応用が強く期待できる。

電子求引性部位を導入したポルフィリンテープは、その導入量によって酸化還元電位が微妙にコントロールできるため、色素増感太陽電池の構成要素として面白い。変換効率そのものが低くとも、今までは取り逃している近赤外領域の光エネルギーを取り込むことができることは意義深い。研究者の従前のスタイルにはなかったこれらの視点はまさに異分野交流の賜であり、今回のさきがけ研究に研究者自身が求めていたものでもあった。さきがけ研究者間の共同研究を活かし、いよいよデバイス化に挑む。

4. 自己評価

従前の概念にとらわれず、有機化学の真の限界を自らの手で実験的に明らかにしてきた。一見特殊な芳香族化合物に思われるポルフィリンが、実は通常のアレーンと同じく有機合成反応の基質として取り扱えることを見出し、遷移金属を利用したクロスカップリング反応により縦横無尽にポルフィリンを配置し、三次元的にポルフィリン多量体を構築する強力な手法を確立した。

本研究では、膨大な数の化合物を合成することにより、分野の異なる研究者の注意を引きつけ、有益なアドバイスを受けながら研究を進めた。研究計画で提案したチューブ状の化合物やフラレン類の配向制御については予定通り実施できた。また、これまではポルフィリンの光化学にばかり注目してきたが、酸化還元電位についても着目する意識がついたことで、今後の応用研究への大きな足掛かりを得た。

「巨大ポルフィリンアレイの有機合成と機能開拓」の業績に対して第60回日本化学会進歩賞および平成24年文部科学大臣表彰若手科学者賞の栄誉に浴した。研究成果は積極的に国際誌に投稿している。また、一部の成果については国際誌の表紙も飾り、他誌でハイライト記事として紹介されるなど、世界的に注目度が高くなっている。さきがけ研究採択以後、国内外の関連の学会から招待講演への依頼が多くなり、当該分野における活躍が世界的に認められてきている。

5. 研究総括の見解

荒谷博士は、卓越した有機合成技術を武器に、科学に対する鋭い感性をもって世界にない新しい縮合多環分子系の開発を提案し本さきがけ研究に採択された。研究期間は3年間であったが期待通り、次々と新しい分子系を開発し驚きと感動を与え続け、十分な研究成果を上げたと高く評価できる。その研究展開の様子は、躍動感、リズム感にあふれるという印象を周囲に与えるほどである。他研究者への大きな刺激ともなった。巨大ポルフィリンアレイの合成実績を基礎に、1)優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の合成、2)曲面をもつポルフィリノイドの合成と π 共役系化合物の超分子的な組織体の形成を活かした高効率の電荷分離の達成、3)、挑戦的な π 共役系化合物の合成、それぞれの研究項目で新しい分子系を開発し、自由自在に目的分子系、設計した分子系の合成に成功している。従来は、「これまででない分子系を合成する」という視点で自己増殖的に研究展開してきた感があるが、本さきがけ領域に加わったことで、従来に比してより多数の異分野研究者との交流による刺激、触発を受け、分子系の機能性、応用性、他分野との連携などの視点が加味されたと考えられる。今後の大い



なる展開が期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表 (全 31 報)

1. K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee, D. Kim, A. Osuka, Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 9856–9859. (selected as Inside Cover Picture) (Highlighted in *Synfacts*: 2012, 1318)
2. S. Anabuki, H. Shinokubo, N. Aratani, A. Osuka, A meso-Spiro[Cyclopentadiene-Isoporphyrin] from a Phenylethynyl Porphyrin Platinum(II) Pincer Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3174–3177.
3. T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, Porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1414–1418.
4. J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, A Porphyrin Nanobarrel That Encapsulates C₆₀, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16356–16357.
5. J. Song, N. Aratani, J. H. Heo, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, Directly Pd(II)-Bridged Porphyrin Belts with Remarkable Curvatures, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 11868–11869

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表 (国際会議 12 件、国内学会 40 件)

【国際会議 招待講演】

- Naoki Aratani, Takayuki Tanaka, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, Hybrid Porphyrin Tapes: Creation of Multi-Porphyrinic Systems with Large Two-Photon Absorption Properties, International Symposium on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), Jeju, Korea, July 1–6, 2012.
- Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Novel Fullerene Receptors based on Multi-Porphyrin Arrays, The first symposium on “Carbon Nanoforms”, Toledo, Spain, June 2–3 2011.
- Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Construction of Multi-porphyrin Arrays via Pd-catalyzed Coupling Reactions, 219th Meeting of the Electrochemical Society, Montréal, Canada, May 2011.
- Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Construction of Various Shaped Multi-porphyrin Arrays via Transition-metal Catalyzed Coupling Reactions, International Symposium on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), New Mexico, 6 July 2010.

【国内学会 招待講演】

- 荒谷直樹、光機能性巨大ポルフィリンアレイの構築、奈良先端未来開拓コロキウム 奈良先端科学技術大学院大学 平成 24 年 12 月 7 日
- 荒谷直樹、巨大ポルフィリンアレイの有機合成と機能開拓、日本化学会第 92 春季年会日



本化学会進歩賞受賞講演 慶応大学 平成 24 年 3 月 26 日

- 荒谷直樹、構造の明確な巨大ポルフィリンアレイの化学、第 3 回 Chembio ハイブリッドレクチャー 東京大学 平成 22 年 11 月 6 日
- 荒谷直樹、様々な形状をもつ巨大ポルフィリンアレイの化学、有機金属若手研究者の会 東京大学 平成 22 年 9 月 15 日
- 荒谷直樹、構造の明確な巨大ポルフィリンアレイの構築、日本化学会第 90 春季年会若い世代の特別講演会 近畿大学 平成 22 年 3 月 27 日

【受賞】

2010年 第 24 回若い世代の特別講演会講演(日本化学会第 90 春季年会)

2011年 第 60 回日本化学会進歩賞

2012年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2012年 日本化学会欧文誌 BCSJ賞

【著作物】

- N. Aratani, A. Osuka, Synthetic Strategies Toward Multiporphyrinic Architectures, Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard Eds. World Scientific: New Jersey, 2010, Vol. 1, Chapter 1. 1-132.
- 荒谷直樹、光機能性巨大 π 共役系化合物の創製、新エネルギーへの挑戦: 人工光合成をめざして、化学経済, 2011, 58, 62.
- 荒谷直樹、構造の明確な巨大分子を創る、飛翔する若手研究者、化学と工業, 2010, 63, 905.

【アウトリーチ活動】

サイエンスカフェ～化学と珈琲と音楽と～、平成 23 年 2 月 26 日



研究報告書

「光反応中心・光受容体蛋白質における光反応の分子制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 石北 央

1. 研究のねらい

「地上に降り注ぐ太陽光から有益なエネルギー源となる物質を生産する」という人工光合成の実現は、光化学系II (Photosystem II, PSII)の立体構造解明により、ますます現実味を帯びてきた。分子構造がわかれば原子間相互作用が推測でき、その分子が関わる化学反応解析も大きく進展する。本研究では、PSII結晶構造に理論化学的手法を適用することで、PSII水分解・酸素発生反応機構の解明に取り組む。この反応の仕組みがPSII蛋白質分子から抽出できれば、人工光合成の系を考える際の「さらに、何の視点が加われればもっと効率良く反応が進む系を構築できるのだろうか?」という、正しいストラテジーを明示することができるはずである。本研究の目指すところは、 Mn_4CaO_5 を取り囲むPSII蛋白質環境場を「 Mn_4Ca の関わる水分解反応を引き出すために適切に配置された場である」と解し、蛋白質環境の設計思想から、水分解反応に求められる条件を見出すことにある。

2. 研究成果

(1) 概要

酸素発生を行う蛋白質 photosystem II (PSII)での水分解反応機構を明らかにするため、蛋白質結晶構造に基づき分子化学・理論化学の立場で解析を行った。PSII蛋白質の解析だけでは困難な場合は、解析しやすい蛋白質をモデル蛋白質として取り上げ(例 プロトン移動現象解析に関して bacteriorhodopsin, photoactive yellow protein 等)、あわせて解析を行った。

(2) 詳細

光だけで水を酸素に分解する光合成膜蛋白質の反応機構: 「対称に隠れた非対称」Photosystem II(PSII)は、太陽光エネルギーを利用し、水分子から酸素を作り出す。この反応は、相同性が高いD1, D2という2つの蛋白質に埋め込まれた2分子のクロロフィル P_{D1} , P_{D2} の光励起反応から始まる。 P_{D1} , P_{D2} は2量体 $[P_{D1}, P_{D2}]$ として振る舞い、光を受けると一つの正電荷(+1)が生じて $[P_{D1}, P_{D2}]^+$ となる。この $[P_{D1}, P_{D2}]^+$ は非常に強い酸化力を持っており、究極的に水から電子を奪って、酸素に変える役割を果たしている。分光測定によれば、 $[P_{D1}, P_{D2}]^+$ は実際のところ8割の正電荷(+0.8)が P_{D1} 上に、残り2割(+0.2)が P_{D2} 上に「非対称」に分布した状態であることが知られている。D1側では金属性の Mn_4Ca を保持するため負電荷を帯びた酸性アミノ酸残基が多く分布する。一方、対するD2側は、中性・塩基性アミノ酸残基であることが多い。計算では、そういったD1, D2でアミノ酸が保存されていない箇所が中心となりPSII蛋白質内において P_{D1}^+ を(P_{D2}^+ に対して)安定化させていた。

- Keisuke Saito, Toyokazu Ishida, Miwa Sugiura, Keisuke Kawakami, Yasufumi Umena, Nobuo Kamiya, Jian-Ren Shen, and **Hiroshi Ishikita***
J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 14379-14388. "Distribution of the cationic state over the chlorophyll pair of photosystem II reaction center"
- Keisuke Saito and **Hiroshi Ishikita***
Biophys. J. **101** (2011) 2018-2025. "Cationic state distribution over the P700 chlorophyll pair in Photosystem I"
- Keisuke Saito, Jian-Ren Shen, and **Hiroshi Ishikita***
Biochim. Biophys. Acta **1817 (Bioenergetics)** (2012) 1191-1195 "Cationic state distribution over the chlorophyll α -containing P_{D1}/P_{D2} pair in photosystem II"
- Keisuke Saito, Jian-Ren Shen, and **Hiroshi Ishikita***
Biophys. J. **102** (2012) 2634-2640 "Influence of the axial ligand on the cationic properties of the chlorophyll pair in photosystem II from *Thermosynechococcus vulcanus*"

なお、クロロフィル分子の形状(歪み)は結晶中の各部位において特徴的であるが、カチオンの分布には、上述の蛋白質静電場に比べれば寄与は小さかった。

- Keisuke Saito, Yasufumi Umena, Keisuke Kawakami, Jian-Ren Shen, Nobuo Kamiya, and **Hiroshi Ishikita***
Biochemistry **51** (2012) 4290-4299 "Deformation of chlorin rings in the photosystem II crystal structure"

電子移動経路. 複数のコファクターによって構成される電子移動経路が蛋白質環境から受ける寄与を解析するため、フラビン蛋白質をモデル蛋白質として解析を行った。基質結合によって、活性部位構造が変化⇔電子移動を誘起する反応機構を解明した。

- **Hiroshi Ishikita***, Bryan T. Eger, Ken Okamoto, Takeshi Nishino, and Emil F. Pai
J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 999-1009. "Protein conformational gating of enzymatic activity in xanthine oxidoreductase"

PSIIの活性部位近傍に存在するTyrZの水素結合. PSIIの酸素発生部位Mn₄CaO₅上の水分子から電子を引きぬくD1-Tyr161 (TyrZ)は、D1-His190 と水素結合を形成している (proton "rocking" model)。PSII結晶構造では驚くことに、水素結合距離O_{TyrZ}-N_{His190}は2.46 Åである。この長さは、フェノール・イミダゾール化合物の最適化構造で見られる水素結合距離~2.8 Åと比べると、異常に短い。しかし、PSII蛋白質環境下QM/MM構造最適化を行ったところ、O_{TyrZ}-N_{His190}は2.47 Åとなり、結晶構造の結合長を再現した。その水素結合ポテンシャルを解析したところ、左右対称な形を持つsingle-well (ionic) H bondのものであった。これはTyrZとHisが同じ強さでHを引く、すなわち両者のpK_aがほぼ一致するために起こる現象である。

- Keisuke Saito, Jian-Ren Shen, Toyokazu Ishida, and **Hiroshi Ishikita***

Biochemistry 50 (2011) 9836-9844. "Short hydrogen-bond between redox-active tyrosine Yz and D1-His190 in the photosystem II crystal structure"

この現象を理解するため、「低障壁水素結合」についてモデル蛋白質を用いてあわせて検証を行った。

- Keisuke Saito and Hiroshi Ishikita*
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 109 (2012) 167-172. [Direct Submission, Edited by A. Fersht] "Energetics of short hydrogen bonds in photoactive yellow protein"
- Keisuke Saito and Hiroshi Ishikita*
Biochemistry 51 (2012) 1171-1177. "H atom positions and nuclear magnetic resonance chemical shifts of short H bonds in photoactive yellow protein"

蛋白質中の水分子D₂OのO-D stretching frequency計算

bacteriorhodopsin(BR)は光励起を利用してプロトンポンプ(プロトン移動)として機能する。一方、Anabaena sensory rhodopsin(ASR)は、アミノ酸相同性が高いにもかかわらず、プロトンポンプとして機能しない。FTIR測定の結果、蛋白質中で最も水素結合が強い水のO-D stretchingが、BRの場合は2200 cm⁻¹と強いのに対し、ASRの場合は>2500 cm⁻¹であることがわかっている。BRとASRのプロトンポンプ能の有無に対応していると思われる。私たちはD₂OのO-D stretchの波数を計算し、なぜBRとASRで対応する水の水素結合強度が大きく異なっているのか、その理由を明らかにした。

- Keisuke Saito, Hideki Kandori, and Hiroshi Ishikita*
J. Biol. Chem. 287 (2012) 34009- 34018 "Factors that differentiate the H-bond strengths of water near the Schiff bases in bacteriorhodopsin and Anabaena sensory rhodopsin"

3. 今後の展開

本研究では、蛋白質内におけるプロトン移動を水素結合という基礎的な要素から着実に理解することができた。また、プロトン移動の解析に対してどうアプローチすれば良いかの知見を十分に得ることができた。今後は、より複雑な、「Mn₄Caクラスター部位を含んだプロトン移動」すなわち「水分解反応機構」を解明すべく、1)本研究成果として得られたプロトン移動パス候補の機能検証、2)他にもパスの候補として挙げられている部位の検証、3)それぞれのパスの特性・個性、以上を明らかにしていきたい。また、肝心の水分解部位Mn₄Caクラスターの計算も行うことで、パスとMn₄Caクラスターのどの部位とが直接リンクしているのかも明らかにしたい。Mn₄Caクラスターの酸化状態変化とその際のプロトン移動に使われるパスとのリンクがはっきりすれば、水分解反応機構解明における大きな一歩となる。このような個性的なアプローチにより、世界に先駆けて水分解反応機構の解明に挑む。

4. 自己評価

本さがけ研究期間では、当初念頭にあった解析手法にとどまらず、必要があれば新しい手法も次々と取り入れていった。また、Photosystem IIだけにとどまらず、bacteriorhodopsinや



photoactive yellow proteinといった他の小さな蛋白質をモデル蛋白質としてとらえ、効率よく(=計算時間が早い、Photosystem IIに比べて複雑ではないので結果が解釈しやすい、等)水素結合、プロトン移動を解析できたことが大きく役だった。前者では水素結合の振動分光データの解釈や計算手法、水素結合ポテンシャルの解釈に関する経験値を増やせし、後者においては¹H-NMRや水素結合長と水素結合の強度との関連、低障壁水素結合の化学等を非常に深く学ぶことができた。また、これだけにとどまらず、両蛋白質の分野においても新たな重要な発見をすることができた。

これらの研究が果たしてさきがけ研究とどう関連するのか、周囲にはあまり理解してもらえなかったかもしれず、実際大変苦悩した時期もあったが、しかし研究総括は私を信じて自由に研究をやらせてくださった。そのおかげで、最後の最後になって、やっと花開くこととなった。最終年2013年になって立て続けに発表することができた二つのPNAS(米科学アカデミー紀要)の論文はPhotosystem IIのプロトン移動について新たに解明した反応機構に関する論文であり、これらの論文は、今までPhotosystem II以外の他の蛋白質で行ってきた「礎」的な研究がなければ、存在し得なかった。もし私がPhotosystem IIの研究だけをしていたとしたら、これらの点には興味すらわかなかつたかもしれない。こういった新たな箇所をついた結果の研究成果である。

ちょうど準備が整って、花も開き始めたこの時期にさきがけ研究期間自体は終了してしまうので、時間不足の感がどうしてもぬぐいきれないが、Photosystem IIのプロトン移動の研究に関して、申請時の予想を遙かに上回る高いレベルまで到達することができたと確信する。このさきがけ研究領域に参加できて本当に良かった。

5. 研究総括の見解

自然の不思議を「学び」、「理解する」研究姿勢、研究努力から得られる人類智としての研究成果は、その及ぼす波及効果は計り知れず、特に天然の光合成に学び、触発されて人工的な系、人工光合成を実現しようとする研究努力とは重層的に密接不可分の関係にある。石北博士は、自然を理解する視点を中心に、解析された実際の蛋白質結晶構造に基づいて理論化学の研究手法により、分子科学の立場から主に蛋白質集合体が発現する機能の解明に取り組んでいる。さきがけ研究では、光合成膜蛋白質、PSIIが発現する、電荷分離、水酸化の分子過程、水素結合ネットワークとプロトン移動等への取り組みと共に、他の蛋白質中における水素結合挙動の理解にも幅広く取り組んで研究を進めた。研究開始直後からPSII電荷分離状態の解析について実験事実と符合する瞠目すべき解釈を得ている。PSII以外の蛋白質中の水素結合挙動の解釈についても独自の視点で理解をすすめ、それらの基礎の上にPSII蛋白質中の水素結合挙動、プロトン移動挙動、など次々と研究成果を上げたことは高く評価される。その真摯な研究姿勢、研究成果が他のさきがけ研究者に大きいインパクトを与えた点も高く評価したい。今後の研究進展には大いに期待が持てる。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Keisuke Saito, A. William Rutherford, and Hiroshi Ishikita* “Mechanism of proton-coupled quinone reduction in Photosystem II” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* in press



- | |
|--|
| 2. Keisuke Saito, A. William Rutherford, and <u>Hiroshi Ishikita</u> * “Mechanism of proton-coupled quinone reduction in Photosystem II” <i>Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.</i> 110 (2013) 954-959 |
| 3. Keisuke Saito, Hideki Kandori, and <u>Hiroshi Ishikita</u> * “Factors that differentiate the H-bond strengths of water near the Schiff bases in bacteriorhodopsin and <i>Anabaena</i> sensory rhodopsin” <i>J. Biol. Chem.</i> 287 (2012) 34009-34018 |
| 4. Keisuke Saito and <u>Hiroshi Ishikita</u> * “Energetics of short hydrogen bonds in photoactive yellow protein” <i>Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.</i> 109 (2012) 167-172 |
| 5. Keisuke Saito, Toyokazu Ishida, Miwa Sugiura, Keisuke Kawakami, Yasufumi Umena, Nobuo Kamiya, Jian-Ren Shen, and <u>Hiroshi Ishikita</u> * “Distribution of the cationic state over the chlorophyll pair of photosystem II reaction center” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 133 (2011) 14379-14388 |

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】第17回日本光生物学協会年会

2012年8月17~18日、大阪大学 産業科学研究所講堂(8月18日)

石北 央「分子構造が語る蛋白質の光エネルギー利用のしくみ」

【招待講演】CREST 有機太陽電池シンポジウム

2012年7月13~14日、京都大学 宇治構内 おうばくプラザ・きはだホール(7月14日)

石北 央「光化学系II結晶構造が語る電荷分離のエナジェティクス」

【招待講演】光合成セミナー

2012年6月30日~7月1日、大阪大学 理学研究科 (豊中キャンパス) (6月30日)

石北 央「光合成研究の最前線 電子移動について」

【国際・招待講演】17th Intl Symposium on Flavins and Flavoproteins

2011年7月24~29日、University of California Berkeley, California, USA (7月26日)

Hiroshi Ishikita “Exploring redox reactions in proteins using the crystal structures”

【アウトリーチ活動】サイエンスカフェ@京都での講師

2011年9月19日、セカンドハウス ケーキワークス銀閣寺店

石北 央

【受賞】

平成25年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 受賞



研究報告書

「可視光エネルギーを駆動力とする触媒的分子変換システムの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 稲垣 昭子

1. 研究のねらい

本研究は、可視光エネルギーを精密有機合成反応における促進エネルギーとして利用しうる触媒システムの開発を目指している。太陽は膨大かつ無尽蔵なエネルギーを地球上に供給しているものの、希薄かつ断続的であるためにその効率的な利用が難しい。その太陽光を用いた発電や給湯システムはあるものの、精密有機合成反応へと利用した例はほとんどないのが現状である。われわれは、太陽光の主成分である可視光エネルギーを駆動力とする触媒的分子変換システムを構築するために、可視光を捕捉し、光照射下安定で、高活性を示す触媒を合成し、これを用いた触媒システムの構築を目的としている。

2. 研究成果

(1) 概要

光エネルギー捕捉ユニットとして可視光増感性ルテニウムポリピリジルユニットと、触媒中心となる有機金属ユニットを組み合わせることにより、様々な光増感性金属錯体を合成し、それらの同定や光物性を解明した。また、これらの錯体を用いて、可視光照射時におけるアルケン類の触媒的二量化反応の活性を比較することにより、光増感効果の高い触媒設計の指針を得ることができた。本系においては、光励起に伴う MLCT (metal-to-ligand charge transfer) がより反応中心側となる架橋配位子へ遷移させることにより、挿入反応に有利な構造変化をもたらすことが明らかとなった。このような実験事実は、DFT による励起状態計算および時間分解 IR を用いた高速分光においても裏付けられた。

このような事実をさらに触媒設計に生かし、さらに光増感効果の高い錯体合成に取り組んだ。光増感効果を高めるもう一つの因子として励起寿命に着目し、励起状態寿命が長くなることが報告されているバイクロモフォア錯体の合成に取り組んだ。可視光を吸収する色素としてルテニウムポリピリジル錯体およびイリジウムシクロメタレート錯体を選択し、もう一方の多環式芳香族(紫外光吸収)色素としてナフトレンを連結し、これらを直接連結した錯体のみが最も長寿命の励起種を生成することを明らかにした。このような錯体を用いると、可視光照射条件下で効率的にスチレン類の重合反応が進行し、光照射を停止すると重合反応も停止する。このような特色を生かし、暗所下で活性の高いモノマーと、照射時のみ重合するモノマーを組み合わせることにより、ブロック共重合体の組成を光で制御しえることが分かった。

(2) 詳細

研究テーマ A: 新規光増感性錯体の合成

我々は、可視光エネルギーを利用できる触媒開発として、新しい光増感性錯体の開発に取り組んだ。触媒部位として、有機金属ユニットを選択し、これらを可視光エネルギー捕捉ユニットと架橋配位子により連結することとした。(図1)

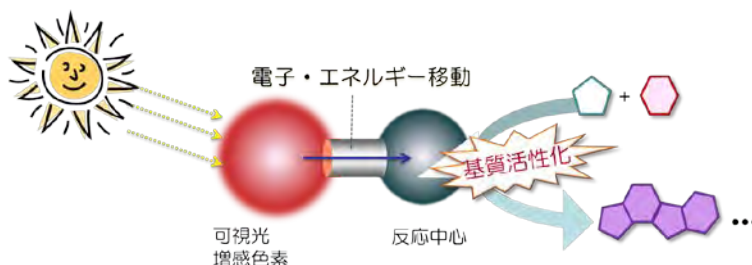


図 1 光増感性錯体

可視光捕捉ユニットには、としてルテニウム(II) ポリピリジル錯体およびイリジウム(III) シクロメタレート錯体を選択し、有機金属ユニットには様々な N,N-二座配位子と錯形成する Pd, Rh, Ru, Pt ユニットの導入に成功している。これらを連結する架橋配位子として主に窒素四座配位子である 2,2'-ビピリミジン配位子を選択した。これ以外にも、ビピリミジン配位子上の置換基導入や、新たな窒素多座配位子の合成にも成功している(図2)。

上述したような可視光捕捉ユニット、架橋配位子、有機金属ユニットを組み合わせた様々な光増感性錯体の合成に成功した。その中でテーマ C(後述)に関連して、パラジウムメチルユニットを導入した錯体について触媒反応探索が最も進み、それらの光物性調査を進めた。このように、電子的共役の強い連結様式を含む光増感性錯体の合成例は少なく、合成した錯体群はいずれも、これまでに例のない新規な錯体であり、その合成、光物性、反応性ともに大きなインパクトを与えた。

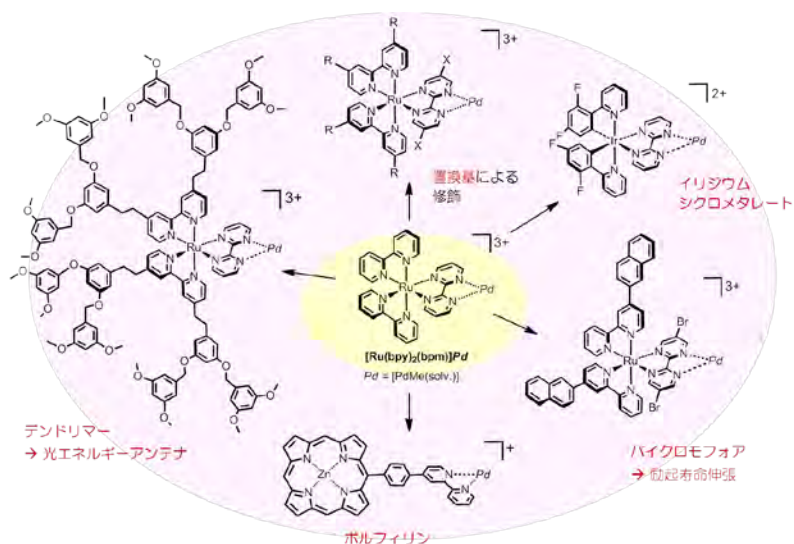


図 2. 様々な光増感部位を持つパラジウム錯体

研究テーマ B: 新規光増感性錯体の光物性調査

合成した一連の光増感性錯体の光物性として、紫外・可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率、発光寿命測定を行い、系統的にその光物性を調査した。また、フォトドックスに関連した重要な物性の一つである酸化還元特性をサイクリックボルタンメトリーにより調査した。系統的な調査に基づき、どのような修飾、ユニットの選択が光物性の影響を与えるか理解することができた。

本系の特色の一つであるビピリミジンを導入した光増感ユニット $[(bpy)_2Ru(bpm)]^{2+}$ の光化学過程自体、これまで明らかにされておらず、同領域のさきがけ研究者の一人である恩田先生（東京工業大学）との共同研究を通して、時間分解 IR による光化学過程の解析を進めた。

ピコ秒、ナノ秒領域の時間領域において、光励起種の架橋配位子側の C-H, C-C 伸縮振動数の変化が明確に観測された。これは、MLCT に伴い、電子遷移が架橋配位子側に起こることに伴う電子変化を反映していると考えられる。観測された各スペクトルピークを励起状態計算、重水素化体の測定によって帰属することができた（図 3）。

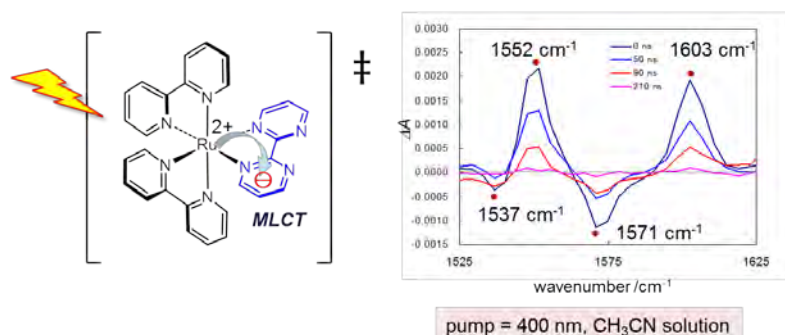


図 3. 時間分解 IR スペクトル（一部、400 nm, CH₃CN 溶液）

研究テーマ C: 新規光増感性触媒の触媒反応探索

これら一連の触媒的光増感反応は、律速段階における基質が取り込まれた反応中間体の光励起状態が大きく影響するため、基質依存性が高い。特に、Pd-Me ユニートを触媒部位として導入した光増感性錯体の反応においては、アルケン類に対して高い触媒活性と光増感効果を示した。この系の中間体の光励起状態の構造を DFT 計算によって明らかにしたところ、励起状態では、基底状態と比べて図の Pd-C 結合が 0.3 Å も伸長することに伴い結合が弱まり、これが励起状態における光の促進効果であることが見出された（図 4）。

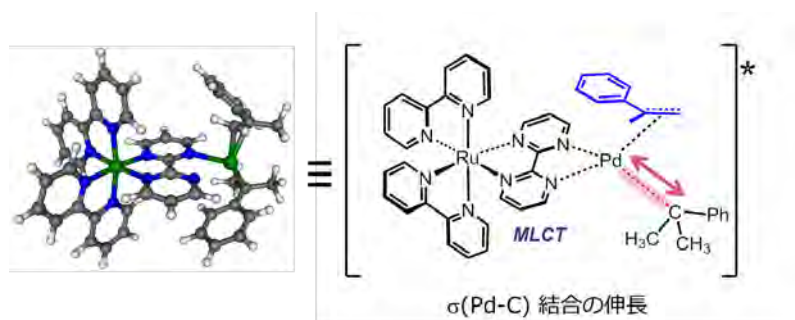


図 4. 励起状態における構造変化

合成した一連の光増感性触媒を用いて様々な反応へと展開した。たとえばナフチル基とルテニウムポリピリジルユニットあるいはイリジウムシクロメタレートを組み合わせたバイクロモフォア-Pd 触媒は、スチレン類の重合反応に高い光増感効果を示し、光照射時のみ重合反応が進行することを見出した。バイクロモフォア錯体の反応の特色を生かし、暗所下で重合する基質とスチレンの 2 種類の基質を組み合わせることにより、光照射時のみに主鎖にスチレンモノマーを導入したブロック共重合体が合成できることが分かった。ポリマー合成における新しい概念といえる。

様々な反応中心を導入することにより、多彩な触媒反応への展開が可能となった。Ru(bpy)(OH₂) ユニットの新たな N2-N3 型架橋配位子を介してルテニウムユニットに導入することにより、これまでの Pd ユニットの反応とは異なる反応探索が可能となった。この錯体は水分子を酸化することにより Ru=O 種を生成し、これがスルフィド、アルケン類の酸化反応をフォトレドックスにより触媒することを見出した。今後はこの反応をアルカン類への反応へと展開する予定である。

3. 今後の展開

長寿命の光増感性錯体の合成と物性評価、反応性の調査を進めることによって、どのような触媒をデザインすればよいか、また、どのような反応性に対して光の効果を発現するのかといったことを系統的に調査することができた。このようなことを踏まえて様々な触媒を開発し、光でのみ実現しうるような反応開発を目指す。また、マイクロ秒、ピコ秒オーダーの短寿命光励起種の電子状態を明らかにすることによって光を用いる反応の本質を解明したい。

4. 自己評価

さきがけ研究での 3 年間に於いて、様々な光増感性錯体を合成し、その光物性や反応性の調査に集中することができた。特に、光による触媒の励起状態の電子構造に対する影響を、さきがけグループ内の共同研究により測定したデータによって、その一端を解明することができた。自グループ内では測定できない高速分光システムにより、時間分解測定を進めることができ、これはさきがけ研究の大きな成果である。また、分野の異なるアドバイザーとの豊富なディスカッションの機会により、多くの刺激を受けた。

「可視光エネルギーを利用した精密有機合成」という本来の狙いに対して、直接的にアプローチでき、光反応の効率化、重合反応制御システムを開発し、これらの系における光励起状態の違いなどを明らかにすることができた。さらには、Ru-Ru 二核錯体を用いたフォトレドックスによって水中の酸素添加反応を見出すことができ、水を酸素源とした酸化反応という、光合成システムに共通する触媒反応開発を進めることができた。

すなわち、光による精密有機合成につながる触媒反応、素反応のバリエーションをひろげつつ、光を用いた触媒反応における、光の効果の本質を解明することができ、「光励起状態を利用した有機合成」という新しい領域に対して大きな一歩を踏み出すことができた。また、領域全体のテーマと深く関連した水を利用した触媒的光酸化反応の開発を進めることができた。

5. 研究総括の見解

稲垣博士は、主にパラジウム (Pd) 錯体を触媒反応サイトとして分子内に組み込んだ 2 核

金属錯体系におけるアルケン類の2量化、ポリマー生成の発見を基礎に、可視光を用いた新しい物質変換反応系の開発を提案し採択された。さきがけ研究開始直後より光捕集機能と電子活性化機能を兼ね備えた増感系錯体部位と触媒反応部位を電子共役させた多種類の2核金属錯体を合成し、精力的に反応探索に挑戦した研究姿勢は高く評価される。従来は触媒反応の視点から研究展開を図ってきたが、さきがけ領域内での刺激、多くのディスカッションを経て、光化学的視点からの反応設計、解析にも挑戦した。特に、さきがけ研究者との共同研究による時間分解赤外分光を駆使した電子励起状態の構造化学解析は異分野連携による研究事例として特筆されるものである。しかし、一方で反応探索により、興味深いカップリング反応、クロスカップリング反応を見出しながらも、展開の不十分さや、領域アドバイザーとのディスカッションを必ずしも充分には生かしきれず、やや消化不良となった側面があるのは残念である。研究期後半には水を原料とする可視光物質変化反応への手掛かりを得ており、これまでのディスカッションを充分に生かして今後の一層の展開を大いに期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Kei Murata, Mizuki Araki, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. "Syntheses, Photophysical Properties, and Reactivities of Novel Bichromophoric Pd Complexes Composed of Ru(II)-Polypyridyl and Naphthyl Moieties" <i>Dalton Trans.</i> , DOI:10.1039/C3DT50266J.
2. Hiroyuki Nitadori, Takeshi Takahashi, <u>Akiko Inagaki</u> , Munetaka Akita "Enhanced Photocatalytic Activity of α -Methylstyrene Oligomerization through Effective Metal-to-Ligand Charge-Transfer Localization on the Bridging Ligand" <i>Inorg. Chem.</i> , 2012 , <i>51</i> , 51-62.
3. Kei Murata, Masaharu Ito, <u>Akiko Inagaki</u> , Munetaka Akita "Photocatalytic Styrene Polymerization by Novel Bichromophoric Pd Catalyst having Long Excited-State Lifetime." <i>Chem. Lett.</i> , 2010 , <i>39</i> , 915-917.
4. Akiko Inagaki, Munetaka Akita "Visible-light Promoted Bimetallic Catalysis." <i>Coord. Chem. Rev.</i> , 2010 , <i>254</i> , 1220-1239. (invited review in "Frontiers in Organometallic Chemistry: 2010")

(2)特許出願

特になし。

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 2012.9.5. XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC)
"Modification of Visible-Light Sensitizing Moiety of Ru-Pd(Methyl) Complex Toward Efficient Catalyzed Photolysis" ○Akiko Inagaki•Hiroyuki Nitadori•Kei Murata•Munetaka Akita (oral)
2. 2012.9.6. XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC)
"Bichromophoric Palladium Complexes Bearing Ru(II) / Ir(III) and Naphthyl Chromophores: Reactivity Photoswitching of Styrene Polymerization." ○K. Murata, A. Inagaki, M. Akita (poster)
3. 2012.9.6. XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC)
"Visible-Light-Driven Organometallic catalysis" A. Inagaki, T. Koike, OM. Akita (oral)
4. 2010.10.17-21. The 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP2010) (Nisseki Yokohama Hall) ○H. Nitadori•L. Ordroneau•A. Inagaki•M. Akita•V. Guerchais•H. Le Bozec "Polypyridyl Metal Chromophores Bearing Diarylethene Unit: Photochromism, Luminescence, Nonlinear Optics" (Poster, ポスター賞受賞)
5. 2010.12.12 2nd Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPPCCS) "Syntheses and Photoreactivities of Bichromophoric Palladium Complexes Composed of Polypyridyl Ruthenium and Naphthyl Chromophores" ○K. Murata, A. Inagaki, M. Akita (口頭)
6. 2010.12.15 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) "Visible-light promoted bimetallic catalysis" A. Inagaki•OM. Akita (oral).
7. 2010.7.23 The 6th Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 6)
"Syntheses and Photocatalytic Reactivities of Pd Complexes Containing Bichromophoric Moiety Composed of Polypyridyl Ruthenium and Aromatic Compounds" ○K. Murata, A. Inagaki, M. Akita (poster)

研究報告書

「光合成膜タンパク質集合系の機構解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 出羽 毅久

1. 研究のねらい

光合成の初期過程では、光捕集および電荷分離反応が高効率で行われている。この過程を正確に理解することにより、人工光合成系の構築のための重要な知見を得ることができる。光捕集および電荷分離は光合成膜中に埋め込まれた色素-タンパク質複合体により行われており、紅色光合成細菌では光捕集タンパク質(LH2, LH1)および反応中心複合体(RC)が光合成膜中で高密度に配置されているが、その集合構造と機能との相関については不明である。これを明らかにするために、光捕集・電荷分離システムを人工的に構築し、その集合構造と機能を調べる。本研究では、諸種の平面脂質二分子膜系を構築し、その膜中での LH2 および LH1-RC の集合構造を原子間力顕微鏡(AFM)により分子レベルで詳細に観察する。また、LH2 から LH1-RC へのエネルギー移動および光電流計測により、集合体の機能を調べ、集合構造-機能相関の解明を行う。本研究により、究極の物質変換システムである光合成メカニズムを理解し、分子集合系が関与する膜タンパク質(酸素発生系光合成膜タンパク質(PSI, PSII)、チャネル、受容体など)の分子レベルでの機構解明のプラットフォームの構築へと展開する。

2. 研究成果

(1) 概要

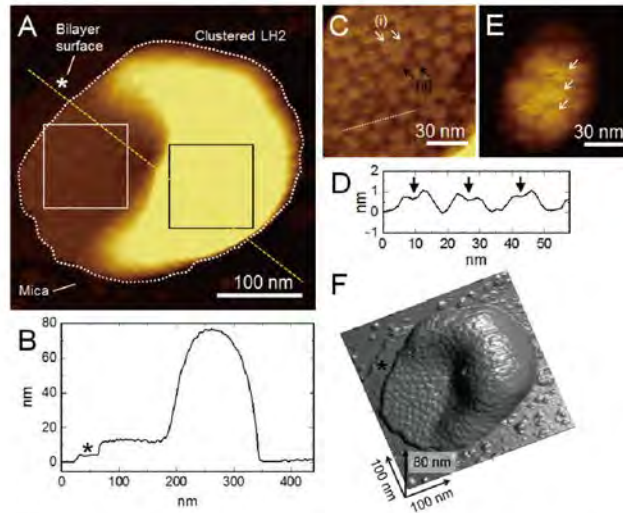
分子集合系を構築するために、(1)架橋反応による LH2 多量体の合成、(2)諸種の脂質二分子膜中での LH2 および LH1-RC の組織化を行い、集合構造と LH2 間のエネルギー移動効率との相関を明らかにした。(3)分子レベルでの LH1-RC の機能を評価するために、電流検出 AFM により、脂質二分子膜中で集合体形成した LH1-RC 分子の整流特性の検出に成功した。また、LH1-RC の光電流計測から、LH1-RC の配向と一致した光電流が観察された。(4)固体表面上に新規な手法による平面脂質二分子膜の形成に成功し、膜タンパク質(LH2/LH1-RC)集合系の機能解析のためのプラットフォームを作成した。

(2) 詳細

研究テーマ A「LH2・LH1-RC 分子集合体の形成とその機能評価」

【脂質二分子膜の効果】LH2 を諸種のリン脂質からなる脂質二分子膜中に再構成したところ、脂質種に依存した LH2 の集合構造が原子間力顕微鏡により観察された。ホスファチジルグリセロール(PG)膜中では、LH2 は単一分散あるいは2-4分子程度の小さなクラスターを形成する。ホスファチジルコリン(PC)膜中では、単一分散から密にクラスター化した状態まで不均一な分散状態となる。興味深いことに、光合成膜を模倣した脂質組成(PE/PG/CL)の膜中では、

LH2 の巨大なクラスター構造が観察された(図1)。LH2 を再構成した小胞(プロテオリポソーム)は、マイカ基板上で歪んだ小胞となって吸着する。高さプロファイル(B)より、LH2 を含まない脂質のみからなる二分子膜が最下層に存在することが分かる(*印)。その層の上に、LH2 が密に充填した層が形成されている(C)。タンパク質に富むこの層は非常に堅く、平面膜層からドーム型の膜層に続いている(C, E)。ドームの内



部は水層である。LH2 が密に充填した部分の AFM 像から、LH2 間距離(edge-to-edge)は約 2 nm であった(D)。この距離は、LH2 が直接接触して充填されているのではなく、脂質分子を介して集合していることを示している。このことから、LH2 の密な集合構造には脂質-タンパク質間相互作用が重要な役割を果たしていることが分かった。この相互作用にはリン脂質の PE または CL が寄与していると推察される。

上記 3 種類の膜系での蛍光寿命測定から、LH2 間のエネルギー移動に伴う早い蛍光減衰(励起一重項消滅)が認められた。そのエネルギー移動効率 は PG < PC < PE/PG/CL となり、より大きなクラスターほどより高いエネルギー移動効率を示した。脂質膜中で脂質-タンパク質間相互作用の違いにより、LH2 の集合状態が変化し、これによりエネルギー移動効率が調節されていることを示唆した。以上の結果から、脂質依存的に LH2 の集合構造が形成され、脂質のみの領域と密に充填されたタンパク質領域が共存する天然の光合成膜類似構造をもつ再構成膜系を構築することができた。

【LH2 多量体の形成とエネルギー移動】LH2 の多量体形成を化学架橋により行ったところ、6-9量体の LH2 が得られた。この LH2 多量体の蛍光寿命を調べたところ、LH2 間のエネルギー移動に伴う早い蛍光減衰は観測されなかった。この多量体を PG 膜中に導入することにより、LH2 間のエネルギー移動が認められた。この結果より、LH2 間のエネルギー移動は、脂質膜環境下において促進されると推察された。

【LH2/LH1-RC 共存膜系での集合構造とエネルギー移動】

LH2 および LH1-RC の共存系を諸種の再構成膜を用いて行った。上述の LH2 単独系と同様に、PG 膜、PC 膜、PE/PG/CL 膜中での集合体構造を AFM により観察した(図2)。PG 膜中では、LH2 と LH1-RC はほぼ均一に膜中に分散した(A, B)。PC 膜(C)および PE/PG/CL 膜中(D,

E)中では、LH2とLH1-RCは密に集合した構造が見られた。PE/PG/CL 膜系では、巨大なクラスター構造が観察され、そのクラスター内でLH1-RC同士がペアリングして存在している。これは、天然の光合成膜系でも見られる構造である。

LH2 から LH1-RC へのエネルギー移動を定常蛍光測定から調べたところ、エネルギー移動効率は PG < PC, PE/PG/CL の順となり、クラスター化がエネルギー移動に顕著な影響を及ぼしていることが分かった。

研究テーマ B「電流検出 AFM による LH1-RC 集合体の分子レベルでの導電特性」

LH2/LH1-RC 分子集合体中での LH1-RC の機能を分子レベルで調べるこ

とは、集合体の構造-機能相関の解明において極めて重要である。ここでは、その第一段階として、脂質膜中で形成したLH1-RC集合体に対して、電流検出 AFM により、その導電特性を調べた。図 3A に計測の模式図を示す。膜中に再構成した LH1-RC は図のように配向していることが AFM 観察から明らかになっている。LH1-RC 集合体(図 B の島状部分)上の赤印部分に電極となるカンチレバーを置き、バイアス電圧を走引すると、図 C の赤線の I-V 曲線が得られ、整流特性が観察された。これは図 A において、電極基板からカンチレバー方向への電子の流れに対応し、反応中心 RC での電子移動の方向と一致する。また、カンチレバーと接触圧との関係についても詳細に調べ、タンパク質分子集合体の分子レベルでの機能評価への道を開いた。

電極上に脂質膜と共に組織化した LH1-RC の光電流発生を調べたところ、図 A に示す方向への光電流が認められ、吸収スペクトルと一致するアクションスペクトルが得られた。これより、LH1-RC は脂質膜中で安定に且つ分子配向して存在し、機能することが認められた。

研究テーマ C「膜タンパク質集合体機能解析のための新規な平面脂質二分子膜の作成」

固体平面上に膜タンパク質を組織化することにより、諸種の表面科学的手法による構造、機能解析が可能になる。脂質膜中に再構成された LH2 および LH1-RC の機能解析のための

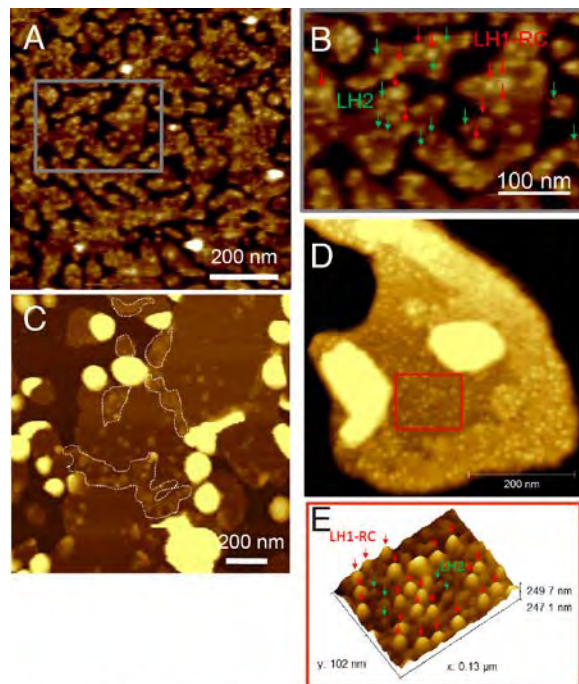


図2. 諸種の脂質膜(A, PG; C, PC; D, PE/PG/CL)中に再構成したLH2/LH1-RCの集合構造のAFM像。BとEはそれぞれAおよびDの拡大像。

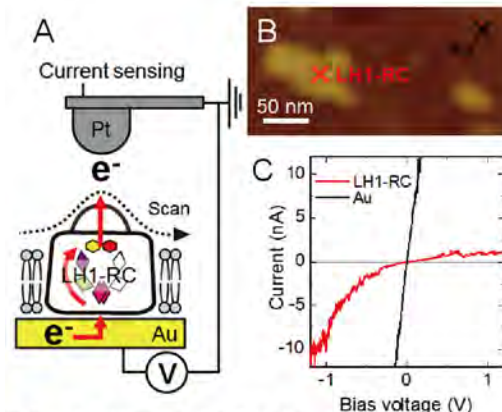


図3. (A) 電流検出 AFM による LH1-RC の導電性計測の模式図. (B) LH1-RC の再構成膜の Au- マイカ上での AFM 像. (C) LH1-RC の電流-電圧曲線.

新規な平面脂質二分子膜を開発した。

【脂質ドメイン中への LH2 および LH1-RC の選択的組織化】ある種の紅色光合成細菌では、LH2 と LH1-RC がそれぞれドメインを形成し存在していることが知られている。そこで、ここでは脂質が形成するドメインを利用し、ドメイン選択的に LH2 と LH1-RC を配置する手法を開発した。図 4 に示すように、カチオン化したカバーガラス(A)上に、アニオン性の脂質二分子膜をパッチ状に形成させる(B)。その後、LH2 を組み込んだカチオン性リポソームを作用させることにより、膜融合により脂質膜パッチに選択的に LH2 が導入される(C)。パッチの外部領域に対し、LH1-RC を組み込んだアニオン性リポソームを作用させると、LH2ドメインの外側に選択的にLH1-RCを含む平面脂質膜が形成された(D)。それぞれのプロセスは蛍光顕微鏡および AFM により確認した。ドメインサイズをナノレベルに制御することにより、天然の光合成膜類似の構造を有する人工膜の形成が期待出来る。

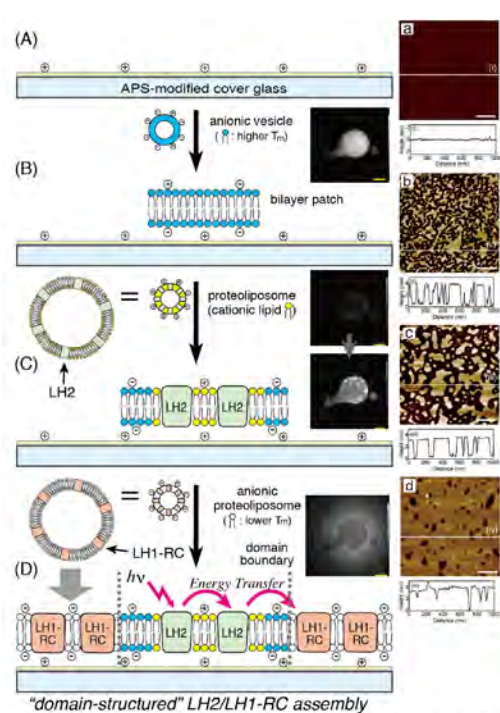


図4. ドメイン構造を有する LH2/LH1-RC 集合体の作成。ガラス基板上に、段階的に脂質膜と共にドメイン状に LH2 および LH1-RC を組織化できる。

【細胞膜と類似構造を有する繋ぎ止め平面脂質二分子膜の形成】膜タンパク質の大きな膜外ドメインは、固体表面との接触により機能を失うことが問題である。そこで、固体表面にアビジン分子を固定化し、その上に脂質二分子膜を形成させることにより、固体基板と膜外ドメインとの接触を回避することができた。図 5 にその模式図を示す。アビジン修飾基板上にピオチン化脂質を導入した LH2 および LH1-RC 含有リポソームを添加すると、基板上でリポソームがアビジン-ピオチン結合により繋ぎ止められる。その後、リポソーム同士を膜融合させることにより、基板上に繋ぎ止められた脂質二分子膜が形成する。膜外ドメインを有する LH1-RC は、基板と直接接することなく、側方拡散することが認められた。また、この膜中での LH2 から LH1-RC へのエネルギー移動も認められた。

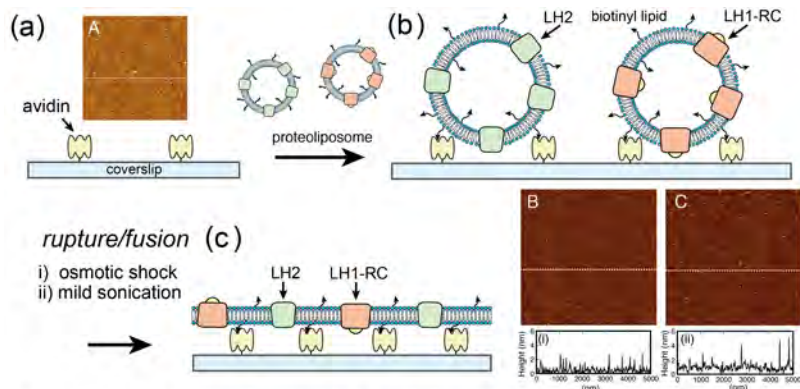


図5. 光合成膜タンパク質(LH2, LH1-RC)を含む繋ぎ止め脂質二分子膜の形成。ガラス基板と二分子膜間に約5nmの空間があり、生体膜類似の構造をもつ膜の形成に成功した。

3. 今後の展開

LH2/LH1-RC 集合系の最も興味深い点は光捕集から電荷分離のプロセスにおいて集合構造がどのように寄与しているかである。電流検出 AFM や光電流計測により、集光から電荷分離

の機能解析を行うことにより、天然の集合系の分子レベルでの機構解明に切り込めると期待出来る。また、高等植物系の光合成タンパク質(光化学系 II/光化学系 I)に対しても再構成法を用いて、集合構造と機能との相関の解明に繋げたい。得られた知見を元に、無機材料とのハイブリッド化による機能材料の創製に展開したい。

4. 自己評価

さきがけ研究期間では LH2 あるいは LH1-RC 単独系での構造体の構築と機能評価を重点的に行い、分子レベルでの集合構造と機能との関係に切り込むことができた。LH2/LH1-RC 集合系の最も興味深い「集光から電荷分離までのプロセス」の検討は今後の課題となった。

5. 研究総括の見解

人工光合成の研究展開において、「光合成の不思議」を1)理解し、2)学び、真似ながら、3)自然を超える、という研究姿勢、アプローチは肝要なものである。出羽博士は、天然の光合成反応の最も重要な機能である光捕集→電荷分離に焦点を当て、光捕集系II(LH II), 光捕集系 I (LHI)―反応中心(RC)を細胞外にいったん分離し、人工的な再構成により機能発現に相互がどのように連携寄与するかに切り込もうとする意欲的な研究提案をし採択された。研究開始直後は若干の誘導期間があったが、困難を解決しながらLHII単独系でリン脂質膜中に固定化することに成功し、エネルギー伝達について興味深い知見を得ている。また、LHII、LHI-RC 共存系でもリン脂質膜中への固定化に成功し、それぞれの集合状況、エネルギー伝達挙動を観測することを可能にしている。電流検出AFMでRC系での光電流検出にも挑戦した。さらに進んでは、できるだけ天然系に近い系を再構成する試料調整法の開発に挑戦し、LHII、LH I-RC 相互の光捕集、エネルギー伝達挙動の観察が可能になる人工膜合成への手掛かりを得ている。さきがけ 3年間で必ずしも所期の提案計画通りの目的達成までには至っていないが、多くの未知への挑戦を行い、困難を克服しながら今後の研究展開への着実な手掛かりを得たことは評価される。今後の一層の研究進展を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. A. Sumino, T. Dewa, N. Sasaki, M. Kondo, M. Nango “Electron Conduction and Photocurrent Generation of a Light-Harvesting/Reaction Center Core Complex in Lipid Membrane Environments” *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 1087–1092.
2. T. Dewa, A. Sumino, N. Watanabe, T. Noji, M. Nango “Energy Transfer and Clustering of Photosynthetic Light-Harvesting Complexes in Reconstituted Lipid Membranes” *Chemical Physics*, 2013 in press
3. A. Sumino, T. Sumikama, M. Iwamoto, T. Dewa, S. Oiki “The Open Gate Structure of the Membrane-Embedded KcsA Potassium Channel Viewed From the Cytoplasmic Side” *Scientific Reports* 2013, 3: 1063 | DOI: 10.1038/srep01063
4. A. Sumino, T. Dewa, T. Takeuchi, R. Sugiura, N. Sasaki, N. Misawa, R. Tero, T. Urisu, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, H. Hashimoto, M. Nango “Construction and Structural Analysis of

Tethered Lipid Bilayer Containing Photosynthetic Antenna Proteins for Functional Analysis”
Biomacromolecules, 2011, 12, 2850–2858.

5. A. Sumino, T. Dewa, M. Kondo, T. Morii, H. Hashimoto, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango “Selective Assembly of Photosynthetic Antenna Proteins into a Domain-Structured Lipid Bilayer for the Construction of Artificial Photosynthetic Antenna Systems: Structural Analysis of the Assembly using Surface Plasmon Resonance and Atomic Force Microscopy”
Langmuir, 2011, 27, 1092–1099.

(2) 特許出願

特になし。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議

AFM Observation of Self-Assembled Nanostructure of Light-Harvesting Membrane Proteins in Artificial Lipid Bilayers, T. Dewa, A. Sumino, Y. Nakano, T. Noji, and M. Nango
3rd Kanazawa Bio-AFM Workshop November 5 – 8, 2012, Kanazawa, Japan

Construction of Supramolecular Assembly of Photosynthetic Antenna Proteins in Lipid Bilayers: AFM Observation, Energy Transfer, and Photocurrent Generation., Takehisa Dewa
Engineering Lipid Bilayers, Weetwood Hall, Leeds (UK) Sept6–9 (2012) Invited

サイエンスカフェ

「光合成で協力して働く分子たち ~ソリストな分子とオーケストラな分子たち~」

平成22年3月18日(木)サイエンスカフェ・ガリレオ・ガリレイ 名古屋ルーセントタワー1F

総説

光合成アンテナ膜タンパク質の集合構造と機能, 出羽毅久, *Membrane*, 2013, 38, 70–75.

研究報告書

「ホスファアルケン系配位子を持つ鉄錯体を触媒とする二酸化炭素の高効率光還元反応」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 中島 裕美子

1. 研究のねらい

近年、低コストで環境調和性に優れた化学合成プロセス開発の鍵として、安価で低毒性の鉄錯体に多くの注目が集められている。一方、鉄錯体はその取り扱いが困難であることから、これを合成的に有用な反応の触媒として応用した例は、貴金属錯体のそれに比べると未だ極めて少ない。鉄錯体を利用した二酸化炭素光還元の試みも例外ではなく、すでにポルフィリンやフタロシアンニンなどを支持配位子とする鉄錯体触媒が数例報告されているものの、反応機構において不明な点が多く、反応効率に改善の余地が大きく残されているのが現状といえる。

鉄錯体の取扱いが困難な理由は、鉄錯体が容易にスピン反転を起こして反磁性と常磁性の二つの磁性状態をすばやく行き来することから、しばしば反応性に劇的な変化が起こり、その制御が極めて難しいためである。そこで本研究ではPNPピンサー型ホスファアルケン系配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子(BPEP)を支持配位子として鉄錯体を合成し、これを用いて二酸化炭素の光還元反応に取り組んだ。炭素-リン間に二重結合を有するホスファアルケン系配位子は、リン原子上に存在する孤立電子対によりホスフィンに匹敵する σ 供与性を示すとともに、P=C結合上に極めてエネルギー準位の低い π^* 軌道を持つため遷移金属に対して強い π 受容性を示す。また、BPEPは強固なピンサー骨格を有し、不安定化合物の適度な安定化にも有用であることが期待される。したがって、このような柔軟な電子的特徴を有するホスファアルケン配位子を巧みに操ることにより、well-definedな二酸化炭素還元触媒を構築すれば、鉄中心のレドックスを含む二酸化炭素還元サイクルにおいて発生する、種々の反応中間体を安定に取り出し、反応メカニズムの詳細を議論することが可能となると考えた。

本研究ではまず、鉄電子状態が二酸化炭素還元に関与する影響を体系的に理解することを第一の目的とし、ホスファアルケン系配位子を用いて鉄中心に多様な電子配置を構築し、それらと二酸化炭素の反応を精査した。さらに、well-definedな鉄錯体二酸化炭素還元触媒の構築と、反応機構解明の取り組みから、最終的には二酸化炭素の高効率光還元反応達成の糸口を見出すことで、発展途上であった鉄錯体を用いた二酸化炭素還元の取り組みにブレイクスルーをもたらすことを目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、PNPピンサー型ホスファアルケン系配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)を用いて、種々の鉄(II)、鉄(I)、鉄(0)錯体を合成した。特に、二酸化炭素還元に関与する低酸化状態にある鉄(I)および鉄(0)錯体については、高スピンおよび低スピント、可能なすべての電子状態を再現することに成功した。得られた錯体については、各種スペクトル測定および

び理論計算により電子構造を明らかにし、これらがBPEPの π 受容性によって適度に安定化を受けていることを明らかにした。さらに、得られた錯体と二酸化炭素の反応を系統的に検討した。また、強い還元力を有し、二酸化炭素の還元により有効と期待される鉄(0)錯体については、BPEPの窒素類縁体であるビス(イミノ)ピリジン(PDI)配位子を持つ鉄(0)錯体 $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ を用いても、その反応性解明に取り組んだ。その結果、強固なピンサー骨格により適度に安定化を受けながらも、配位不飽和鉄(0)種前駆体として働く $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ を用いることで、well-definedな二酸化炭素の還元サイクルを構築することに成功した。

詳細な機構解析により、 $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ による二酸化炭素の還元過程では、一分子の二酸化炭素が一酸化炭素および酸素イオンへと変換($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$)されることを明らかにした。また、反応で生成する酸素原子を Me_3SiOTf との反応によりシリルエーテルにまで分子変換することにも成功した。さらに、還元剤として Na/Hg を用いることにより、TON 2.4 と極めて低いながら触媒的に反応が進行することを見出した。本反応は、二分子の二酸化炭素が不均化するにより進行し、副生成物として炭酸イオンが生成する、従来の機構($\text{CO}_2 \rightarrow 1/2 \text{CO} + 1/2 \text{CO}_3^{2-}$)と比べると、一分子の二酸化炭素から等モル量の一酸化炭素が生成するため、原子変換効率が高い。このような反応は、これまでにない全く新しい二酸化炭素還元手法であり、今後反応条件の検討や反応場設計することにより、更なる発展が期待される。

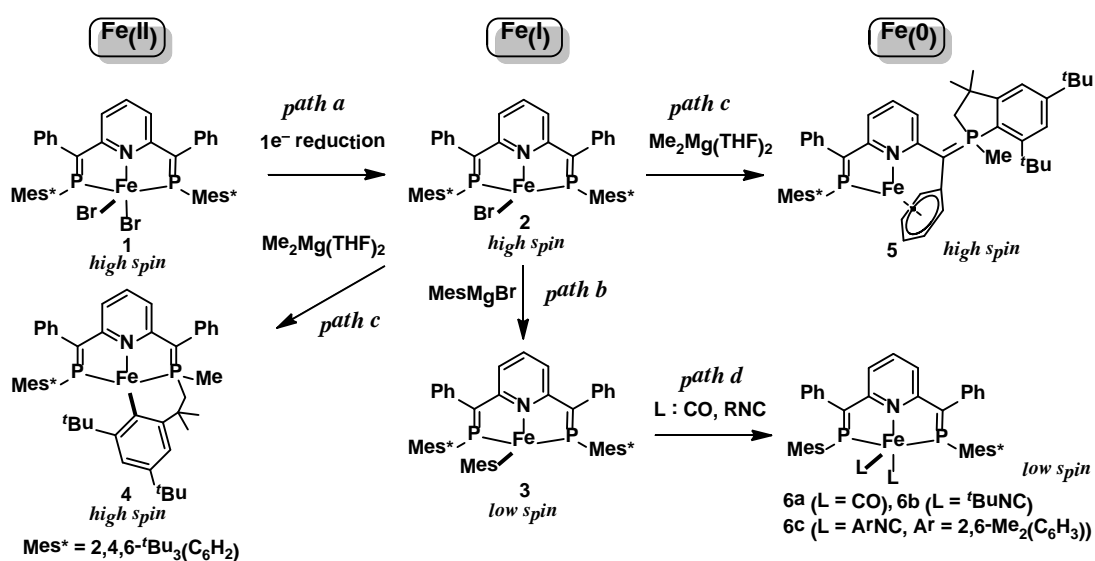
(2) 詳細

研究テーマ A 「PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を有する鉄錯体の合成、電子構造」

PNPピンサー型ホスファアルケン配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)配位子と臭化鉄(II)から得られる鉄(II)錯体 $[\text{FeBr}_2(\text{BPEP})]$ (1) を出発原料とし、様々な電子状態を有する鉄錯体の合成に成功した。錯体 1 は、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ や KC_8 などの還元剤と容易に反応し、一電子還元により配位不飽和な 15 電子錯体 $[\text{FeBr}(\text{BPEP})]$ (2) が単一錯体として得られた (Scheme 1, path a)。錯体 1 は $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ によっても一電子還元を受け、錯体 2 を中間体として経て、鉄(I)錯体 3 へと変換された (Scheme 1, path b)。鉄(I)錯体種は、ヒドロゲナーゼやニトロゲナーゼなどの生体酵素において重要な役割を担うことが知られており、その反応性について、有機金属化学分野だけでなく、生物無機化学の観点からも多くの注目を集めてきた。しかしながら、鉄(I)錯体は、鉄としては極めて珍しい酸化状態にあり、不安定で取扱いが困難であるために、配位不飽和な鉄(I)錯体を合成・単離に成功した例は、これまで数例が知られているのみである。錯体 2 および 3 は、鉄中心とBPEPの π^* 軌道との結合性相互作用に基づく分子全体に広がる非局在化軌道を有することにより安定化されていることを各種スペクトルおよびDFT計算によって明らかにした(論文発表 1、4)。

錯体 2 と $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ との反応では鉄(II)錯体4に加えて、新たに鉄(0)錯体 5 が得られた (Scheme 1, path c)。さらに、錯体 3 と種々の π 受容性配位子との反応では、鉄(0)錯体 6 が得られた (Scheme 1, path d)。錯体 2 および 5 は高スピン、錯体 3 および 6 は低スピン状態であり、これらを持って、BPEPを支持配位子として用いることで、二酸化炭素還元には有用と期待される低酸化状態の鉄(I)および鉄(0)錯体を取り得る全ての電子配置を構築することができた。

本研究テーマでは、以上の取り組みに加え、取扱いが容易な銅、ルテニウム、イリジウムを用いても BPEP を有する種々の錯体を合成し、これらをモデル錯体として用いることによっても、鉄錯体の電子状態および反応性の解明に取り組んだ(論文発表 3、5)。



Scheme 1. BPEP を有する種々の鉄錯体の合成

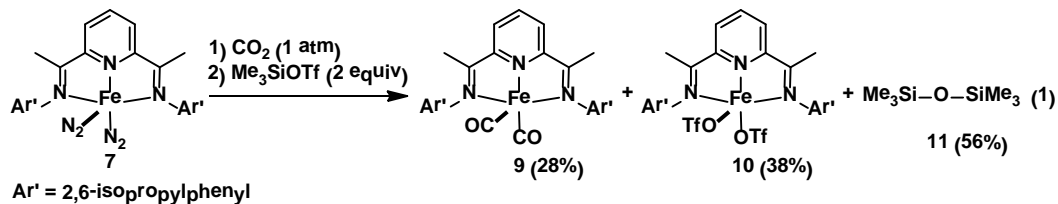
研究テーマ B「ピンサー型ホスファアルケン配位子を有する鉄(0)錯体による二酸化炭素の還元」

二酸化炭素は一電子還元を受けると不安定な $\text{CO}_2^{\cdot-}$ へと変換される。これに対し、二酸化炭素の多電子還元は、安定な一酸化炭素やギ酸が生成するため、一電子還元に比べると大幅に容易に進行する。このような理由から、高効率二酸化炭素還元の実現には、二酸化炭素への速やかな多段階電子移動を可能とする、より低酸化状態にある鉄錯体反応場の構築と反応性解明が必要不可欠といえる。そこで、本取り組みでは、研究テーマAで合成した種々の低酸化状態にある錯体 1-6 に加え、BPEPの窒素類縁体であるビス(イミノ)ピリジン(PDI)を持つ鉄(0)錯体 $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ (7) と二酸化炭素との反応にも取り組んだ。PDIは、BPEPと同様に σ 供与性に加えて空の π^* 軌道に起因して強い π 受容性を示す。また、錯体 7 はPDIの強固なピンサー骨格により適度な安定化を受けながらも、容易に窒素を放出することで反応活性な配位不飽和種の前駆錯体となることが知られているため、鉄(0)錯体の反応性解明には適しているものと期待した。

錯体 1 は室温で二酸化炭素と徐々に反応し、一部 $[\text{BPEP-H}]^+[\text{FeBr}_4]^-$ (8) へと変換された。化合物 8 は鉄(III)中心を有することから、錯体 1 の一電子酸化を伴う反応であることが示唆された。次に、鉄(I)および鉄(0)錯体の反応性解明に取り組んだ。配位不飽和性の高い錯体 2 および 5 は室温で速やかに二酸化炭素と反応することを明らかにした。しかしながら、これら反応は極めて複雑であり、さらに生成物が不安定であるために、中間体の同定や反応機構の詳細解析には至らなかった。錯体 5 の反応については、おそらく、BPEPの強固なピンサー骨格が保持されていないことが生成物の不安定性に起因しているものと考えた。一方、鉄(0)錯体 6 はBPEPのピンサー骨格を保持しているものの、配位飽和であるため二酸化炭素に活性を示さなかった。これに対し、ピンサー配位子を有し、さらに配位不飽和前駆錯体として機能する錯体 7 は、速やかに二酸化炭素と反応することを見出した。

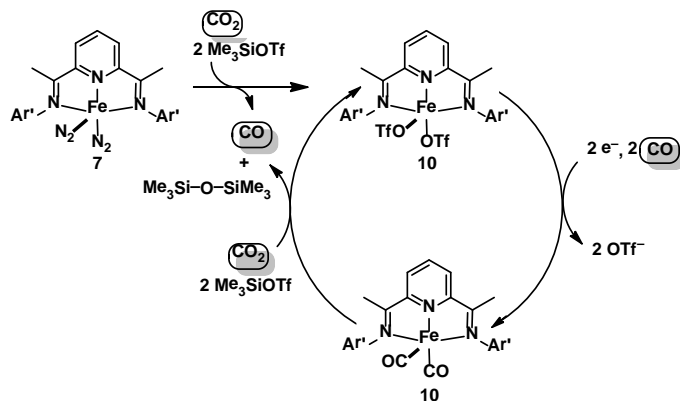
錯体 7 は二酸化炭素と室温で瞬時に反応し、溶媒に不溶な無機塩および遊離の配位子へと変換された。一方、本反応を過剰量の Me_3SiOTf 存在下で行うと、鉄(0)ジカルボニル錯体

[Fe(CO)₂(PDI)] (9) が 28%の収率で得られたのに加え、鉄(II)錯体[Fe(OTf)₂(PDI)] (10) (38%) および Me₃Si-O-SiMe₃ (11) (56%) の生成を確認した(式 1)。



本反応では、化合物 11 が一酸化炭素のほぼ等モル量生成したことから、一分子の二酸化炭素が形式的に一酸化炭素および酸素イオンへと変換された (CO₂ → CO + O²⁻) ことが示唆された。これまで、錯体を用いた二酸化炭素からの一酸化炭素生成は、二分子の二酸化炭素が不均化することにより進行し、副生成物として炭酸イオンが生成することが知られている。これに対し、本反応では一分子の二酸化炭素と等モル量の一酸化炭素が生成するため、原子変換効率の高い反応として極めて興味深い。このような二酸化炭素の還元的C-O結合切断は、配位不飽和鉄錯体を用いた反応がこれまでに二例のみ報告されている。一方で、熱力学的に安定な生成物を与えるこれらの報告と異なり、本反応で生成する錯体 9 のカルボニル配位子は置換活性であり、さらに二酸化炭素と反応することが可能であった。また、錯体 10

は還元剤との反応により鉄(0)錯体を再生可能であったことから、本錯体を用いて二酸化炭素還元サイクルが達成された(Scheme 2)。そこで、還元剤としてNa/Hg存在下、錯体 7 と二酸化炭素(一気圧)および Me₃SiOTf (20倍モル量) の反応を行うと、錯体 9 が錯体 7 に対して 55%の収率で生成したのに加え、遊離の一酸化炭素 (1.3 倍モル量) が生成した。この結果、一酸化炭素は錯体 8 に対して 2.4 (= 0.55 × 2 + 1.3) 倍モル量生成したこととなり、極わずかながら触媒的に反応が進行したことが明らかとなった。



Scheme 2. 錯体 8 による二酸化炭素の還元サイクル

3. 今後の展開

本研究では、強固なピンサー配位子を用いて配位不飽和性の高い鉄(0)錯体反応場を用いて well-defined な反応系を構築し、原子変換効率の高い新しい二酸化炭素還元機構に基づく、二酸化炭素還元サイクルを構築することに成功した。このような二酸化炭素の還元的 C-O 結合切断は、すでに配位不飽和鉄錯体を用いた反応が二例のみ知られていたものの、本機構に基づき新しい触媒サイクルを構築した本研究の意義は極めて大きい。さらに、切断片である酸素原子の分子変換を達成した点も特筆に値する。本反応を基軸として、今後反応の詳細理解と新たな反応設計を行えば、二酸化炭素の高効率還元による一酸化炭素合成のみならず、切断片である酸素原子の分子変換技術を利用することで、二酸化炭素と有機基質からの有用

化合物の直接合成など、高次の合成プロセスが達成されることも期待されるなど、これまでの二酸化炭素還元の様式を超えた、全く新しい触媒反応の開発にも発展するつながることが期待される。また、鉄錯体還元段階における光エネルギーの利用も、今後の大きな課題の一つである。

4. 自己評価

鉄錯体の電子状態理解に基づく反応理解という新しい試みにより、well-definedな二酸化炭素還元サイクルを構築し、鉄錯体の有用性を示すことが出来た点は、鉄錯体化学という学術的観点から極めて意義深い。また、新しい二酸化炭素還元機構を実証し、さらにこれを用いて触媒反応にまで展開したことから、二酸化炭素還元化学の発展に大きく貢献したといえる。一方で、鉄錯体の電子状態が反応に与える影響や二酸化炭素と鉄中心との相互作用など、鉄錯体による二酸化炭素還元反応の電子レベルにおける系統理解は未だ不十分である。また、機構解析に適した well-defined な反応系の構築に成功したものの、光還元反応を展開するまでに至らなかった点において、本研究の最終目標とする高効率二酸化炭素還元反応の達成には、現時点でようやくスタート地点に立った段階といえる。

5. 研究総括の見解

中島博士は、有機金属化学、金属錯体の合成とキャラクタリゼーション領域における研究実績を基礎に、人工光合成系構築の基本単位となり得る二酸化炭素還元反応を鉄錯体で進行させようとする意欲的な研究提案を行い採択された。鉄錯体の配位子としてホスファアルケンに着目した独創的な取り組みを行い、還元状態にある複数の鉄錯体の合成とキャラクタリゼーションに成功した。二酸化炭素との反応に挑戦し、期待通り一部の錯体で二酸化炭素との反応性を有することを見出したが、現象が非常に複雑であり、残念ながらさきかけ研究期間内には反応の全容解明には至っていない。しかしながら、臨機応変に配位子を窒素類縁体に展開し、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応が進行することを見出している。還元剤を共存させることにより触媒サイクルを有する反応系構築の手掛かりも得ることができた。着実な研究努力の結果、所期の目的である鉄錯体による二酸化炭素の還元を展望する手掛かりを得る段階までに展開したことは評価したい。残念ながら、光化学反応を組み入れた還元系の構築には至らなかったが、今後の取り組みを大いに期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Nakajima, Y.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Tamada, Y.; Ono, T.; Ozawa, F. "Electronic Structure of Four-Coordinate Iron(I) Complex Supported by a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand" J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 9934-9936.

2. Nakajima, Y.; Nakatani, M.; Hayashi, K.; Shiraishi, Y.; Takita, R.; Okazaki, M.; Ozawa, F. "Synthesis and Structures of Platinum Diphenylacetylene and Dithiolate Complexes Bearing Diphosphinidene-cyclobutene Ligands (DPCB-Y)" New J. Chem. 2010, 34, 1713-1722.

3. Nakajima, Y.; Shiraishi, Y.; Tsuchimoto, T.; Ozawa, F. "Synthesis and Coordination Behavior

of Cu ^I Bis(phosphaethenyl)pyridine Complexes” Chem. Commun. 2011, 47, 6332–6334.
4. Nakajima, Y.; Ozawa, F. “Redox Chemistry of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron Complexes” Organometallics 2012, 31, 2009–2015.
5. Chang, Y.-H.; Nakajima, Y.; Ozawa, F. “Bis(phosphaethenyl)pyridine Complex of Iridium(I): Synthesis and Catalytic Application in <i>N</i> -Alkylation of Amines with Alcohols” Organometallics in press.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

- 1) 「Synthesis and Properties of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron Complexes」Yumiko Nakajima, Ozawa Fumiyuki, NSYU-KU Bilateral Symposium on Materials Chemistry, Kaohsiung, Taiwan, 2009. 9.
- 2) 「 Electronic Structures of Iron and Cobalt Complexes Bearing a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand」 Yumiko Nakajima, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Wakayama, (2011.9).
- 3) 「低配位リン配位子(BPEP)を有する 3d 金属錯体の合成、構造および反応」, 中島裕美子, 小澤文幸, 日本化学会第 92 春季年会 特別企画「遷移金属と典型元素のマリアージュ」, 神奈川, (2012.3).
- 4) 「ビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子を有する 3d 金属錯体の創製」, 中島裕美子, 静岡大学, 静岡大学サイエンス月間 ワークショップ, 静岡, (2010.3).

研究報告書

「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 正岡 重行

1. 研究のねらい

現在、人類が直面しているエネルギー・環境問題の克服に向け、太陽光エネルギーを用いて水を直接分解し、水素と酸素を製造する人工光合成技術に関する研究が高い注目を集めている。人工光合成反応の研究は、半導体などの無機物質を用いた不均一系光触媒による研究と、金属錯体や有機分子を用いた均一系光触媒による研究の二つに大別される。特に、天然の光合成に匹敵する機能を発現させるためには、生体機能の中核を担い、且つ、触媒活性点の反応性を分子レベルで制御することが可能である「金属錯体」が極めて重要な研究対象といえる。

水の四電子酸化反応(酸素発生反応, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)は、人工光合成システムを構築するために不可欠なプロセスであるが、高い活性・耐久性を有する水の四電子酸化触媒の開発は困難であるとされていた。天然の光合成では、マンガン四核錯体が水の四電子酸化の活性中心に用いられていることから、これまでの人工触媒の開発研究では、二核以上の多核錯体を用いて検討が行われてきた。しかし、高い活性・耐久性を有する触媒の開発は長年の課題であった。ところが、最近、数種のルテニウム単核錯体の特異的に高活性であることが、本研究者の研究グループを含む複数の研究グループから報告された。特に、二核錯体触媒系において大きな問題とされていた触媒耐久性が、いくつかの単核触媒系においては飛躍的に改善されることがわかった。以上の研究成果は、金属錯体型人工光合成システムを構築するための重要な知見であると考えられた。

本研究では、金属錯体を触媒とした水の可視光完全分解を達成するための基盤技術の確立を目的とした。具体的には、ルテニウム単核錯体を対象とした酸素発生触媒反応に関する研究が、水の可視光完全分解を可能とする高活性酸素発生触媒創製の足掛かりとなると考え、これらのルテニウム単核錯体を用いた触媒的酸素発生反応の機構解明を行うことを第一の目標とした。次いで、解明された反応機構に基づき、高活性触媒を創製することを目指した。更に、上記の酸素発生反応に関する研究と並行し、還元側半反応である水からの水素発生反応や、人工光合成反応場の構築を目指した錯体触媒の界面集積にも取り組むこととした。以上の要素技術を組み合わせ、金属錯体を触媒とする水の可視光完全分解の達成を展望として掲げた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、金属錯体を触媒とした水の可視光完全分解を達成するための基盤技術の確立をめざし、研究を行った。その結果、主に以下に示す 5 つの研究成果を得るに至った。

研究A「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の機構解明」



研究B「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の酸素-酸素結合生成制御」

研究C「プロトン共役電子移動を利用したルテニウム単核錯体の多電子移動反応」

研究D「水からの光化学的水素生成を駆動する錯体触媒の機能集約」

研究E「人工光合成反応場の構築を目指した金属錯体の界面組織化」

以下に、各研究成果について具体的に説明する。

(2) 詳細

研究テーマA「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の機構解明」

単核錯体が水の四電子酸化触媒として活性を有する理由を探るため、触媒反応メカニズムの解明を行ったところ、以下の4点が明らかとなった。①ルテニウム単核錯体([Ru(tpy)(bpy)(OH₂)]²⁺, 錯体1)のRu^{II}-OH₂中心から3電子が引き抜かれたRu^V=O種が触媒定常状態における主成分として存在する、②Ru^V=O種はRu^{IV}-O[•]種との共鳴構造(Ru^V=O ↔ Ru^{IV}-O[•])として記述できる(図1a)、③酸化剤として用いているセリウム(IV)イオン((NH₄)₂[Ce^{IV}(NO₃)₆])が律速段階に関与する、④セリウム(IV)イオンは水溶液中で配位酸素原子にスピンを有するシングレットビラジカル状態として存在する(図1b)。以上より、律速段階において、高原子価ルテニウム錯体オキソ種とセリウム(IV)に配位したOHとの非対称ラジカルカップリングによりO-O結合が生成し、酸素が発生する反応機構が見出された(図1c,d)。(論文発表1, 2)

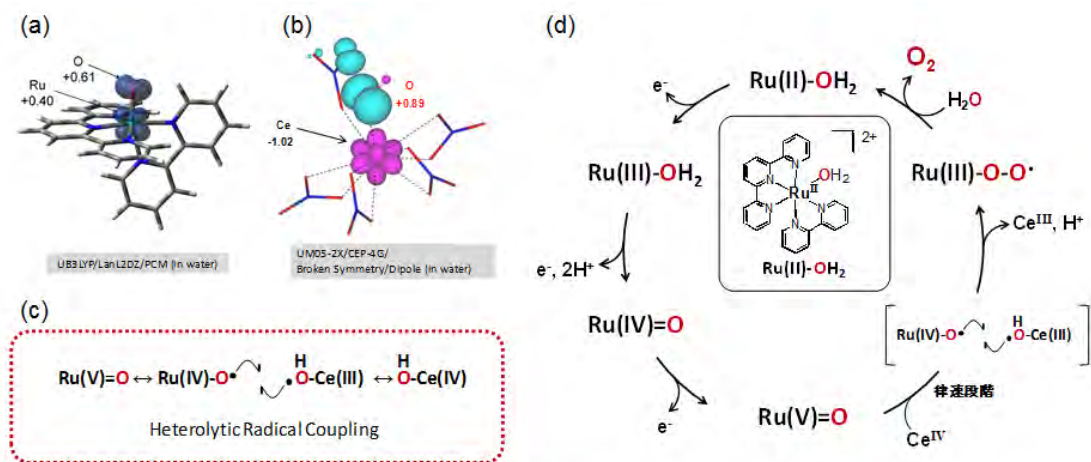


図1. (a) 錯体1の三電子酸化体 (Ru^V=O) のスピン密度分布。(b) 水溶液中におけるCe(IV)酸化剤[Ce^{IV}(OH)(NO₃)₅]²⁻のスピン密度分布。(c) 非対称ラジカルカップリングによる酸素-酸素結合生成。(d) 錯体1を用いた際の酸素発生触媒サイクル。

研究テーマB「ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の酸素-酸素結合生成制御」

数種のルテニウム単核錯体について、触媒分子の構造と触媒活性の相関について検討を行った。触媒1に対する反応速度論解析では、触媒濃度および酸化剤の濃度に対してそれぞれ一次の相関を示し(図2a,c)、高原子価ルテニウム錯体オキソ種とセリウム(IV)に配位したOHとの非対称ラジカルカップリングによりO-O結合が生成することが示唆される一方、触媒2の酸素発生初速度は触媒濃度に対して二次の相関を示すことがわかった(図2b)。このこと

は、触媒反応の律速段階において、触媒分子が2分子関与した機構で酸素発生反応が進行していることを示唆している。これらの結果は、触媒 1 および 2 の酸化還元電位から反応前後の自由エネルギー変化を見積もることにより説明された。(論文発表1)

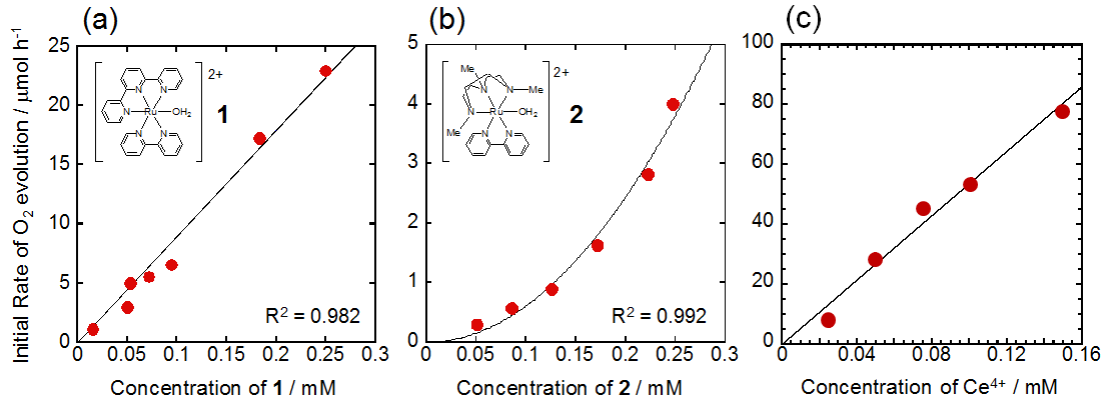


図2. 酸素発生初速度の触媒濃度および酸化剤濃度依存性

研究テーマC「プロトン共役電子移動を利用したルテニウム単核錯体の多電子移動反応」

人工光合成の反応では、多電子の移動を効率的に行う必要がある。そこで、プロトンと電子が同時に移動するプロトン共役電子移動(PCET)に注目し、解離性プロトンを持つ配位子(2,2'-biimidazole)を導入した新奇ルテニウム単核錯体を合成した。その結果、電荷の変化を伴わない4電子移動を達成し、また、錯体 1 よりもより低電位で電気化学的な酸素発生反応を行うことにも成功した。(論文発表3)

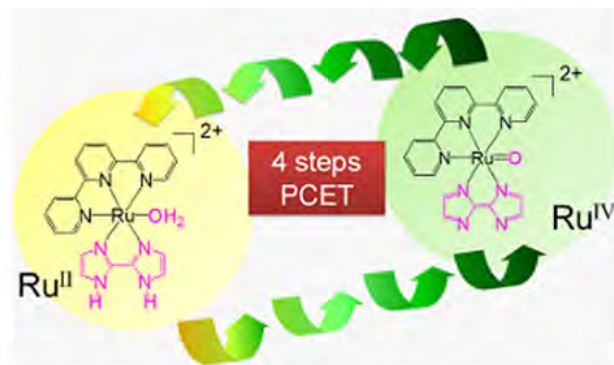


図3. 電荷の変化を伴わずに4電子の酸化還元が可能なルテニウム単核錯体 ($[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bim})(\text{OH}_2)]^{2+}$)

研究テーマD「水からの光化学的水素生成を駆動する錯体触媒の機能集約」

光エネルギーを水素エネルギーに変換する光水素発生システムの構築は、人工光合成研究において水の四電子酸化触媒の開発と両輪をなす重要な研究対象である。これまでに、本研究者らによって、 $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ 錯体が犠牲還元剤の存在下、可視光照射に伴い触媒的に水から水素を生成することを見出してきたが、触媒耐久性が低いという欠点も明らかとなった。そこで、 $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ 錯体に電子貯蔵機能を付与することで、光電子移動反応に対する安定性を向上させることを目指した。触媒機能評価の結果、新規錯体は $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ に比して高い触媒耐久性を有し、ラジカル性中間体が極めて安定に存在する(暗所では8時間以上経過してもスペクトルはほとんど変化しない)ことを実証した。さらに、ラジカル中間体に可視光を照射すると2電子目の還元を受け水素を発生することから、2光子の段階的な励起によって1分子の水素を発生させる触媒であることが判明した。(論文発表4)

研究テーマE「人工光合成反応場の構築を目指した金属錯体の界面組織化」

人工光合成反応を促進するための反応場構築を目的とし、親水-疎水界面への金属錯体触媒の集積化・組織化を行った。錯体触媒の界面組織化手法を確立するための第一歩として、脂質二分子膜を利用した分子集積に取り組んだ。その結果、脂質分子と金属錯体触媒の複合化に成功し、①脂質二分子膜を利用した discrete 金属錯体の二次元配列、②振とうまたは静置による可逆的集合構造形成、③脂質複合型金属錯体集合体の段階的マクロ構造形成、などの興味深い成果を得た。(論文発表5)

3. 今後の展開

本研究では、金属錯体を触媒とした水の可視光完全分解を達成するための基盤技術の確立を目的とし、上記の研究成果を得ることができた。特に、人工光合成研究における最重要課題の一つである「水の4電子酸化による酸素発生」に対しては、詳細な触媒反応機構の解明に成功した。今後は、本研究から得た知見をもとに、高活性かつ低過電圧で駆動する新規触媒の開発に引き続き挑戦する。特に、鉄、銅などの安価な金属イオンを利用した新たな触媒系の探索を行う。

また、水の可視光完全分解系の構築に向け、本研究で得られた要素技術(酸素発生、光水素発生等)を如何にして組み上げるかも、今後の重要な課題であると考えられる。均一系触媒にこだわった光反応系の探索に加え、電極材料や半導体材料と組み合わせた人工光合成システムの構築も考慮し、研究を継続していきたい。

4. 自己評価

本研究では、ルテニウム単核錯体を触媒とする酸素発生反応の触媒反応機構の解明を第一の目標に掲げた。その結果、各種分光測定や電気化学測定を駆使し、触媒反応機構を詳細に解明することに成功した。特に、触媒反応速度が酸化剤の種類に応じて大きく異なる点は、単核錯体系のみならず二核錯体系でも長年の謎であったが、セリウムイオンの特殊な反応性によって説明できることを本研究により明らかにできた。

酸素発生反応機構が解明できたことにより、高活性触媒の構築に向けた重要な分子設計指針を得ることに成功した。その結果、本研究期間の後半には、いくつかの新奇高活性触媒を開発することにも成功した。研究のねらいで掲げた「高活性酸素発生触媒の創製」に関して大変重要な成果を得ることができたと考えている。

その他、水からの光化学的水素発生反応や、錯体触媒の界面集積などにも取り組み、複数の重要な成果を得ることができた。

金属錯体を用いた水の可視光完全分解を実現するには至らなかった。しかし、上記のように、各要素技術については極めて重要な成果を得ることができた。金属錯体を用いた水の可視光完全分解という大きな目標に向かって大きく前進することができたと考えている。

5. 研究総括の見解

人工光合成領域では、その実現に向けての研究努力の中で、ボトルネック課題とも呼ぶべき複数の解決すべき課題が存在する。正岡博士は金属錯体を用いた人工光合成分野でその解決すべき最大の課題である「水を如何にして4電子酸化するか」に挑戦している。従来は

二核金属錯体による水の 4 電子酸化、酸素発生を中心に研究がなされてきたが、正岡博士他の研究努力により、単核錯体も水を 4 電子酸化できることが報告され、研究の最前線では大きくその認識が変化しつつある。正岡博士は独自に見出した単核Ru錯体による水の酸化、酸素発生反応について、さきがけ研究開始と共に、極めて精力的に研究展開をはかり、その反応機構の詳細を明らかにしている。単核錯体から出発した場合にも反応律束段階では、金属錯体2分子の関与が重要であることを明らかにしており、今後の反応系設計に大きい指針を与える結果を得ている。また、これ等の指針の下に多電子の酸化過程中、プロトン脱理と共役しながら、分子全体の荷電が変化せずに活性化しえる錯体の開発にも成功している。さらに進んでは、新規鉄錯体系が極めて高い水の酸化活性化機能を有することを見出すなど、さきがけ研究期間途中での異動がありながらもその研究展開は加速度的に進行してきたことは非常に高く評価できる。今後の一層の研究展開に大いに期待が持たれる。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Jiro Abe, and Ken Sakai, "Catalysis of Mononuclear Aquaruthenium Complexes in Oxygen Evolution from Water: A New Radical Coupling Path using Hydroxocerium(IV) Species" *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2369-2378.
2. Ayano Kimoto, Kosei Yamauchi, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai, "Kinetics and DFT Studies on Water Oxidation by Ce^{4+} Catalyzed by $[Ru(terpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ " *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 239-241.
3. Masaya Okamura, Masaki Yoshida, Reiko Kuga, Ken Sakai, Mio Kondo, and Shigeyuki Masaoka, "A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-electron Transfer Reactions" *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13081-13089.
4. Masayuki Kobayashi, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai, "Photoinduced Hydrogen Evolution from Water Based on a Z-Scheme Photosynthesis by a Simple Platinum(II) Terpyridine Derivative" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 7431-7434.
5. Keita Kuroiwa, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Kenji Kaneko, Ken Sakai, and Nobuo Kimizuka, "Self-assembly of Tubular Microstructures from Mixed-valence Metal Complexes and their Reversible Transformation via External Stimuli" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 656-659.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 酒井 健、今野陽介、正岡重行

発明の名称: 白金多核錯体触媒およびそれを用いた人工光合成方法

出 願 人: 九州大学



出願日：2010/12/8
出願番号：2010-273727

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表 (国際学会招待講演)

“A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-electron Transfer Reactions” *Inorganic Photophysics and Photochemistry - Fundamentals and Applications: Dalton Discussion 13*, University of Sheffield, Sheffield, UK, September 10-12, 2012

“Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a "Non-Innocent" Oxidant” *2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2)*, Biopolis, Singapore, July 30-31, 2012

“Reaction Mechanism and Activity Enhancement of Water Oxidation by Mononuclear Ruthenium Catalysts: Effect of Cerium(IV) ion as a Non-Innocent Oxidant” *95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition*, Telus Convention Centre, Calgary, Alberta, Canada, May 26-30, 2012

“Chemistry of Transition Metal Complexes for Artificial Photosynthesis” *The 4th Winter School of Asian-Core Program*, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS), Beijing, China, February 19-23, 2012.

受賞

2011年3月 日本化学会 第25回若い世代の特別講演会講演賞

アウトリーチ活動

2010年3月20日 サイエンスカフェ「植物にならえ！人工光合成」, Café Tinker Bell, 福岡

研究報告書

「水素生成型太陽電池を目指した水の光酸化ナノ複合触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 八木 政行

1. 研究のねらい

エネルギー・環境問題が大きな社会問題となっている今日では、クリーンで安全なエネルギー供給システムの開発が望まれている。天然の光合成が、水と太陽光から高エネルギー有用物質(炭水化物)を生成するクリーンなエネルギー変換システムである点に着目した。本研究提案では、光合成のように太陽光エネルギーを利用して、水から高エネルギー有用物質(水素)を生成する水素生成型太陽電池の創製を目指す。水素生成型太陽電池では、水を電子源として太陽光により水素を生成することが必要不可欠である。すなわち、可視光で水の酸化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)が駆動する水の光酸化系の構築が必要である。これを構築するためには、水の酸化触媒の開発が重要であるが、有効な水の酸化触媒の報告例が少ないのが本研究分野の足かせとなっている。本研究では、革新的な高活性水の酸化触媒の開発が重要との立場から、多様な高活性ナノ触媒を合成するとともに、水の酸化触媒と可視光電荷分離系を融合した水の光酸化アノードの開発に挑戦する。

2. 研究成果

(1) 概要

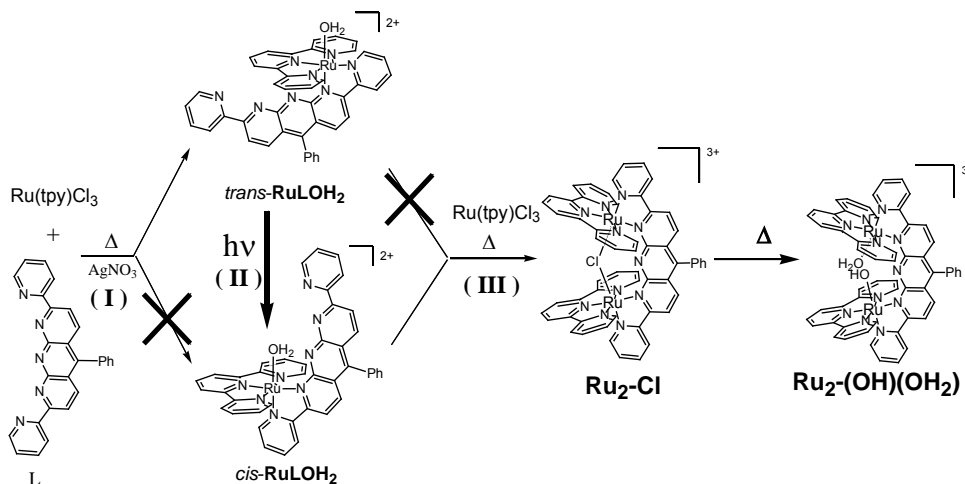
水素生成型太陽電池の創製を目指して、主として、研究テーマA「高活性水の酸化触媒の開発」および研究テーマB「水の光酸化アノードの開発」の研究を実施した。研究テーマAでは、独自に見出した単核ルテニウム錯体の化学量論的光異性化反応を利用して革新的な二核ルテニウム錯体の合成に成功した。合成した二核ルテニウム錯体は、対応する単核錯体に比べ約 4.7 倍高い触媒活性を示した。これは、高酸化状態で二核錯体の近接したアコ配位に由来するRu^V=Oの分子内カップリングにより、O-O結合形成が容易になったためと推定された。この結果は、水の酸化触媒の機構および重要因子の解明に深い洞察を与え、高活性な水の酸化触媒開発ガイドラインを提供する可能性を含む研究成果である。研究テーマBでは、地球上に豊富な元素のみを用いて水の光酸化アノードを開発した。簡便な電気化学的手法を用いてポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン電極を作製し、-0.2 V vs. Ag/AgCl下で可視光照射により酸素が発生することを見出した。電着されたポリクロムオキシ化合物のCr^{III} 3dから酸化チタンの伝導帯への界面電荷移動に基づいて、光電流が発生することが示された。この結果は、水の光酸化アノードに関する研究の新展開として期待される。

(2) 詳細



研究テーマA「高活性水の酸化触媒の開発」

我々は、単核ルテニウム錯体の化学量論的光異性化反応を見出した。(J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8846–8849.) 本研究では、この光異性化反応を利用して、水の酸化触媒能を有する革新的な二核ルテニウム錯体の合成に挑戦した。二核ルテニウム錯体の合成スキームをScheme 1に示す。Ru(tpy)Cl₃ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine)とキレート架橋配位子Lの熱化学反応により、*trans*-[Ru(tpy)(L)Cl]⁺ (*trans*-RuLCl)を立体選択的に収率 67%で得た。硝酸銀を用いて*trans*-RuLClをアコ化し、*trans*-[Ru(tpy)(L)OH₂]²⁺ (*trans*-RuLOH₂)を収率 90%で得た。*trans*-RuLOH₂水溶液への可視光照射により、*trans*-RuLOH₂が*cis*-[Ru(tpy)(L)OH₂]²⁺ (*cis*-RuLOH₂)に化学量論的に光異性化することを明らかにした。*cis*-RuLOH₂とRu(tpy)Cl₃の熱化学反応により二核錯体Ru₂-μClを収率 67%で得た。合成したRu₂-μClはX線結晶構造解析およびNMRスペクトルにより同定した。Ru₂-μClを弱塩基性のリン酸緩衝液で加熱することによりアコ化反応が進行し、二核ルテニウムアコヒドロキソ錯体 [Ru₂(L)(tpy)₂(OH)(OH₂)]³⁺ (Ru₂-(OH)(OH₂))が生成することを明らかにした。



スキーム 1 Ru₂-(OH)(OH₂)の合成

Ru₂-(OH)(OH₂)の水溶液の ESI-MSスペクトルでは、m/z = 372.04 に三価カチオンに由来するピークが観測された。D₂O中では、対応する三価カチオンのピークがm/z = 373.07に観測されたことより、Ru₂-(OH)(OH₂)のアコおよびヒドロキソ配位子のプロトンが交換可能であることが示された。

pH 6.0におけるRu₂-(OH)(OH₂)のサイクリックボルタモグラム(CV) (図 1)では、アノード電流が 1.2 V vs SCEから立ち上がり、1.4 Vにおける電流密度は 3.5 mAcm⁻²に達した。この電流密度は単核錯体*trans*-RuLOH₂およびRu₂-μClに比べてそれぞれ 4.7 および 9.1 倍高かった。1.4 Vでの定電位電解で酸素発生

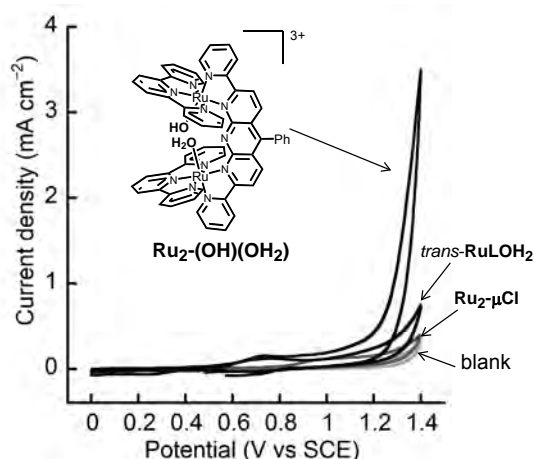


図 1 Ru₂-μCl, *trans*-RuLOH₂, および Ru₂-(OH)(OH₂)のサイクリックボルタモグラム (pH 6.0).

を確認したことより、生じたアノード電流は水の酸化に基づくことが示された。高酸化状態で二核錯体の近接したアコ配位子に由来する $Ru^V=O$ の分子内カップリングによりO-O結合形成が容易になったため、単核錯体に比べ高い触媒活性が得られたと考えられる。このように、 $Ru_2-(OH)(OH_2)$ が水の電気触媒化学的酸化に効果的に働くことを明らかにされた。

研究テーマB「水の光酸化アノードの開発」

水素生成型太陽電池に応用可能な水の光酸化アノードの開発を目指して研究を実施した。本研究では、簡便な電気化学的手法を用いてポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン(Cr/TiO_2)電極を作製し、 Cr/TiO_2 電極の水の光酸化アノード特性を研究した。硝酸クロム(III)

溶液中で、 TiO_2 電極を -0.74 V vs. $Ag/AgCl$ で分極することにより、 Cr/TiO_2 電極を得た。X線光電子分光法およびラマン分光法を用いて、電極上にポリクロムオキシ化合物層が析出したことが示唆された。リン酸バッファ(pH = 7.0)中で Cr/TiO_2 電極に可視光照射すると、 -0.6 V vs. $Ag/AgCl$ 以上の電位で光アノード電流が生じ、光電流値は -0.2 Vで約 $42 \mu A cm^{-2}$ に達した。(図2) -0.2 V vs. $Ag/AgCl$ の印加電圧下で、 Cr/TiO_2 電極を用いてIPCE測定を行った結果、 TiO_2 電極では420 nm以上の可視光で光電流は殆ど見られなかったが、 Cr/TiO_2 電極では570 nm以下の可視光で光アノード電流が得られた。

(図3) IPCEの作用スペクトル測定の結果より、電着されたポリクロムオキシ化合物の Cr^{III} 3dから TiO_2 の伝導帯への界面電荷移動に基づいて光電流が発生することが示された。可視光照射下における定電位電解(-0.2 V vs. $Ag/AgCl$)において電流効率94%で酸素が発生した。このように、 Cr/TiO_2 電極への可視光照射により水から酸素を発生することを見出した。簡便な電気化学的手法を用いて、地球上に豊富な元素から水の光酸化アノードを開発した点は、将来の産業展開において意義深い。

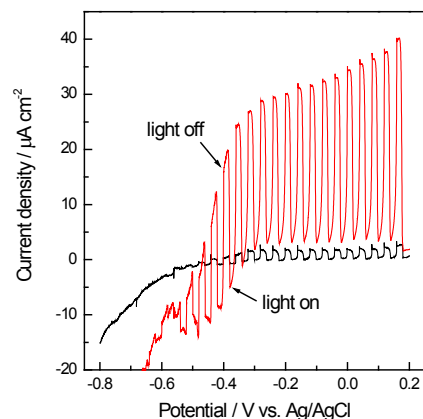


図2 リン酸緩衝溶液(pH 7.0)中におけるポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン電極(赤色)および酸化チタン電極(黒色)の電流-電圧特性

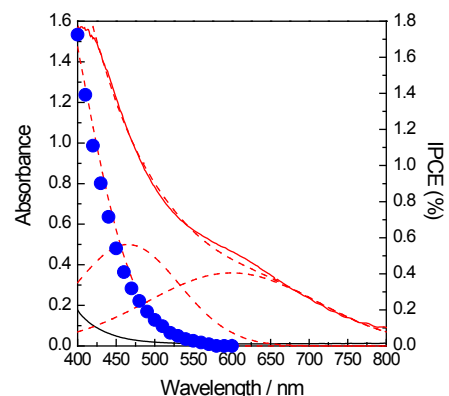


図3 ポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン電極の紫外可視吸収スペクトル(赤実線)とその分解スペクトル(赤点線)、およびIPCEの作用スペクトル(青丸プロット)。

3. 今後の展開

研究テーマAで合成された二核ルテニウム錯体 $Ru_2-(OH)(OH_2)$ のアコ(OH_2)およびヒドロキソ(OH)配位子は、架橋クロロ($\mu-Cl$)配位子、架橋ヒドロキソ($\mu-OH$)配位子、ジヒドロキソ($(OH)_2$)配位子、およびジアコ($(OH_2)_2$)配位子に変換可能である。今後、架橋および非架橋配

位子の反応性に着目し、これらの錯体の水の酸化触媒活性に及ぼす架橋オキソ構造の影響を研究する。酸素発生に有効な二核ルテニウム錯体の架橋構造を明らかにするとともに、O-O結合生成の機構を解明できると期待される。さらに、電極基板へのアンカー部位を二核ルテニウム錯体に導入して、電気化学系および光電気化学系への応用を検討する計画である。研究テーマBで研究したポリクロムオキソ化合物電着酸化チタン電極の水の光酸化アノード特性を向上させるためには、電極表面に高活性かつ安定な水の酸化触媒を導入して、正孔による水の酸化反応を効果的に進行させることが重要である。今後、水の酸化触媒能を有する多様な金属錯体や金属ナノ微粒子を開発するとともに、水の酸化アノードへの触媒の効果的な導入に関する研究を進展させたい。

4. 自己評価

研究テーマA「高活性水の酸化触媒の開発」では、革新的な水の酸化触媒の開発を目指して、新規な二核ルテニウム錯体を合成した。二核ルテニウム錯体の触媒反応機構および活性の最適化など、さらに研究を深化させる必要性は否めないが、ルテニウム錯体を用いた水の酸化触媒開発ガイドラインを提供できる可能性がある点では、当初のねらいを達成できたと考えられる。研究テーマB「水の光酸化アノードの開発」では、ポリクロムオキソ化合物電着酸化チタン電極を作製し、理論電位よりも0.8 V低い電位で可視光照射により水から酸素を発生させることに成功した。水素生成型太陽電池に応用可能な水の光酸化アノードの開発を目指す当初の研究のねらいは、達成できたと考えられる。簡便な電気化学的手法を用いて、地球上に豊富な酸化チタンとクロムから水の光酸化アノードを開発したことは意義深い。しかし、光触媒活性は十分とはいえず、今後の水の光酸化アノード特性の向上に向けた研究展開が期待される。

5. 研究総括の見解

金属錯体を利用する人工光合成の実現に向けて、克服すべき最も困難なボトルネック課題は「水分子からいかにして電子をとるか？ 酸化活性化できるか？」である。Ru二核錯体による先駆的な水の四電子酸化による酸素発生報告の後、比較的長期の停滞期間が続いた。しかし、八木博士、正岡博士等を始めとする内外の気鋭の研究者などによる研究努力により、単核錯体も水の酸化活性化機能を発現することが明らかになり、近年多くの研究者により水の酸化活性化過程に関する報告がなされるなど、めざましい新展開を見せている。八木博士は自身の単核錯体による水分子の酸化活性化報告を基礎に、分子過程への鋭い洞察の下、ボトルネック課題とされてきた水の酸化活性化に挑戦する研究提案をされ採択された。研究開始直後より精力的に独自のRu二核錯体合成に取り組み、合成の各過程を単に合成に終わることなく網羅的な検討から見事に目的錯体の合成に成功している。洞察に違わず、高活性を発現することも見出した。当該研究分野に大きいインパクトを与えるものとして高く評価される。八木博士は同時に、水の酸化活性化系としてポリクロム酸系触媒の開発にも意欲的に取り組んでいる。今後の一層の研究進展に大いに期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. M. Yagi, S. Tajima, M. Komi, H. Yamazaki, Highly active and tunable catalysts for O₂ evolution from water based on mononuclear ruthenium (II) monoquo complexes, *Dalton Trans.*, **2011**, 40 (15), 3802–3804.
2. H. Yamazaki, T. Hakamata, M. Komi, M. Yagi, Stoichiometric photoisomerization of mononuclear ruthenium (II) monoquo complexes controlling redox properties and water oxidation catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8846–8849.
3. H. Yamazaki, S. Igarashi, T. Nagata, M. Yagi, Substituent effects on core structures and heterogeneous catalytic activities of Mn^{III}(μ -O)₂Mn^{IV} dimers with 2,2':6',2''-terpyridine derivative ligands for water oxidation., *Inorg. Chem.* **2012**, 51(3), 1530–1539.
4. M. Hirahara, H. Yamazaki, S. Yamada, K. Matsubara, Kenji Saito, T. Yui, M. Yagi, Arrangement effect of di- μ -oxo dimanganese catalyst and Ru(bpy)₃²⁺ photoexcitation centers adsorbed in mica on visible-light-derived water oxidation, *Catalysis Science & Technology*, in press.
5. M. Hirahara, M. Z. Ertem, M. Komi, H. Yamazaki, C. J. Cramer, and M. Yagi, Mechanisms of Photoisomerization and Water-Oxidation Catalysis of Mononuclear Ruthenium(II) Monoquo Complexes, *Inorg. Chem.*, in press.

(2)特許出願

研究期間累積件数:4件(内、2件は非公開)

1.

発明者:八木政行

発明の名称:水の可視光分解用アノード電極及びその製造方法、並びに水の可視光分解装置

出願人:新潟大学

出願日:2011/3/18

出願番号:2011-061135

2.

発明者:八木政行

発明の名称:水の可視光分解用アノード電極及び水の可視光分解装置

出願人:新潟大学

出願日:2011/3/18

出願番号:2011-061136

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(アウトリーチ活動)

1)サイエンスカフェ

“音楽と科学の広場”ー人工光合成 太陽光と水から燃料をつくる！！ー
国営越後丘陵公園, 2011年8月6日



(2012年、国際会議の発表のみ記載)

- 1) Design and activity control of water oxidation catalysts based on photoisomerization of mononuclear ruthenium (II) mono-aquo complexes (招待講演)
OM. Yagi, Asian International Symposium, Yokohama (Japan), March 21, 2012.
- 2) Molecular design and innovative synthesis of a dinuclear ruthenium aquo complex as a highly active water oxidation catalyst
OM. Yagi, M. Hirahara, H. Yamazaki, JST-PRESTO International Joint Symposium on Photo-Science Leading to a Sustainable Society: Environment, Energy, Functional Materials, Tokyo (Japan), March 26-27, 2012
- 3) Mechanism and influencing factors of visible-light-induced water oxidation at a WO_3 film in an electrolyte solution.
OM. Yagi, A. Shoji, M. Kajita, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29-August 3, 2012
- 4) Preparation and photoelectrochemical properties of a polychromate-modified titanium dioxide electrode as a visible-light-driven photoanode for water oxidation
OM. Kajita, R. Tsuruya, N. Abe, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29-August 3, 2012
- 5) The photoelectrochemical properties of an antimony sulfide / metal oxide as a photoanode for visible-light-derived water oxidation
OA. Shoji, T. Ueno, H. Kabaki, S. Okuyama, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29-August 3, 2012
- 6) Fabrication of visible light harvesting mesoporous WO_3 photoanode using new structure-directing agents for water oxidation,
OD. Chandra, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29-August 3, 2012
- 7) Synthesis of a Dinuclear Ruthenium Complex as an Active Water oxidation catalyst Using Photoisomerization of Mononuclear Ruthenium Aquo Complex
OM. Hirahara, H. Yamazaki, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29-August 3, 2012
- 8) Newly synthesized dinuclear ruthenium complexes with variable bridged and non-bridged oxoes as an active catalyst for water oxidation (招待講演)
OM. Yagi, The 3rd International Symposium on Solar Cells and Solar Fuels, Dalian (China), September 8-10, 2012
- 9) Electrode surface control by platinum nanoparticles protected by polyacrylic acid for electrocatalytic hydrogen generation
OM. Kajita, M. Yagi. 222nd Meeting of ECS - The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii

(USA), October 7–12, 2012

- 10) Enhancement of visible–light–induced oxygen evolution at a WO₃ film by cobalt ions in an electrolyte solution
OM. Yagi, M. Kajita, 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 11) Electrocatalytic water oxidation on a mesoporous IrO₂ film fabricated using a triblock copolymer template
ON. Abe, D. Chandra, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 12) Fabrication mediated by self–assembly of block copolymer and photoelectrochemical properties of mesoporous WO₃ films
OK. Ouchi, D. Chandra, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 13) The mechanism of visible–light–derived photocurrent generation at an antimony sulfide / metal oxide electrode
OA. Shoji, T. Ueno, H. Kabakia, S. Okuyama, M. Yagi , 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 14) Preparation and photoanodic properties of a chromium–electrodeposited TiO₂ electrode
OR. Tsuruya, M. Kajita, N. Abe, A. Shoji, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 15) Tuning of mesoporous size in WO₃–based photoanodes for enhanced visible light driven water oxidation
OD. Chandra, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012