

首都大学東京都市環境学部 学部長

井上 晴夫

「水を電子源とする人工光合成システムの構築」

研究期間：平成 1 2 年 1 1 月～平成 1 7 年 1 0 月

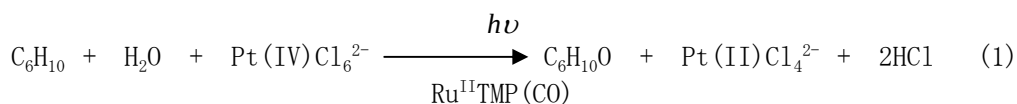
1 研究実施の概要

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。

これまでにルテニウムポルフィリン錯体による水を電子源、酸素源とする高効率、高選択的な光酸酸素化反応を初めて見出している。二酸化炭素の光還元においても世界最高の量子収率を示す反応系を見出した。

1.1 水を電子源とする光増感酸素化反応の発見とその高効率化

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典型例を上図に示す。電子受容体として $K_2Pt(IV)Cl_6$ 、基質としてアルケン類の共存下、塩基性10%含水アセトニトリル溶液中、凍結脱気後、可視光(420nm)を Tetra(2,4,6-trimethyl)phenylporphyrinatoruthenium(II) ($Ru^{II}TMP(CO)$) に照射すると効率よくアルケンが酸素化され主生成物として対応するエポキシ化合物が生成した。 $H_2^{18}O$ を用いた実験からエポキシ化合物中の酸素原子は水分子に由来することが明らかになった。反応条件を徹底的に検索した結果、アルケン類の光エポキシ化については高い量子収率(～60%)で高いエポキシ化選択性(>97%)を実現した。化学変化として式(1)のように表すことができる。



1. 2 水を電子源、酸素源とする不斉酸素化反応

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。

1. 3 水を電子源、酸素源とするアルカン水酸化反応への展開

アルカン類についても水を酸素源とする光ヒドロキシル化が進行することを見出した。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。特に、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でも若干の不斉誘導が観測された。オキソ体酸素原子による水素引き抜きーOH 移動(rebound mechanism)で立体保持の酸素化の実例として大変興味深い。アルカンの水酸化反応はp450と類似の反応活性種(金属オキソ錯体)を経由して進行すると考えられる。実際に比較的大きな反応基質の重水素同位体が観測された。同時に不斉誘導も観測された。酸素化活性種による水素引き抜きーリバウンド機構による可視光誘起水酸化反応が進行していることがわかる。

1. 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

人工光合成システムの重要な単位反応として期待される 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の詳細を検討した。1)反応系の液性変化による生成物変化、2)レーザーフラッシュフォトリシスによる中間体の直接観測、3)ダイヤモンド電極による詳細な電気化学的検討、4)DFT 計算による活性種の電子構造と反応性の違い、などの検討から Ru(II)TMP への光照射により電子受容体への一電子移動後、ポルフィリンカチオンラジカルを経由して明確に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た。レーザーフラッシュフォトリシスによる反応中間体の直接観察に成功した。それぞれ異なる時間スケールで Ru ポルフィリンの励起三重項、カチオンラジカル、活性中間体I、活性中間体II、合計4種類の反応中間の観測に成功した。さらに詳細な速度解析から各過程の速度定数を決定することができた。水分子が水酸化物イオンの形でポルフィリンカチオンラジカル金属中心に配位し、プロトン脱離を経て活性化されることを明らかにすることができた。ルテニウム触媒化学の視点からは、これまでは高原子価ルテニウム(4価、6価など)が注目されてきたが、本研究で見出した、三価ルテニウムによる触媒反応は極めて注目すべきものといえる。反応初期では高反応性を示す増感剤も光照射に伴い徐々に反応性が低下し、生成物選択性も低下していくことが

分かっている。この原因は増感剤が段階的に塩素化されることによることも明らかにした。高反応性を維持し得るポルフィリン錯体の分子設計から、極めて耐久性の高い増感剤を合成することができた。以上の知見は今後の反応系設計に極めて重要な指針となるものである。

1.5 異方性を有する光反応の構築と光電子移動系への展開

二酸化チタン半導体の伝導帯への電子注入による水素発生系(犠牲試薬を含まない電子受容系)を構築することができた。しかし、酸化末端(光酸素化)の反応効率に比して還元末端(水素発生)の反応効率がまだ極めて低い。増感剤から半導体伝導帯への電子注入後の電子の動的挙動、流れ道について今後一層の検討を行い、効率の良い水素発生系の確立を目指す。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た。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にも成功した。徹底的な反応条件検索から水素発生量子収率を5%まで向上させることができた。

新規多フッ素化界面活性剤とカチオン交換性粘土が形成するハイブリッド化合物を異方性光反応場として構築し光電子移動反応系への展開を図っている。層内に取り込まれた Ru ポルフィリンからニオブ酸伝導帯への電子注入によるカチオンラジカルの生成とその減衰挙動を直接レーザーフラッシュフォトリシスにより観測することができた。伝導帯からポルフィリンへの逆電子移動は極めて遅く、数10マイクロ秒と100 マイクロ秒以上の少なくとも複数の過程が含まれることを見出した。これらはポルフィリンの層状半導体への配向状態を反映しているものと解釈される。また、層内に溶媒、基質が進み拡散し電子移動速度定数が一桁増大することを見出した。巨視的にも異方性を有するマイクロチャンネルプレートでの光反応場への展開に着手した。

1.6 二酸化炭素還元との共役

水を電子源とする光による二酸化炭素還元系の構築をめざし金属ポルフィリンと二酸化炭素還元能を有するレニウム錯体の連結系分子を新たに合成しその光化学挙動について検討した。金属ポルフィリンへのS2励起により、ポルフィリンからレニウム錯体への電子移動に続いて二酸化炭素還元による一酸化炭素の生成に成功した。

$[\text{Re}\{(\text{MeO})_2\text{bpy}\}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$ を光増感剤、 $[\text{Re}(\text{bpy})](\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ を触媒として含む複合系を用いると、 CO_2 が還元されCOが生成する量子収率が0.47と、これまでで世界最高の効率を示すことを見出した。

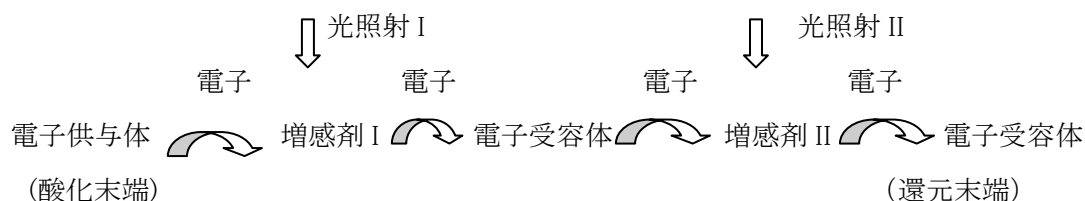
1. 7 光捕集系の構築

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。層状化合物表面に対して、会合せずイオン交換容量が100%まで単分子吸着させる方法を見出した。吸着分子と層状化合物表面の双方の電荷間距離の整合が吸着挙動を支配する重要な因子であることを明らかにした。(size matching rule) 吸着している分子の中で特定の分子配向だけを変化させることにも成功した。さらに、吸着分子と層状化合物の双方で電荷のハード・ソフト性の整合がもうひとつの重要な支配因子であることを見出した。層表面での単分子吸着層内での選択的エネルギー移動、電子移動についても興味深い知見を得ている。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

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



段階的な2光子の駆動による人工光合成系

具体的な研究の進め方として、人工光合成システムを構成する1)水分子活性化系、2)電子伝達系、3)還元反応系、の各系について一層の反応効率の向上を目指した機能設計と具体的合成を行うと共に、人工光合成システムを駆動させる異方的化学反応場の設計と合成に取り組んできた。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。14, 15, 16年度の研究展開の成果を基礎に17年度は研究内容を水分子から二酸化炭素への電子伝達をいかにして達成するかに焦点を絞り研究総括を行った。具体的には以下の3グループ編成で研究推進を図ってきた。

1) 第一グループ(水／電子源グループ)

水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築を担当

2) 第二グループ(反応場構築グループ)

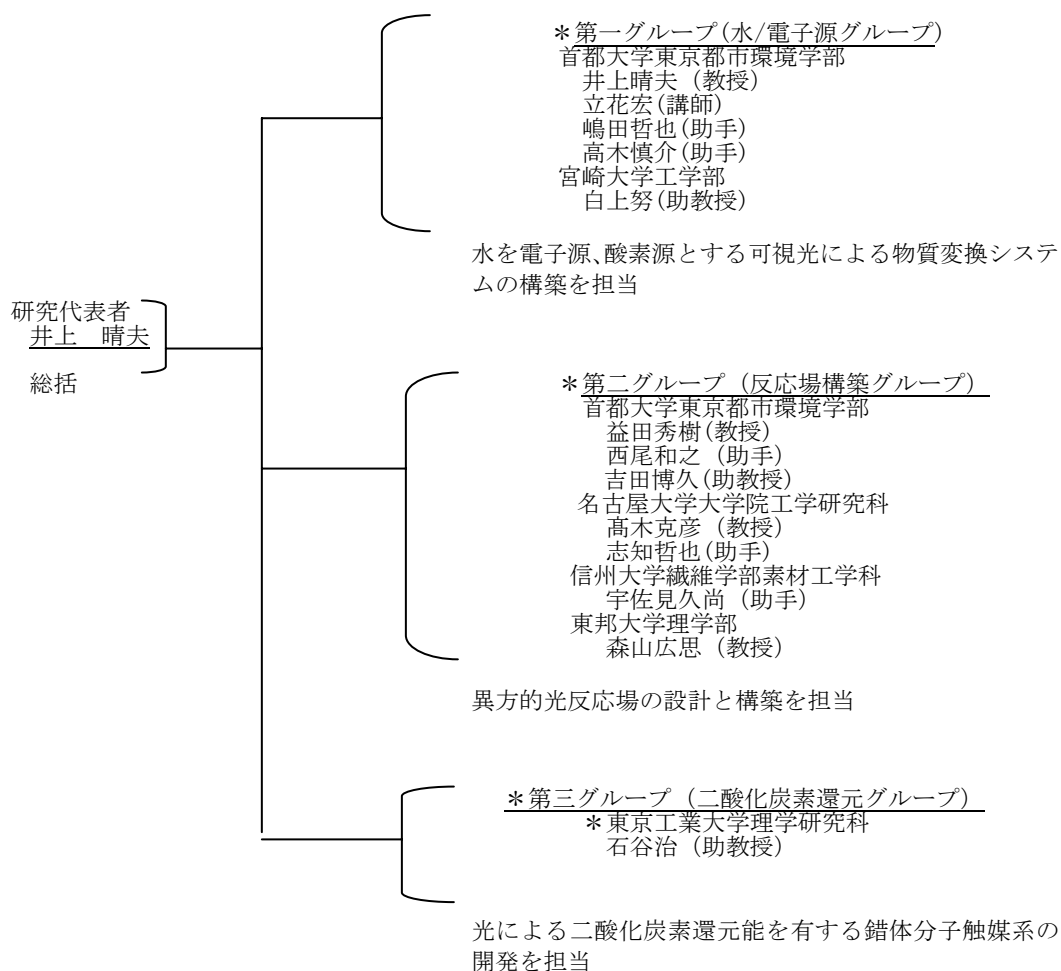
異方的光反応場の設計と構築を担当

3) 第三グループ(二酸化炭素還元グループ)

光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発を担当

(2)実施体制

研究実施体制を以下に示す。

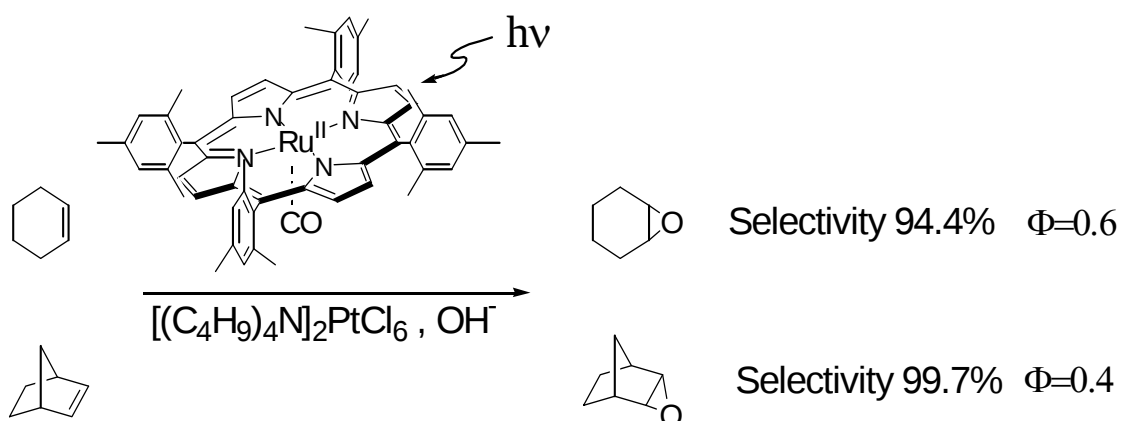
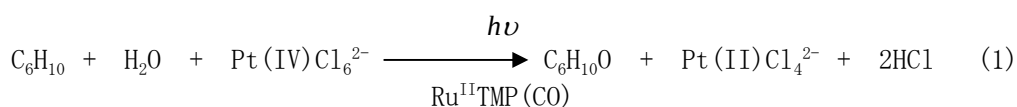


3 研究実施内容及び成果

3.1 水/電子源グループ(首都大学東京 第一グループ)

1) 水を電子源とする光増感酸素化反応の発見とその高効率化

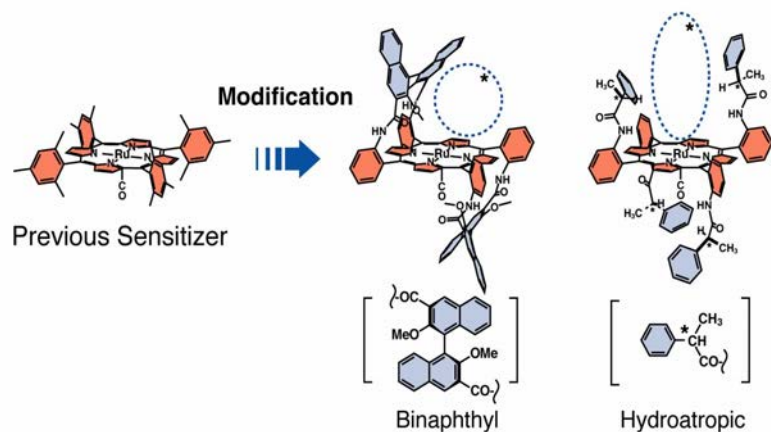
本プロジェクトの中心課題である Ru ポルフィリン類を増感剤、水を電子源、酸素源とする光化学的酸素化反応の典型例を上図に示す。電子受容体として $\text{K}_2\text{Pt(IV)Cl}_6$ 、基質としてアルケン類の共存下、塩基性10%含水アセトニトリル溶液中、凍結脱気後、可視光(420nm)を Tetra(2,4,6-trimethyl)phenylporphyrinatoruthenium(II) ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{TMP}(\text{CO})$) に照射すると効率よくアルケンが酸素化され主生成物として対応するエポキシ化合物が生成した。 H_2^{18}O を用いた実験からエポキシ化合物中の酸素原子は水分子に由来することが明らかになった。反応条件を徹底的に検索した結果、アルケン類の光エポキシ化については高い量子収率(～60%)で高いエポキシ化選択性(>97%)を実現した。化学変化として式(1)のように表すことができる。



2) 水を電子源、酸素源とする不斉酸素化反応

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. > 80%)でエポキシ化されることを見出した。(図1)

不斉酸素化反応への展開



● Asymmetric Photochemical Epoxidation of Styrene by (R)-Binaphthyl Strapped Chiral Sensitizer

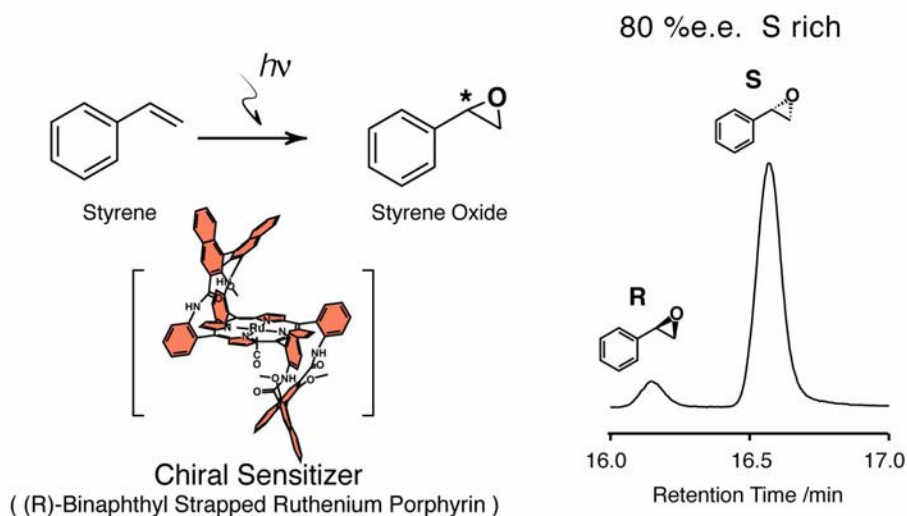


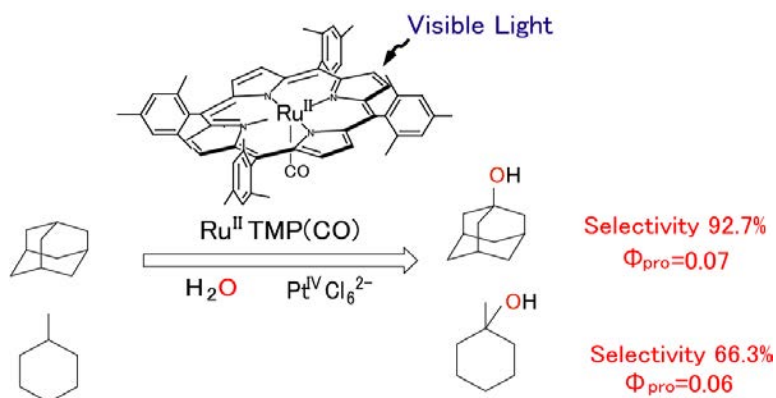
図 1 不斉酸素化反応への展開

3) 水を電子源、酸素源とするアルカン水酸化反応への展開

アルカン類についても水を酸素源とする光ヒドロキシル化が進行することを見出した。(図2) 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。特に、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でも若干の不斉誘導が観測された。オキソ体酸素原子による水素引き抜き

—OH 移動 (rebound mechanism) で立体保持の酸素化の実例として大変興味深い。

Photochemical Hydroxylation of Alkane



- ・温和な条件下で、水を電子源とした人工光合成型のアルカン水酸化反応を見出した
- ・反応は三級選択的に進行することを見出した。

図 2 光水酸化反応への展開

アルカンの水酸化反応はp450と類似の反応活性種 (金属オキシ錯体) を経由して進行すると考えられる。実際に比較的大きな反応基質の重水素同位体が観測された。同時に不斉誘導も観測された。酸素化活性種による水素引き抜き—リバウンド機構による可視光誘起水酸化反応が進行していることがわかる。(図 3、表 1)

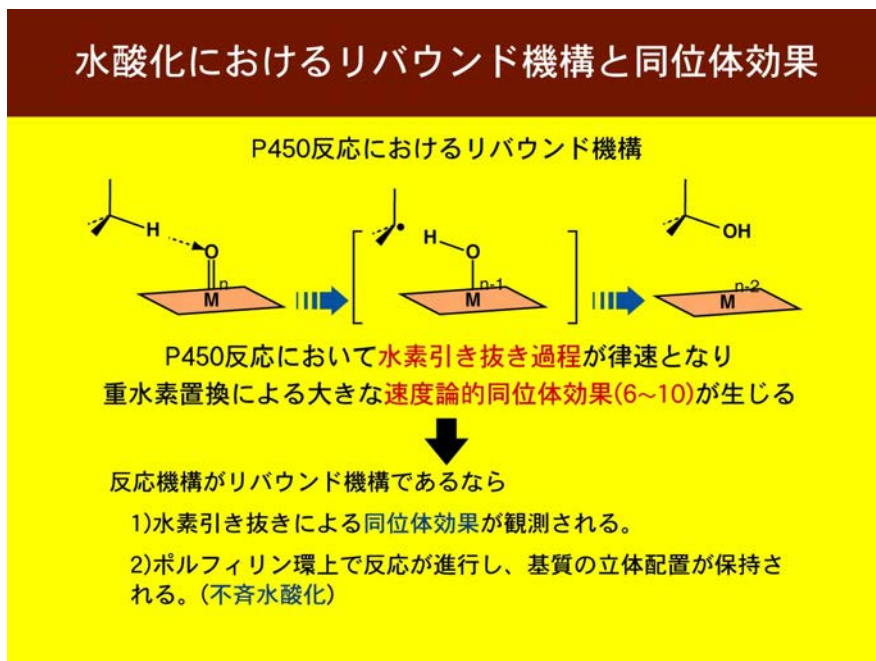
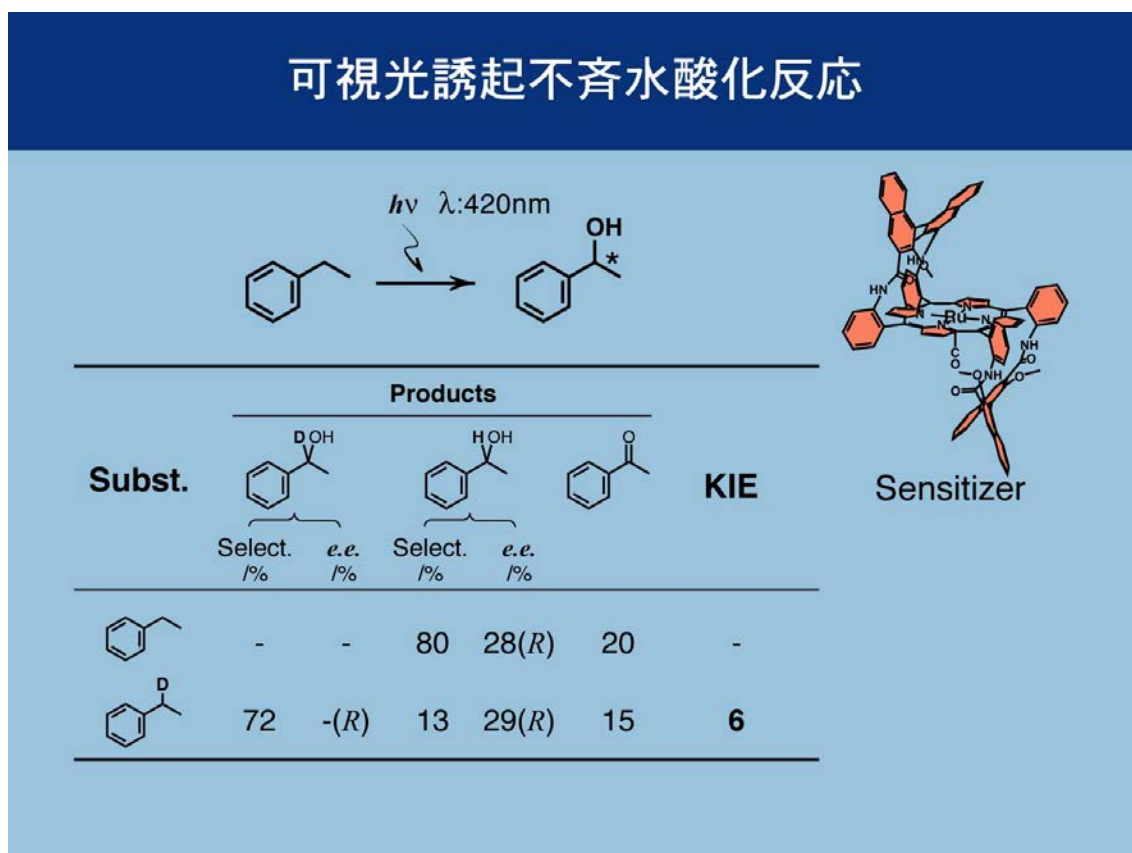


図 3 光水酸化におけるリバウンド機構と同位体効果

表 1 可視光誘起不斉水酸化反応



4) 水を電子源とする光増感酸化反応の反応機構の解明と活性種の検討

人工光合成システムの重要な単位反応として期待される Ru(II)ポルフィリンを増感剤とする光酸化反応の反応機構の詳細を検討した。1)反応系の液性変化による生成物変化(図4)、2)レーザーフラッシュフォトリシスによる中間体の直接観測(図5)、3)ダイヤモンド電極による詳細な電気化学的検討、4)DFT 計算による活性種の電子構造と反応性の違い(図6)、などの検討から Ru(II)TMP への光照射により電子受容体への一電子移動後、ポルフィリンカチオンラジカルを経由して明確に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た。レーザーフラッシュフォトリシスによる反応中間体の直接観察に成功した。それぞれ異なる時間スケールで Ru ポルフィリンの励起三重項、カチオンラジカル、活性中間体 I、活性中間体 II、合計4種類の反応中間の観測に成功した。

さらに詳細な速度解析から各過程の速度定数を決定することができた。水分子が水酸化物イオンの形でポルフィリンカチオンラジカル金属中心に配位し、プロトン脱離を経て活性化されることを明らかにすることができた。ルテニウム触媒化学の視点からは、これまでは高原子価ルテニウム(4 価、6 価など)が注目されてきたが、本研究

で見出した三価ルテニウムによる触媒反応は極めて注目すべきものといえる。(図7)

酸塩基平衡にある複数の活性種の存在

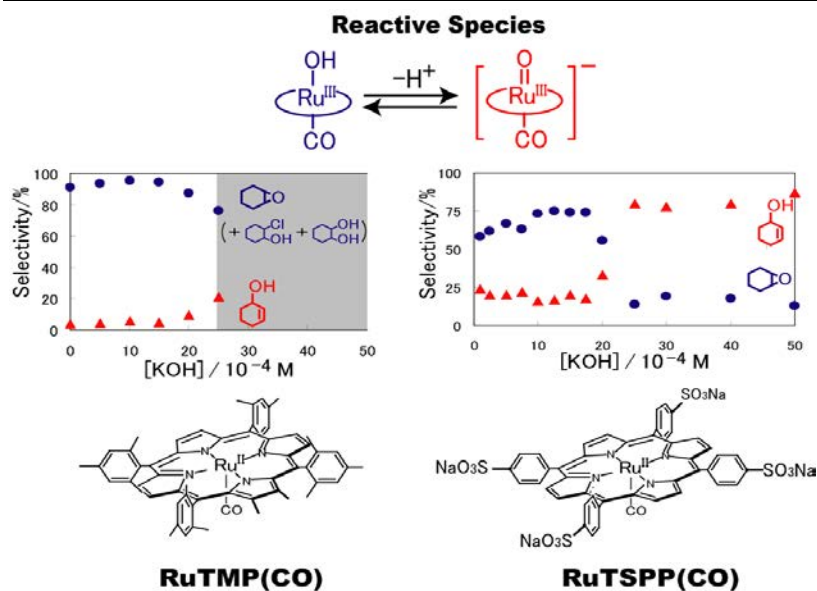


図 4 酸塩基平衡にある複数の活性種の存在

Laser Flash Photolysis による 反応中間体の直接検出

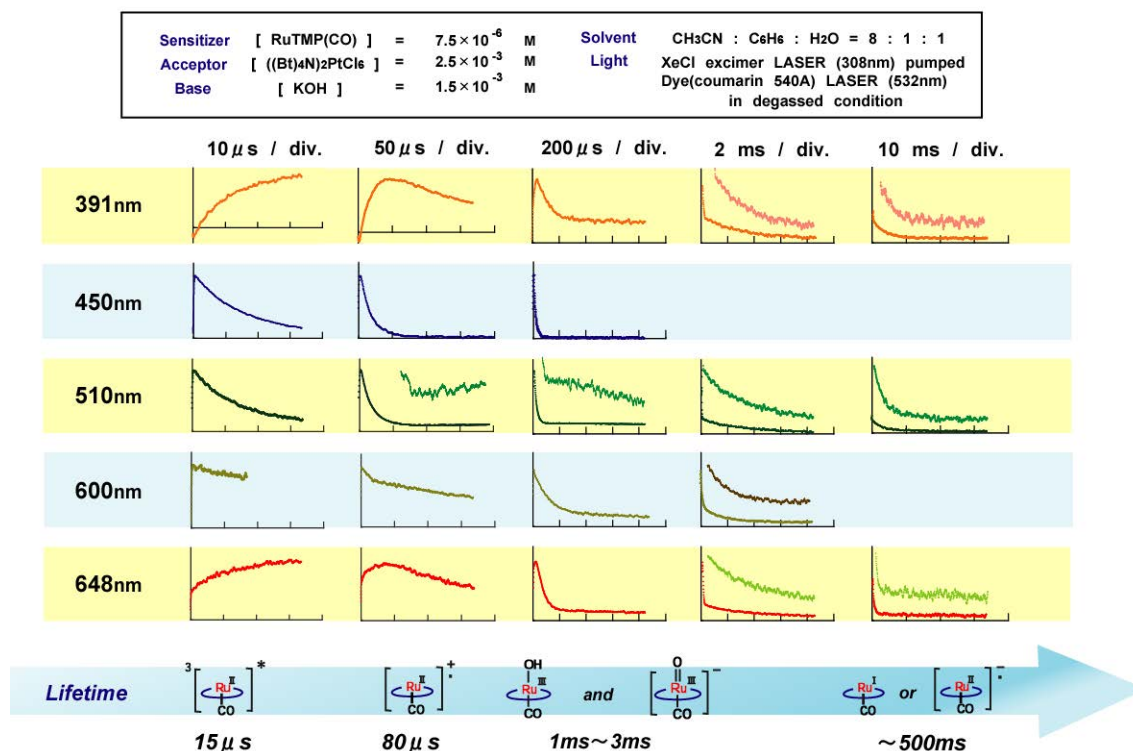


図 5 レーザーフラッシュフォトリシスによる反応中間体の直接検出

反応初期では高反応性を示す増感剤も光照射に伴い徐々に反応性が低下し、生成物選択性も低下していくことが分かっている。この原因は増感剤が段階的に塩素化されることによることも明らかにした。高反応性を維持し得るポルフィリン錯体の分子設計から、極めて耐久性の高い増感剤を合成することができた。以上の知見は今後の反応系設計に極めて重要な指針となるものである。

密度汎関数法による電子状態計算 (Gaussian98 UB3LYP/LANL2DZ)

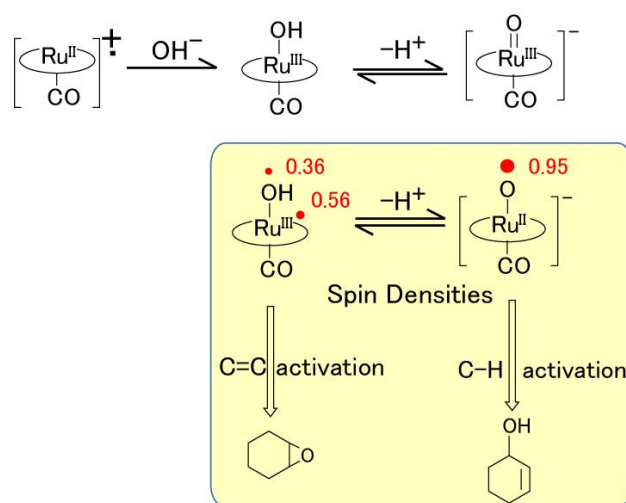


図 6 推定反応活性種の電子状態

推定反応機構

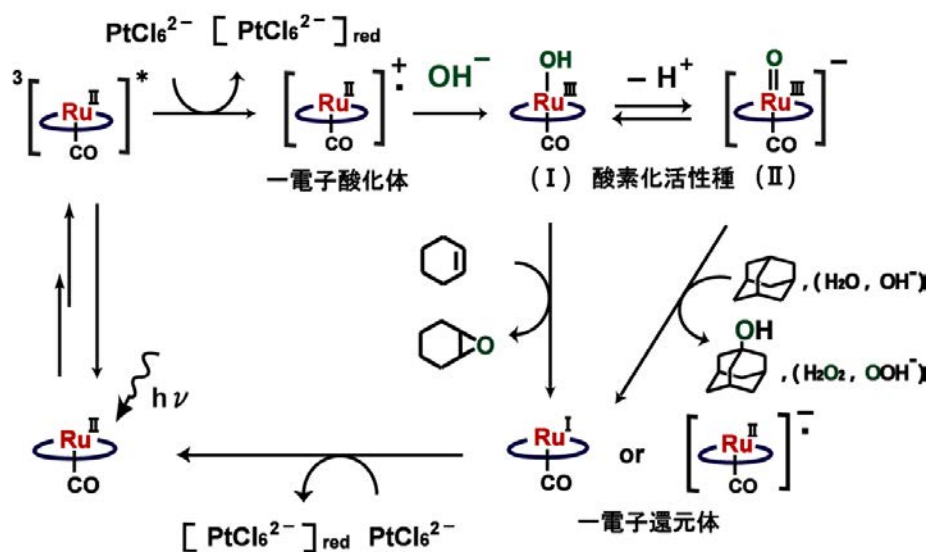


図 7 水を電子源、酸素源とする光酸素化の推定反応機構

3. 2 反応場構築グループ（首都大学東京、名古屋大学、信州大学、東邦大学、第二グループ）

1) 異方性を有する光反応の構築と光電子移動系への展開

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た。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にも成功した。徹底的な反応条件検索から水素発生量子収率を5%まで向上させることができた。（図8）新規多フッ素化界面活性剤とカチオン交換性粘土が形成するハイブリッド化合物を異方性光反応場として構築し光電子移動反応系への展開を図っている。

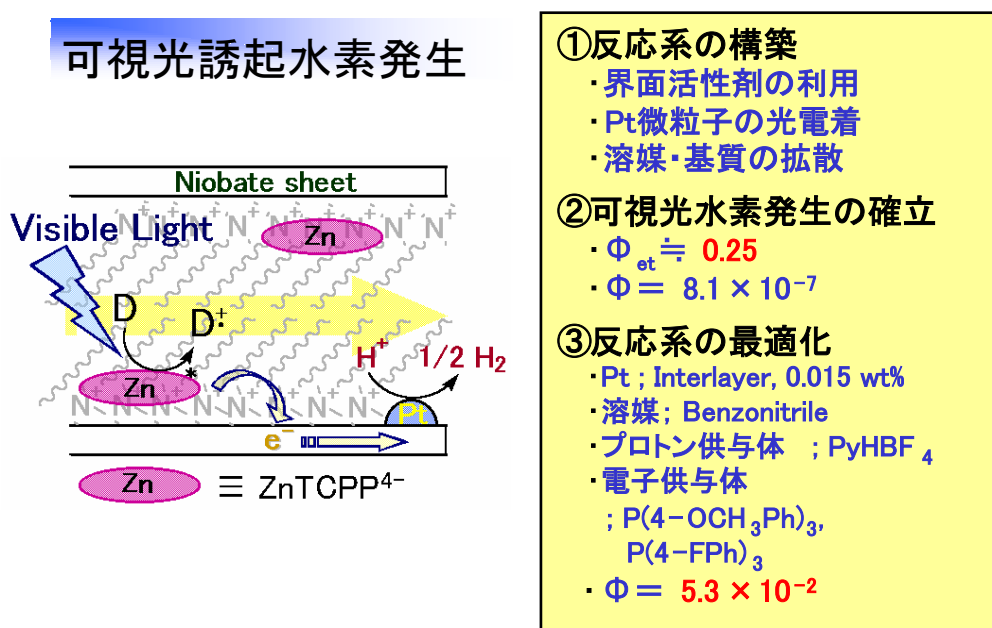


図 8 層状半導体ニオブ酸層内における可視光水素発生

二酸化チタン半導体の伝導体への電子注入による水素発生系（犠牲試薬を含まない電子受容系）を構築することができた。しかし、酸化末端（光酸素化）の反応効率に比して還元末端（水素発生）の反応効率がまだ極めて低い。増感剤から半導体伝導帯への電子注入後の電子の動的挙動、流れ道について今後一層の検討を行い、効率の良い水素発生系の確立を目指す。

新規多フッ素化界面活性剤とカチオン交換性粘土が形成するハイブリッド化合物を異方性光反応場として構築し光電子移動反応系への展開を図っている。（図9）層内に取り込まれた Ru ポルフィリンからニオブ酸伝導体への電子注入によるカチオンラジカル生成とその減衰挙動を直接レーザーフラッシュフォトリシスにより観測することができた。

ナノ層状半導体層内における人工光合成型物質変換反応

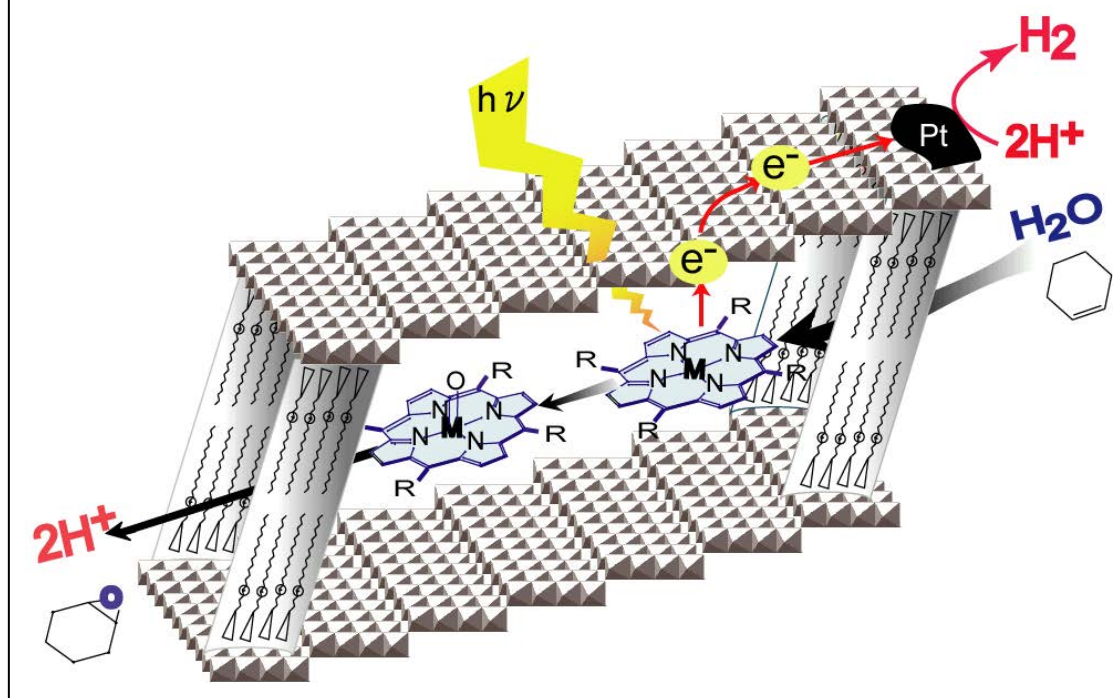


図 9 ナノ層状半導体内における人工光合成型物質変換反応

蜂の巣状構造膜中の光電子伝達

キャピラリプレート(C-plate)

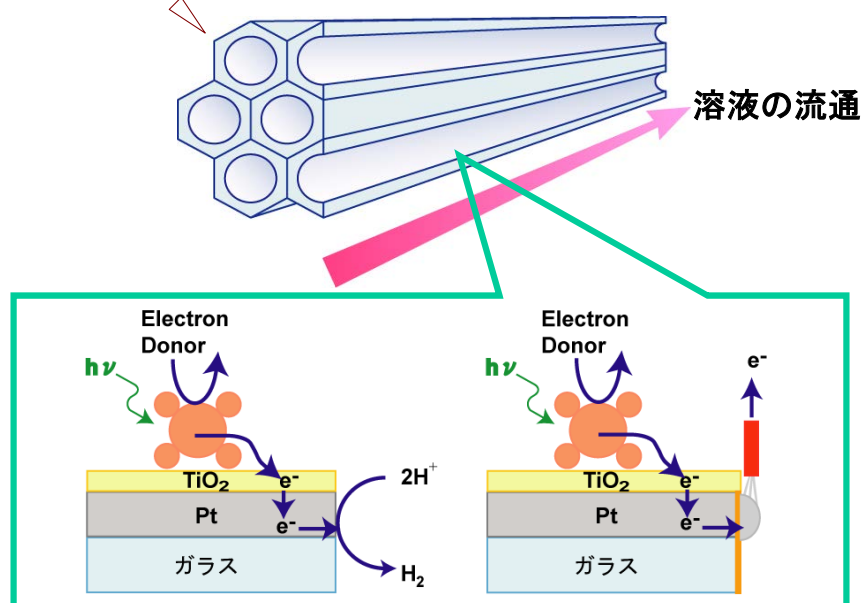


図 10 マイクロチャンネルプレートの光反応場への展開

伝導体からポルフィリンへの逆電子移動は極めて遅く、数10マイクロ秒と 100 マイクロ秒以上の少なくとも複数の過程が含まれることを見出した。これらはポルフィリンの層状半導体への配向状態を反映しているものと解釈される。また、層内に溶媒、基質が進入拡散し電子移動速度定数が一桁増大することを見出した。巨視的にも異方性を有するマイクロチャンネルプレート of 光反応場への展開に着手した。(図 10)

2) 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。層状化合物表面に対して、会合せずイオン交換容量が100%まで単分子吸着させる方法を見出した。吸着分子と層状化合物表面の双方の電荷間距離の整合が吸着挙動を支配する重要な因子であることを明らかにした。(size matching effect) (図 11) さらに、吸着分子と層状化合物の双方で電荷のハード・ソフト性の整合がもうひとつの重要な支配因子であることを見出した。層表面での単分子吸着層内での選択的エネルギー移動、電子移動についても光捕集—エネルギー移動—反応中心での電子移動のモデル反応系として興味深い知見を得ている。

さらに進んで、吸着している分子の中で特定の分子配向だけを変化させることにも成功した。カチオン種の添加や溶媒極性を変化させることにより、平面型吸着—垂直型吸着の間で、分子配向を制御することに成功した。光導波路を用いた界面二色性スペクトル測定により分子配向変化の直接観察にも成功した。(図12)

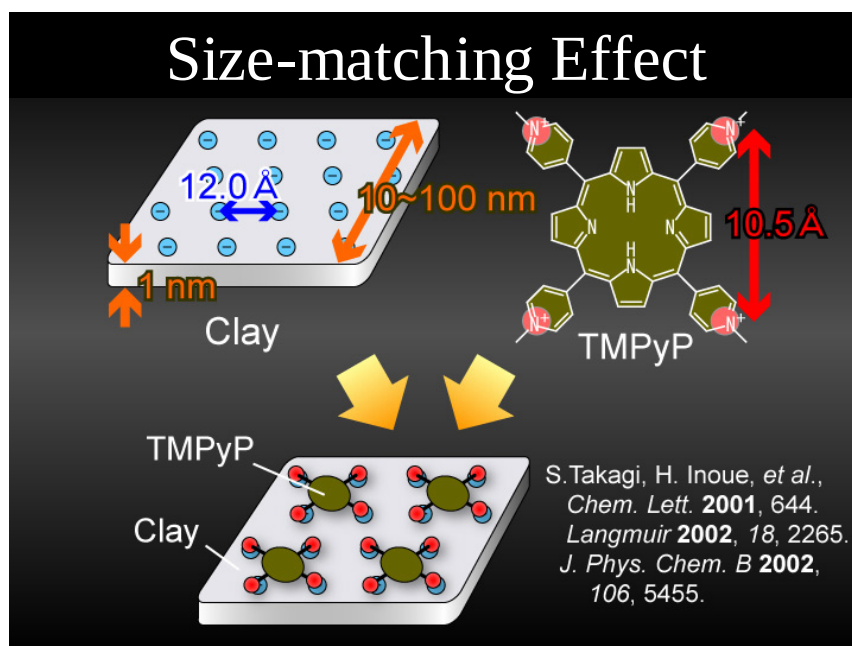


図 11 粘土表面への選択的ポルフィリン分子吸着 (Size-matching effect)

分子配向を制御する

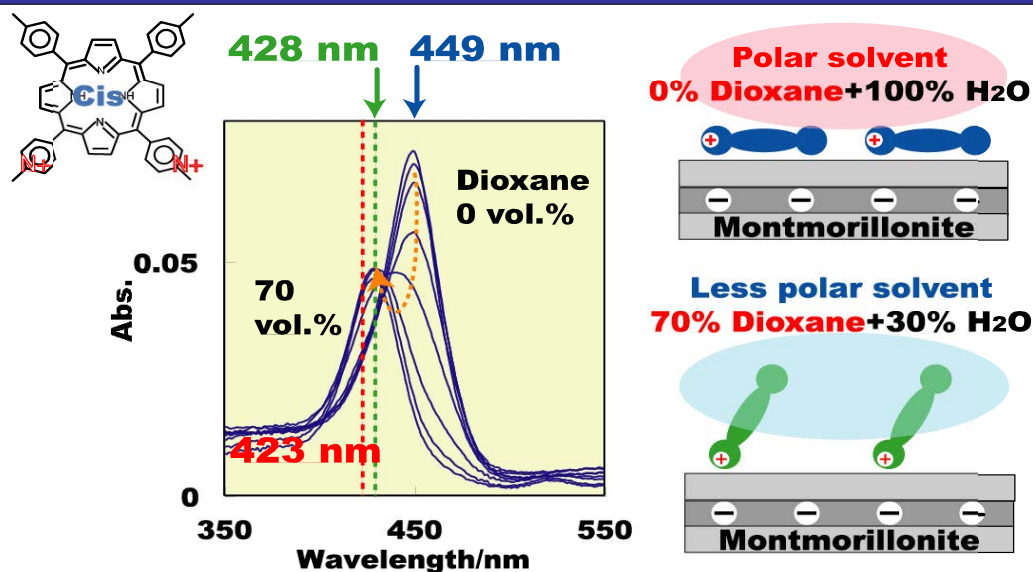


図 12 溶媒極性による分子配向制御

3. 3 二酸化炭素還元グループ(東京工業大学、首都大学東京、第三グループ)

二酸化炭素を主因とする地球温暖化はエネルギー問題と密接にリンクして深刻度を増しており、人類にとって避けて通ることのできない重要な研究課題であるが、二酸化炭素の放出を完全に抑制できないだけに解決が非常に困難である。もし緑色植物の光合成のように、光エネルギーと水を利用して二酸化炭素を還元し資源化できる人工的なシステム(人工光合成)を構築できれば、この問題の理想的な解決法になる可能性がある。本プロジェクトにおいて、第三グループでは、二酸化炭素を高効率に還元する光触媒の開発を担当している。多様な配位子と中心金属の組み合わせにより太陽光を効率良く吸収できる金属錯体に着目し、特に、優れた二酸化炭素の還元光触媒・電気化学的触媒機能を有するレニウムビピリジン錯体(式1)を中核とした多様な金属錯体光触媒の開発を進めている。

レニウムビピリジン錯体の二酸化炭素還元光触媒としての特徴は、(1)高い二酸化炭素還元選択性、すなわち、水が共存する系でも水素の発生はごくわずかで二酸化炭素還元が優先的に起こること、また(2)従来の光触媒のように、多電子還元を行う助触媒を共存させる必要がなく、単独で二酸化炭素の2電子還元を行えるところにある(式1)。我々のグループでは、リン配位子を導入したレニウム錯体が二酸化炭素を効率よく還元する光触媒として働き、反応条件を最適化すると、一酸化炭素生成の量子収率が0.38と、これまで報告された均一系二酸化炭素光還元触媒のなかでもっとも効率の良いものであることを見いだしている。(図13)

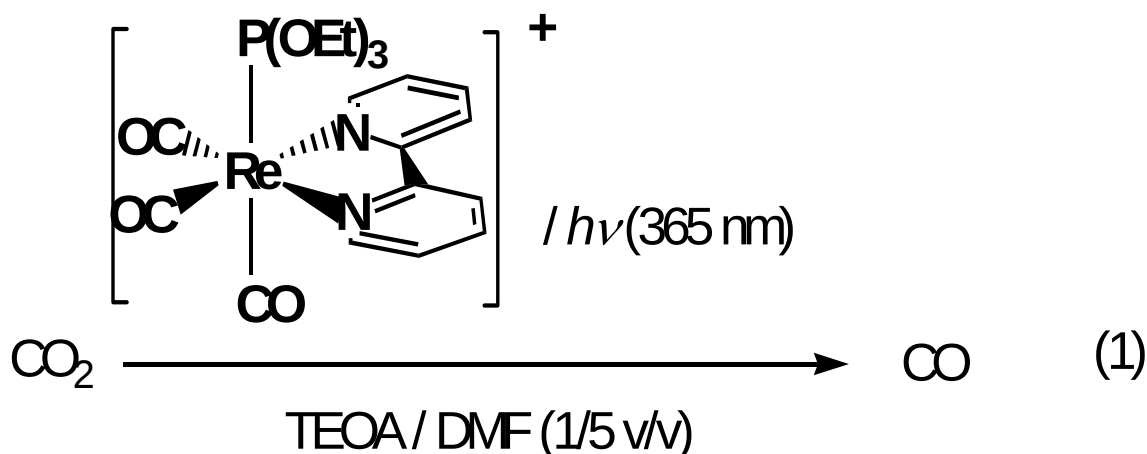


図 13 レニウム錯体による二酸化炭素の光還元

しかしながら、レニウム光触媒には、以下に述べる問題点が残されていた。

- (1) 可視部に強い吸収帯がない。
 - (2) 耐久性が低い。
 - (3) 光触媒の反応機構は不明な点が多く、さらに高効率な触媒設計の阻害要因となっている。
- 以下に、これらの問題点の解決を目指して行った第3グループの研究成果について述べる。

1) 単核レニウム錯体による CO₂ 還元光触媒反応の機構

fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] (**1**)による CO₂ の光触媒反応では、光電子移動反応により生成する錯体の一電子還元種 **1**⁻が CO₂ の還元に必要な役割を果たしていることがわかっているが、その後の反応機構については明らかになっていない。本研究では、**1** に加え、*fac*-[Re(bpy)(CO)₃(SCN)] (**2**)および *fac*-[Re(bpy)(CO)₃(CN)] (**3**)の CO₂ 光還元触媒を詳細に調べ、それらの比較から反応機構について検討した。(図14)

2 を光触媒として用いると CO が選択的に生成し、その生成能は **1** よりも優れていた。一方、**3** は光触媒作用をまったく示さなかった。**2** の反応溶液に 20 倍量の Cl⁻を共存させて光照射を行うと、CO 生成をしながら **2** が減少し、そのかわりに **1** が生成した。長時間光照射を続けると **1** と **3** の比は 3:1 と一定となった。このことは、CO₂ 還元反応中において軸配位子の脱着が行われていることを示している。**2** の反応溶液に光照射をすると反応初期から、光電子移動により **2** が生成蓄積される。**2** と CO₂ との反応速度定数 *k*_{obs} は、100 倍量の SCN⁻を共存させると減少した。このことから **2** と CO₂ との反応前に SCN⁻配位子の脱離が必要であることがわかる。また、**2** の反応溶液に 23 倍量の SCN⁻を共存させて光照射したとき、**2** の定常濃度が約 4 倍に増加したが、CO 生成量は増加しなかったこともこれを支持している。

一方、**3** の反応溶液に光照射しても **3** は効率よく蓄積されたが、この溶液に SCN⁻を 20 倍量共存

させても **2** の生成はまったく検出されなかった。**3**⁻ から CN⁻ の脱離が起こらないため、**3** には CO₂ 還元能がなかったと考えられる。

一度脱離した軸配位子は、錯体上で CO₂ が還元され CO が脱離した後、錯体に再配位し光触媒を再生する。この速度は、SCN⁻ が Cl⁻ よりも約 7 倍速いことがわかった。この軸配位子の再配位能がレニウム錯体の CO₂ 還元能に大きく影響していることが明らかになった。すなわち、アニオンの再配位が行われない場合、溶媒もしくは還元剤であるトリエタノールアミン(TEOA)が、配位することになるが、これらの錯体は励起寿命が短いために、単独で光触媒として働くことができない。従って、元の錯体への再生が効率よく起こる **2** の方が、より効率の良い光触媒機能を示したと考えられる。

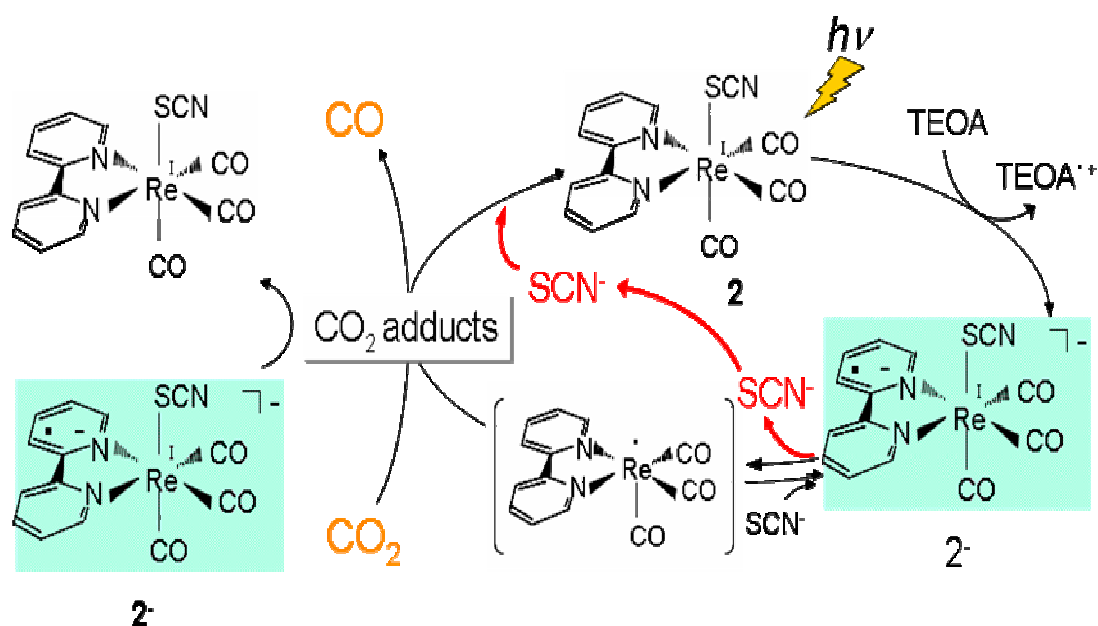


図 14 レニウム錯体による二酸化炭素の光還元反応機構

2 による光触媒反応が進行している間、溶液中には、**2**⁻ が蓄積される。2電子目の還元を、この1電子還元体が起こす可能性を確認するために、1電子還元体は効率よく生成するが、CO₂ 光触媒機能を持たない **3** の添加効果を調べた。すなわち、**1** による CO₂ の光触媒還元反応溶液に **3** を共存させた時の、CO 生成量、**3** の分解速度および **3** の生成量を、**3** を共存させないときの結果と比較した。その結果、**3** を共存させると、CO 生成量は増加し、**3** の分解速度は、**3** 単独で光照射したときより減少し、**3** の生成量も減少した。これらの事実より、**2** によるの光触媒還元反応における2電子目の還元剤は、**2**⁻ である可能性が高いことがわかった。

以上述べてきた結果より、**2** による CO₂ の光触媒還元反応は、図1に示す機構で進行することが明らかになった。この結果を基にして、より効率の良い光触媒系の開発を試みた。その結果、

$[\text{Re}\{(\text{MeO})_2\text{bpy}\}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$ を光増感剤、 $[\text{Re}(\text{bpy})_3](\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ を触媒として含む複合系を用いると、 CO_2 が還元され CO が生成する量子収率が 0.47 と、これまでで最高の効率を示すことを見出した。

2) ルテニウム-レニウム連結超分子錯体による可視光駆動二酸化炭素還元光触媒作用

上記の研究により、レニウム錯体と、可視光励起により効率よく電子移動を起こす錯体等を連結し、それらが有機的に働く系を構築すれば、可視光駆動型超分子光触媒の構築が可能になる可能性が示差される。しかしながら、複数の異種金属を有する多核金属錯体が高い光触媒能を示す例は非常に限られており、どのような結合様式が有効なのか、また各々の金属の組み合わせは、何に基づいて決定する必要があるかなど、分子設計をする上で必要な情報が決定的に不足しているのが現状であった。

そこで本研究では、可視部に強い吸収を有し、耐久性も高いことが知られているルテニウムジイミン錯体と、レニウム錯体を様々な架橋配位子を用い連結し、二核及び四核錯体を種々合成した。多核錯体全体の構造や電子的相互作用を制御するためには、架橋配位子の選択が重要であるので、金属間の相互作用が異なると予想される架橋配位子を設計・合成した。また、ルテニウム錯体のペリフェラル配位子(架橋配位子以外の配位子)を変えることにより、各金属間の電子移動が変化するように設計した。下図に、本研究で合成した多核金属錯体の一部の構造を示す。(図15)

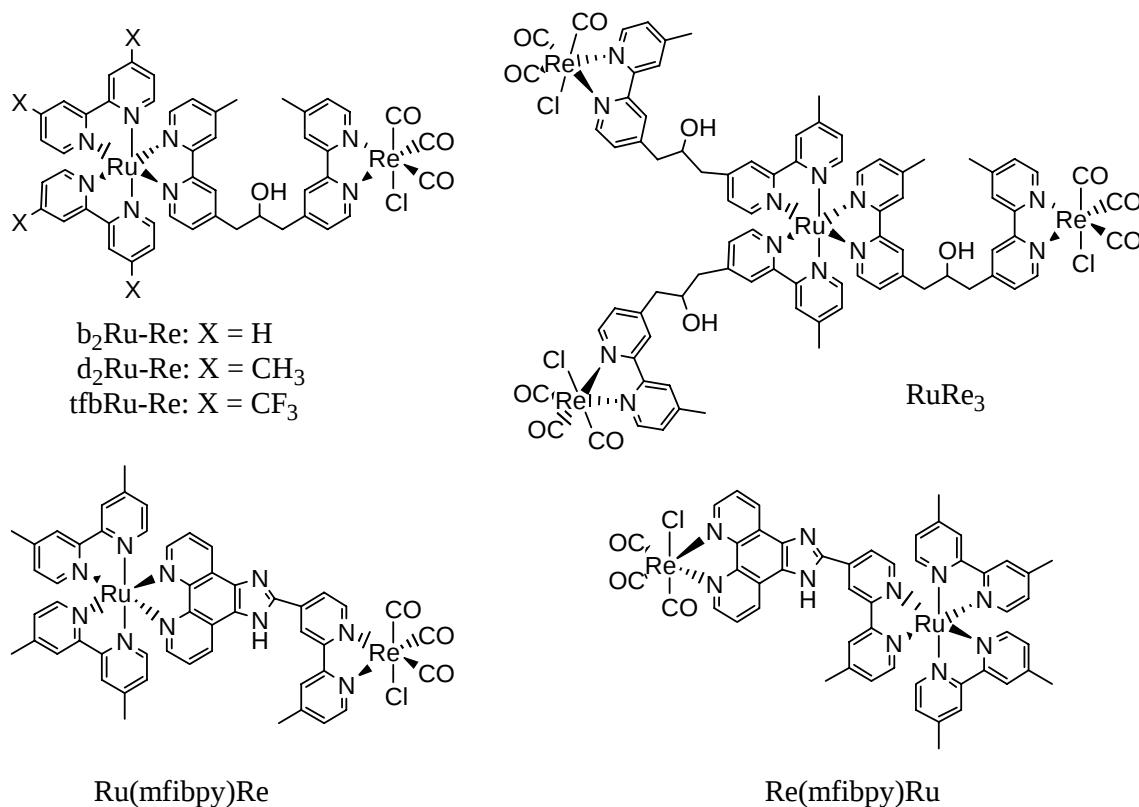


図 15 Ru-Re 超分子光触媒

Ru 単核錯体では、400–500 nm に金属から配位子への遷移(MLCT)に由来する吸収バンドが観測された。また、286 nm にはジメチルビピリジン配位子(dmb)に帰属される吸収が観測された。一方、Re 単核錯体の MLCT バンドは 365 nm 付近に存在し、450 nm 以上の光はほとんど吸収できないことがわかる。ところが、Ru-Re 二核錯体は、より長波長の光を吸収でき、ルテニウム錯体を連結することによるアンテナ効果が期待できる。これらの結果より、ルテニウム-レニウム二核または四核錯体では、480nm より長波長の光を照射することによりルテニウムだけが選択的に励起されることがわかった。

CO₂ 光還元反応は、消光剤として BNAH(1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide)を含む DMF/TEOA (5:1)溶液に CO₂を通気した後、Re 単核錯体が吸収できない 500nm より長波長の光を照射することにより行った。錯体の濃度は 0.05mM とし、比較のため Re 及び Ru 単核錯体の 1 対 1 または 1 対 3 混合系による光反応も同条件下で行った。結果を図 16 に示す。単核錯体の混合系と比べ、架橋配位子として bpyC₃bpy を有する錯体の場合、CO 生成の Turnover Number が大幅に向上したことが分かる。一方、mfibpy 架橋配位子を用いると逆に触媒能は、大幅に低下した。また、興味深いことに、ルテニウムサイトのペリフェラル配位子であるジメチルビピリジン(dmb)を、より電子受容能の高いビピリジンもしくはビストリフルオロメチルビピリジンに替えると、光触媒能は大幅に低下してしまった。

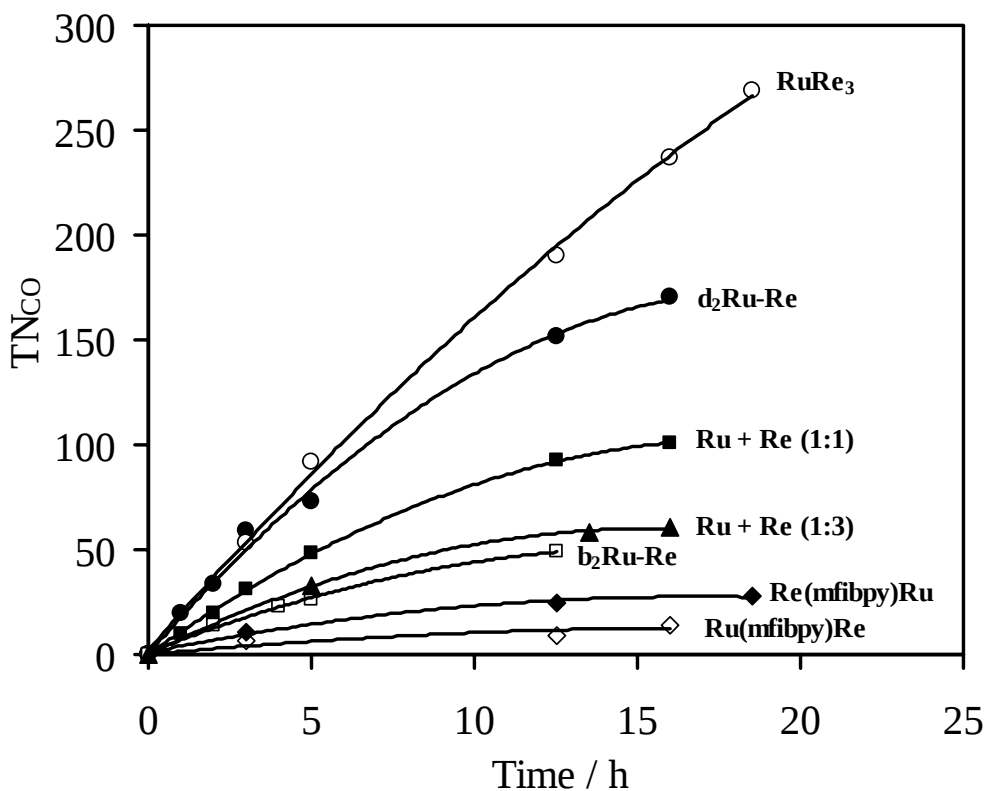


図 16 Ru-Re 超分子による CO₂ の光触媒還元反応

ルテニウム－レニウム二核錯体による CO_2 光還元量子収率を以下の条件で測定した。励起波長: 480 nm (± 5)、錯体濃度: 0.22 mM ($\text{Abs}_{480} = 2.3$)、還元剤: BNAH (0.1M)、溶媒: DMF/TEOA (5:1)、 CO_2 パージ: 30 分。CO 生成の量子収率は、2 核錯体 $\text{d}_2\text{Ru-Re}$ を用いると 0.12、4 核錯体 RuRe3 の場合 0.09 と比較的高いことがわかった。

種々の時間分解分光法や電気化学測定の結果から、本光触媒反応は、図17に示す機構で進行していることがわかった。

- (1) Ru 部による光吸収と、その $^3\text{MLCT}$ 励起状態の生成により反応は開始される。この時、電子は架橋配位子の Ru 側に局在化している。
- (2) この $^3\text{MLCT}$ 励起状態は BNAH により還元的に消光され、Ru は元の2価に戻るが、架橋配位子上の電子は同じ位置に留まる。
- (3) この電子が、架橋配位子のレニウム側に移動する。
- (4) ルテニウムサイトの再励起と還元的消光を経て CO_2 の還元が進行する。

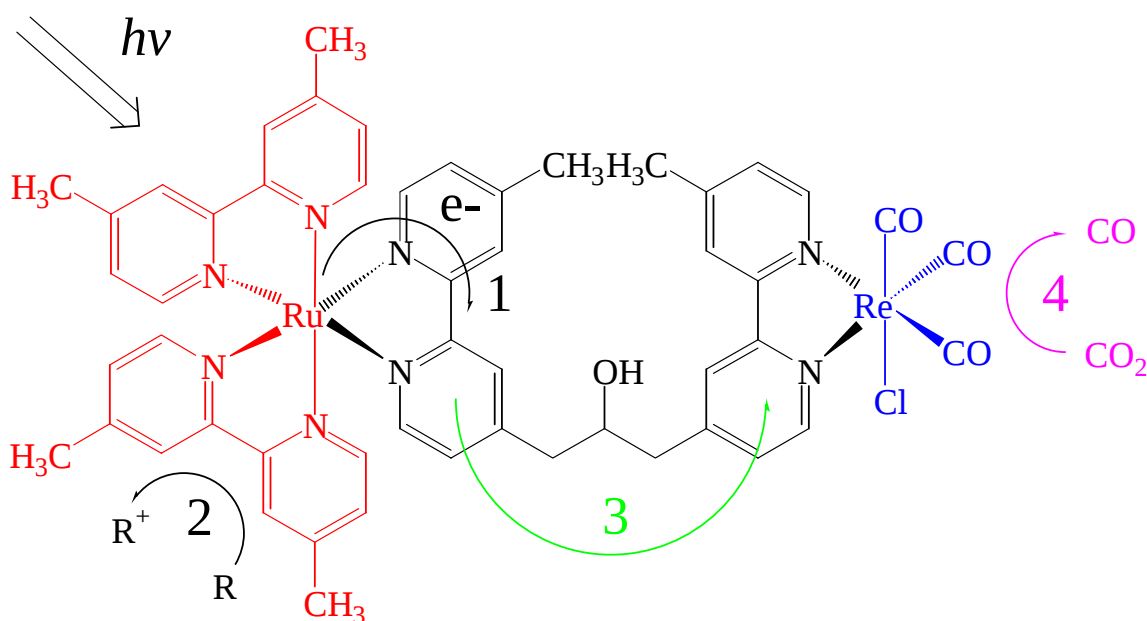


図 17 二核錯体系における二酸化炭素光還元反応機構

これらの機構的研究により、いかに箇条書きする光触媒設計における重要な指針を得ることができた。

- (1) アンテナ部(ルテニウム錯体)の光励起状態において、電子は架橋配位子に局在化すること

が重要である。そのためにペリフェラル配位子の選択を行う必要がある。

- (2) アンテナ部から触媒部(レニウム錯体)への電子移動は、高速でなくてもよい。実際、高い高触媒機能を示した $d_2\text{Ru-Re}$ の場合、数百 ms から秒の時間スケールで起こっている。
- (3) 架橋配位子を通じた金属間の相互作用は小さいほうが望ましい。相互作用が強いと、触媒の機能低下につながることになる。

これらの結果を基にして、Ru-Re 超分子錯体の性能向上を図った結果、可視光での CO_2 還元量子収率を 0.22 まで向上させることに成功した。

3) 水を電子源とする光酸化系と二酸化炭素還元との共役への展開

水を電子源とする光による二酸化炭素還元系の構築をめざし金属ポルフィリンと二酸化炭素還元能を有するレニウム錯体の連結系分子を新たに合成しその光化学挙動について検討した。(図 18) 金属ポルフィリンへの S_2 励起により、ポルフィリンからレニウム錯体への電子移動に続いて二酸化炭素還元による一酸化炭素の生成に成功した。

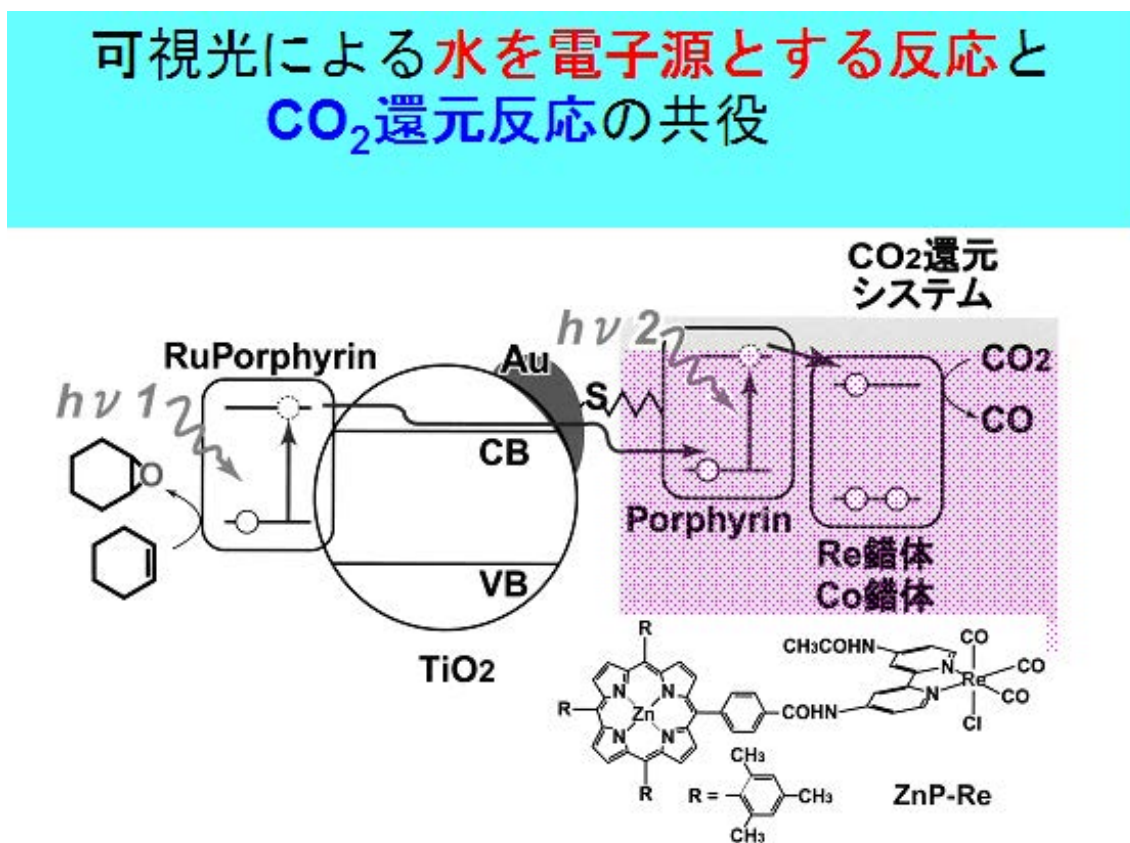


図 18 可視光による水を電子源とする反応と二酸化炭素還元との共役

4 研究参加者

① 第一グループ（水／電子源グループ）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
井上 晴夫	首都大学東京 都市環境学部	教授	総括 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	H12. 11～H17. 10
立花 宏	首都大学東京 都市環境学部	講師	量子化学計算による 錯体分子触媒系 の設計と評価	H12. 11～H17. 10
嶋田 哲也	首都大学東京 都市環境学部	助手	レーザーフラッシュ フोटリシスによる 光反応解析	H12. 11～
高木 慎介	首都大学東京 都市環境学部	助手	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	H12. 11～H17. 10
A. Tryk	東京都立大学 大学院 工学研究科	CREST 研究員	水を電子源、酸素源 とする可視光による 物質変換システム の構築	H13. 4～H15. 1
Nagy Krisztina	東京都立大学 大学院 工学研究科	招聘 研究員	レーザーフラッシュ フोटリシスによる 光反応解析	H13. 5～H13. 7
白上 努	宮崎大学工学部	助教授	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	H12. 11～H17. 10
棚村好彦	東京都立大学 大学院 工学研究科	CREST 研究員	水を電子源、酸素源 とする可視光による 物質変換システム の構築	H14. 4～H15. 9
浜谷悟司	首都大学東京 都市環境学部	CREST 研究員	レーザーフラッシュ フोटリシスによる 光反応解析	H15. 4～H17. 10
張 国臻	東京都立大学 大学院 工学研究科	CREST 研究員	水を電子源、酸素源 とする可視光による 物質変換システム の構築	H16. 4～H17. 3

杉田 将紀	東京都立大学 大学院 工学研究科	東京都立大学 客員 研究員	レーザーフラッシュ ユフォトリシスに よる光反応解析	H13. 2～H14. 3
舟生 重昭	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程後 期大学院生	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	H13. 2～ H15. 3
森本 哲光	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程後 期大学院生	レーザーフラッシュ ユフォトリシスに よる光反応解析	H13. 2～H15. 3
島田豊	首都大学東京 都市環境学部	博士課程後 期大学院生	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	H15. 4～H17. 10
石黒将嗣	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	異方的化学反応場 としての 層状半導体	H15. 4～H16. 3
江口美陽	首都大学東京 都市環境学部	博士課程後 期大学院生	光捕集系の構築	H15. 4～H17. 10
桜井聡子	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	可視光による 水の光分解	H15. 4～H16. 3
河辺純弥	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	ナノ層状環境にお ける光化学	H15. 4～H16. 3
熊谷昭弘	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	持続活性を有する 増感剤の開発	H15. 4～H17. 3
笹本 慎	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	ナノ層状環境にお ける光化学	H15. 4～H17. 3
堀尾英美	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	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	H15. 4～H17. 3
小野田雄介	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	高度規則性環境に おける光化学	H15. 4～H17. 3
小曾根文恵	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前 期大学院生	ナノ層状環境にお ける光化学	H15. 4～H17. 3

館野克義	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	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	H16.4～H17.10
田中孝輔	宮崎大学工学部	博士課程前期大学院生	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	H15.3～H17.10
新居正光	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	光捕集系の構築	H17.4～H17.10
大石圭	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	ナノ層状環境における光化学	H17.4～H17.10
矢萩 恵津子	首都大学東京 都市環境学部	研究補助員	水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築	H13.1～H17.10
三浦尚美	首都大学東京 都市環境学部	研究補助員	水を電子源、酸素源とする可視光による物質変換システムの構築	H14.10～H17.10

② 第二グループ（反応場構築グループ）

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
井上 晴夫	首都大学東京 都市環境学部	教授	異方的光反応場の設計と構築	H12.11～H17.10
益田 秀樹	首都大学東京 都市環境学部	教授	異方的光反応場の設計と構築	H12.11～H17.10
西尾 和之	首都大学東京 都市環境学部	准教授	異方的光反応場の設計と構築	H13.4～H17.10
安井賢志	東京都立大学 大学院 工学研究科	東京都立大学客員 研究員	異方的反応場の作成	H13.12～H14.3
吉田 博久	東京都立大学 大学院 工学研究科	助教授	異方的光反応場の設計と構築	H12.11～H16.3

高木 克彦	名古屋大学 大学院 工学研究科	教授	異方的反応場としての層状化合物空間における光反応	H12.11～H17.10
志知 哲也	名古屋大学 大学院 工学研究科	助手	異方的反応場としての層状化合物空間における光反応	H12.11～H15.3
由井 樹人	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程後期大学院生	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	H13.2～H14.3
由井樹人	名古屋大学 大学院 工学研究科	助手	異方的反応場としての層状化合物空間における光反応	H15.4～H17.10
宇佐見久尚	信州大学繊維学部 素材工学科	助手	異方的反応場の作成と分子計測	H13.11～H17.10
前田幸則	信州大学繊維学部 素材工学科	博士課程前期大学院生	異方的反応場の作成と分子計測	H15.4～H17.3
森山広思	東邦大学理学部 化学科	教授	異方的緻密膜の作成と光機能	H16.1～H17.10
童 志偉	日本学術振興会	外国人特別研究員	異方的反応場における人工光合成型物質変換	H15.4～H17.3
童 志偉	首都大学東京 都市環境学部	CREST 研究員	異方的反応場の作成とその光化学	H17.4～H17.10
大谷 修	名古屋大学 大学院 工学研究科	博士課程後期大学院生	異方的反応場の作成とその光化学	H15.3～H17.10
伊藤敏雄	名古屋大学 大学院 工学研究科	博士課程後期大学院生	異方的反応場としての層状化合物空間における光反応	H15.3～H17.3
熊野隆史	東京都立大学 大学院 工学研究科	博士課程前期大学院生	異方的反応場における光化学	H16.4～H17.3
内藤丈博	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	異方的反応場における光化学	H16.4～H17.10

武井秀晃	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	異方的反応場の作成とその光化学	H16.4～H17.10
江上日加里	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	異方的反応場の作成とその光化学	H16.4～H17.10
高橋真由子	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	異方的反応場の作成とその光化学	H16.4～H17.10
立川泰之	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	異方的反応場の作成とその光化学	H17.4～H17.10
金城賢治	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	異方的反応場の作成とその光化学	H17.4～H17.10

研究グループ名：第三グループ（二酸化炭素還元グループ）

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
石谷 治	東京工業 大学大学院 理学研究科	助教授	光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発	H12.11～H17.10
椿 英明	東京工業 大学大学院 理学研究科	博士課程後期大学院生	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	H15.3～H17.10
佐藤俊介	東京工業 大学大学院 理学研究科	博士課程後期大学院生	光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発	H17.3～H17.10
白石直樹	東京都立 大学大学院 工学研究科	博士課程前期大学院生	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	H15.4～H16.3
清沢邦臣	首都大学東京 都市環境学部	博士課程前期大学院生	光による二酸化炭素還元能を有する錯体分子触媒系の開発	H17.4～H17.10

5 成果発表等

(1)論文発表 (国内 37 件、海外 95 件)

- 1) S. Takagi, H. Morimoto, T. Shiragami, and H. Inoue, Visible light induced oxygenation of cyclohexene with activation of water sensitized by dihydroxy coordinated tetraphenylporphyrinatotin(IV). *Res. Chem. Intermed.*, **26**, 171 (2000).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) R. Matsuoka, T. Yui, R. Sasai, K. Takagi, and H. Inoue, Enhanced Aggregation of Tin(IV)porphyrins in a Polyfluorinated Surfactant-Clay Hybrid Environment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 333(2000).
- 5) 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).
- 6) 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]radialenes via Dibromo[3]dendralenes. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7059(2000).
- 7) 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).
- 8) 井上晴夫、新しい反応手法としての「高次元異方性制御」、「光化学新世紀への開花」日本化学会編, 45-52(2000).
- 9) 藤嶋昭、井上晴夫、入江正浩、大須賀篤弘、橋本和仁、増原宏、21世紀化学の潮流を語る(2)光化学分野, 化学と工業, **53**, 922(2000).
- 10) 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).
- 11) R. Sasai, H. Ogiso, I. Shindachi, K. Takagi, Photochromism of Diarylethene Intercalated in Clay Minerals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 39 (2000).
- 12) 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).
- 13) 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).
- 14) 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).
- 15) 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).
- 16) T. Shichi and K. Takagi, Clay Minerals as Photochemical Reaction Fields, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 113 (2000).
- 17) 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., New York, 2000.
- 18) H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, and A. Fujishima, Fabrication of Nanostructured Diamond Honeycomb Film, *Adv. Mater.*, **12**, 444(2000).
- 19) 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).
- 20) 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).
- 21) 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).
 - 22) 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).
 - 23) 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).
 - 24) 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 (2000)
 - 25) 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리케이션への応用, 応用物理, **69**, 558 (2000) .
 - 26) Hirohisa YOSHIDA, Thermal properties of gels, "Gels Handbook", Vol. 1 Ch3., Edits by Y. Osada and K. Kajiwara, Academic Press (2000)
 - 27) Zhao-Fen JIN, Yutaka ASAKO, Yoshiyuki YAMAGUCHI, Hirohisa 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**, 3407 (2000)
 - 28) Min YANG, T. TSUKAME, H. SAITOH, Hirohisa YOSHIDA, Yoshio 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)
 - 29) Koji MINEWAKI, Tadashi KATO, and Hirohisa YOSHIDA, Determination of Layer Thickness in Lamellar Phase Formed by Nonionic Surfactant and Water, *Activity Report on Neutron Scattering Research*, **7**, 179 (2000)
 - 30) Koji MINEWAKI, Tadashi KATO, Hirohisa YOSHIDA, Masayuki IMAI, Kazuki 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., *Photon Factory Activity Report*, **19**, 245 (2000)
 - 31) H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, Regiospecific hydride transfer from cis-[Ru(bpy)2(CO)(CHO)]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) to NAD⁺ model compounds: A model for enzymatic reactions by aldehyde dehydrogenases, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 4061(2000).
 - 32) H. Konno, A. Kobayashi, K. Sakamoto, F. Fagalde, N. E. Katz, H. Saitoh, O. Ishitani, Synthesis and properties of [Ru(tpy)(4,4'-X2bpy)H]⁺ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine, X = H and MeO), and their reactions with CO₂ *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 155(2000).
 - 33) 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-[Re(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).
 - 34) H. Hori, K. Koike, K. Takeuchi, O. Ishitani, Photocatalytic Reduction of Acetylpyridine to Pinacol Using [fac-Re(bpy)(CO)₃{4-(MeCO)py}]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine, py = pyridine). *Chem. Lett.*, 376(2000).
 - 35) 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).
 - 36) 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).
 - 37) 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).
 - 38) M. Tajima, K. Kato, K. Matsunaga, and H. Inoue, Photoamination of 1-Hydroxyanthraquinones, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **140**, 127(2001).

- 39) 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).
- 40) A. Morimoto, T. Yatsushashi, T. Shimada, L. Biczok, D. A. Tryk, and H. Inoue, Radiationless Deactivation of an Intramolecular Chage Transfer Excited State through Hydrogen Bonding:Effect of Molecular Structure and Hard-Soft Anionic Character in the Excited State. *J. Phys. Chem. A*, **105**,10488 (2001).
- 41) A. Morimoto, T. Yatsushashi, T. Shimada, S. Kumazaki, K. Yoshihara, and H. Inoue, Molecular Mechanism of the Intermolecular Hydrogen Bond between 2-Piperidinoanthraquinone and Alcohol in the Excited State:Direct Observation of the Out-of-Plane Mode Interaction with Alcohol by Transient Absorption Studies. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8840 (2001).
- 42) Y. Yamaguchi, T. Yui, S. Takagi, T. Shimada, and H. Inoue, Intercalation of Metalloporphyrin-Surfactant Complex into Layered Niobate and the Photochemical Injection of Electrons to Niobate, *Chem. Lett.*, 644 (2001).
- 43) M. Sugita, T. Shimada, H. Tachibana, and H. Inoue, Chemical behavior of oxygen-radical:quenching process of cumyloxyl radical by nicotinamide derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **143**, 141 (2001).
- 44) 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).
- 45) H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. Rao, and A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders, *Adv. Mater.*, **13**, 247(2001).
- 46) H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and H. Masuda, Fabrication of Ideally Ordered Porous Alumina with 63 nm Hole Periodicity Using Sulfuric Acid, *J. Vac. Sci. B***19**, 569(2001)
- 47) 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).
- 48) 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).
- 49) 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).
- 50) Kouji Minewaki, Tadashi Kato, Hirohisa Yoshida, Masayuki Imai and Kazuki 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)
- 51) Hirohisa. Yoshida, Yasuhiko. Houshito, K Mashiko, Keita. Masaka, and Shigeo. Nakamura, Thermal expansion of liquid crystalline polyesters having phenanthrene moieties by the simultaneous DSC-XRD method, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 456 (2001)
- 52) Hirohisa. Yoshida, Gongzheng.Zhang, Takamasa. Kitamura and Tadashi.Kawai, Compatibility of polyer blends evaluated by crystallization dynamics observed by the simultaneous DSC-FTIR method, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 577 (2001)
- 53) Riko. Ozao, Hirohisa. Yoshida, Yutaka. Ichimura, Takeshi. Inaba, and Moyuru. Ochiai,Crystallization of anodic alumina membranes studied by simultaneous TG-DTA/FTIR, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 915 (2001)
- 54) Riko. Ozao, Moyuru. Ochiai, Hirohisa. Yoshida, Yutaka. Ichimura , and Takeshi. Inaba, Preparation of g-alumina membranes from sulphuric electrolyte anodic alumina and its transition to a-alumina, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **64**. 923-932 (2001)
- 55) Tadashi Kato, Koji Minewaki, Hirohisa Yoshida, Masayuki Imai and Kazuki Ito, Scattering study of the lyotropic lamellar phase in aqueous solution of nonionic surfactants, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 25 (2001).
- 56) T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Intercalation of Polyfluorinated Surfactants into Clay Minerals and the Characterization of the Hybrid Compounds, *Langmuir*, **18**, 891(2002).
- 57) S. Takagi, D. A. Tryk, and H. Inoue, Photochemical Energy Transfer of Cationic Porphyrin Complexes on Clay Surface, *J. Phys. Chem., B*, **106**, 5455 (2002).

- 58) S. Takagai, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D. A. Tryk, and H. Inoue, High Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Clay Layer Surfaces Without Aggregation: The Size-Matching Effect, *Langmuir*, **18**, 2265 (2002).
- 59) T. Yui, S. R. Uppili, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Yoshida, and H. Inoue, Microscopic Structure and Microscopic Environment of a Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Compound: Photochemical Studies of Rose Bengal., *Langmuir*, **18**, 4232 (2002).
- 60) A. Morimoto, L. Biczok, T. Yatsushashi, T. Shimada, S. Baba, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Radiationless Deactivation Process of 1-Dimethylamino-9-fluorenone Induced by Conformational Relaxation in the Excited State: A New Model Molecule for the TICT Process, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 10089 (2002).
- 61) Y. Andou, K. Ishikawa, K. Shima, T. Shiragami, M. Yasuda, and H. Inoue, O-Alkylation of Dihydroxo(tetraarylporphyrinato)phosphorus(V) and Antimony(V) Complexes with Alkyl Halides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1757 (2002).
- 62) Y. Andou, T. Shiragami, K. Shima, and M. Yasuda, Synthesis and Fluorescence Study of (2-naphthoxy)polyoxalkoxyantimony(V) tetraphenylporphyrin complexes, *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.*, **147**, 191-197 (2002).
- 63) T. Shiragami, Y. Hamasuna, F. Yamaguchi, K. Shima, and M. Yasuda, Effects of an Axial Ligand on Reduction Potential, Proton Dissociation, and Fluorescence Quantum Yield of Hydroxo(porphyrinato)antimony(V) Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1577-1582 (2002).
- 64) Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Sakamoto, K.; Clark, I. P.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Turner, J. J., Mechanism of the Photochemical Ligand Substitution Reactions of *fac*-[Re(bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺ Complexes and the Properties of Their Triplet Ligand-Field Excited States, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11448-11455 (2002).
- 65) Arakawa, R.; Kubota, N.; Fukuo, T.; Ishitani, O.; Ando, E., Study of the Ligand Substitution Reactions of *cis,cis*-[(bpy)₂(L)RuORu(L')(bpy)₂]ⁿ⁺ (L, L' = H₂O, OH⁻, NH₃) using Electrospray Ionization Mass Spectrometry and ¹H-NMR, *Inorg. Chem.*, **41**, 3749-3754 (2002).
- 66) Konno, H.; Ishii, Y.; Sakamoto, K.; Ishitani, O., Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical and photochemical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes with a tertiary amine ligand, *Polyhedron*, **21**, 61-68 (2002).
- 67) O. Ohtani, H. Katoh, and K. Takagi, Reversible Morphological Changes Induced by the Photodimerization of Bis(4-Octadecyloxystilbazolium) Isophthalate Films, *Chem. Lett.*, 48-49 (2002).
- 68) O. Ohtani, R. Sasai, T. Adachi, I. Hatta, and K. Takagi, Self-Assembled Thin Solid Films of Dioctadecyldimethylammonium Cinnamate Lamella Units That Control the Photostationary State of E-Z Photoisomerizations, *Langmuir*, **18**, 1165-1170 (2002).
- 69) K. Kikuta, K. Ohta, and K. Takagi, Synthesis of Transparent Magadiite-Silica Hybrid Monoliths, *Chem. Mat.*, **14**, No.7, 3123-3127 (2002).
- 70) T. Shichi, Z. Tong, S. Hirai, and K. Takagi, Host-Guest Electron Transfer between Intercalated Co(II)-Tetraphenylporphyrine Tetrasulfonate and Mg-Fe(III) Layered Double Hydroxide, *Chem Lett.*, 834-835 (2002).
- 71) Z. Guozhen, T. Shichi, T. Zhiwi, and K. Takagi, Synthesis of a PET-Clay Hybrid Materials, *Chem. Lett.*, 410-411 (2002).
- 72) Z. Guozhen, T. Shichi, T. Zhiwi, and K. Takagi, PET-Clay Hybrids with Improved Tensile Strength, *Mat. Lett.*, **57**, 1858-1862 (2002).
- 73) Z. Tong, T. Shichi, and K. Takagi, The visible-Light Induced Charge-Separation between Porphyrin and Methyl Viologen Separately Intercalated in Different Layers of the Titanoniobates, *J. Phys. Chem (B)*, **106**, 13306-13310 (2002).
- 74) Zhiwei Tong, Tetsuya Shichi, Koji, Oshika, and Katsuhiko Takagi, A Nanostructured Hybrid Material Synthesized by the Intercalation of Porphyrin into Layered Titanoniobate, *Chem. Lett.*, 876-877 (2002).
- 75) T. Shichi, K. Takagi, The Photochemistry and Stereochemical Control of Clay-Intercalated Compounds, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **60**, 1076-1086 (2002).
- 76) R. Sasai, T. Fujita, N. Iyi, Z. Tong, H. Itoh, and K. Takagi, Aggregated Structures of

- Rhodamine 6G Intercalated in a Fluor-Taeniolite Thin Film, *Langmuir*, **18**, 6578-6583 (2002).
- 77) Hideki Masuda, Kenji Kanezawa, and Kazuyuki Nishio, Fabrication of ideally ordered nanohole arrays in anodic porous alumina based on nanoindentation using scanning probe microscope, *Chem. Lett.*, **2002**, 1218-1219.
 - 78) Takashi Yanagishita, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, Akira Fujishima, and Hideki Masuda, Synthesis of diamond cylinders with triangular and square sections using anodic porous alumina templates, *Chem. Lett.*, 976-977 (2002).
 - 79) A. Yokoo, M. Nohtomi, H. Suzuki, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, Emission from functional-polymer-injected point defects in two-dimensional photonic crystals, *IEEE J. Quantum Electronics*, **38**, 938-942 (2002).
 - 80) Kai Liu, J. Nogues, C. Leighton, Hideki Masuda, Kazuyuki Nishio, I. V. Roshchin, and Ivan K. Schuller, Fabrication and thermal stability of arrays of Fe nanodots, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4434-4436 (2002).
 - 81) Masashi Nakao, S. Oku, H. Tanaka, Y. Shibata, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, and Hideki Masuda, Fabrication of GaAs hole array as a 2D-photonic crystal and their application to photonic bandgap waveguide, *Opt. Quant. Electron.*, **34**, 183 (2002).
 - 82) Iwai, D. Murakoshi, Y. Kanai, H. Oyama, K. Ando, H. Masuda, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, K. Komaki, and Y. Yamazaki, High-resolution soft X-ray spectroscopy of 2.3 keV/u N^{7+} ions through a microcapillary target, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **193**, 504-507 (2002).
 - 83) S. Funyu, T. Isobe, S. Takagi, D. A. Tryk, and H. Inoue, Highly Efficient and Selective Epoxidation of Alkenes by Photochemical Oxygenation Sensitized by a Ruthenium(II) Porphyrin with Water as both Electron and Oxygen Donor, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5734 (2003).
 - 84) L. A. Lucia, T. Yui, R. Sasai, S. Takagi, K. Takagi, H. Yoshida, D. G. Whitten, and H. Inoue, Enhanced Aggregation Behavior of Antimony (V) Porphyrins in Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Microenvironment, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 3789 (2003)
 - 85) T. Shiragami, K. Nabeshima, M. Yasuda, and H. Inoue, Roles of Axial Ligands on Intercalation of Cationic Metalloporphyrin into Smectite Clay Layers, *Chem. Lett.*, **2003**, 148-149.
 - 86) T. Shiragami, Y. Shimizu, K. Hinoue, Y. Fueta, K. Nobuhara, I. Akazaki, and M. Yasuda, Silica gel-Supported Porphyrinatoantimony(V) Complex Acting as Visible-Light Driven Photocatalyst for Dechlorination of Chlorophenols in Aqueous Solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **156**, 115-119 (2003).
 - 87) Z. Tong, T. Shichi, and K. Takagi, Oxidation Catalysis of a Manganese (III) Porphyrin Intercalated in Layered Double Hydroxide Clays, *Mat. Lett.*, **57**, 2258-2261 (2003).
 - 88) R. Sasai, D. Sugiyama, S. Takahashi, Z. Tong, T. Shichi, H. Itoh, K. Takagi, The Removal and Photodecomposition of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **155**, 223-229 (2003).
 - 89) G. Zhang, T. Shichi, K. Takagi, PET-Clay hybrids with improved tensile strength, *Mat. Lett.*, **57**, 1858-1862 (2003).
 - 90) Hideki Masuda, Kenji Kanezawa, and Kazuyuki Nishio, Ordered arrays of nanopillars formed by photoelectrochemical etching on directly imprinted TiO_2 single crystals, *Adv. Mater.*, **15**, 159-161 (2003).
 - 91) Hideki Masuda, Akifumi Abe, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, Toshiaki Tamamura, and Kazuyuki Nishio, Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina, *Adv. Mater.*, **15**, 161-163 (2003).
 - 92) Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, and Hideki Masuda, Ideally ordered metal hole arrays with high aspect ratios prepared from anodic porous alumina, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L83-L85 (2003).
 - 93) 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).

- 94) T. Shiragami, K. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, Non-aggregated Intercalation of Dicationic Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) Complexes into Smectite Clay Layers, *Chem. Lett.*, 484-485, (2003).
- 95) H. Yokoi, T. Shiragami, J. Hirose, T. Kawauchi, K. Hinoue, Y. Fueda, K. Nobuhara, I. Akazaki, M. Yasuda, Bacterial effect of a silica gel-supported porphyrinatoantimony(V) complex under visible light irradiation, *World. J. Microbiol., Biotech.*, **19**, 559-563, (2003).
- 96) Ishitani, O.; Ando, M.; Meyer, T. J. , Dinitrogen Formation by Oxidative Intramolecular N---N Coupling in cis,cis- [(bpy)₂(NH₃)RuORu(NH₃)(bpy)₂]⁴⁺, *Inorg. Chem.*, **42**, 1707-1710 (2004).
- 97) O. Ohtani, H. Kato, T. Yui, K. Takagi, Reversible Light Driven Structural Changes between the Mono- and Bilayer Stacking Alignment in 4-Octadecyoxystilbazolium Arylcarboxylate Films *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14465-14472 (2003).
- 98) T. Itoh, N. Ohta, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, The Self-Assembling Properties of Stearate Ions in Hydrotalcite Clay Composites *Langmuir*, **19**, 9120-9126 (2003).
- 99) T. Shichi, Y. Minamikawa, N.Yasuda, N. Yamada, Y. Okamoto, K. Takagi, Enantioselective Photopinacolization of Benzophenone and Benzhydrol Intercalated in Mg-Al LDH Interlayers *Chem. Lett.*, 240-241 (2003).
- 100) Z. Guozhen, T.Shichi, T. Zhiwi, K. Takagi, PET-Clay Hybrids with Improved Tensile Strength *Mat. Lett.*, **57**, Issue 12, 1858-1862 (2003).
- 101) Z. Tong, T. Shichi, Z. Guozhen, and K. Takagi, The Intercalation of Metaloporphyrin Complex Anions into Layered Double Hydroxides, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 335-341 (2003).
- 102) H. Nishikiori, N. Tanaka, K. Takagi, and T. Fujii, Solvent Effect on Fluorescence Spectra of a Spirooxazine, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 485-493 (2003).
- 103) H. Masuda, K. Kanezawa, and K. Nishio, Ordered Arrays of Nanopillars Formed by Photoelectrochemical Etching on Directly Imprinted TiO₂ Single Crystals, *Adv. Mater.*, **15**, 159-161 (2003).
- 104) O. Ohtani, T. Furukawa, R. Sasai, E. Hayashi, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, Effect of Fluorinated Ammonium Counterions upon the Reversibility in E-Z Photoisomerization of Azobenzene Ion Pair Films *J. Mat. Chem.*, **14**, 1-6 (2004).
- 105) Makoto SUMITANI, Shinsuke TAKAGI, Yoshihiko, TANAMURA, Haruo INOUE, Oxygen Indicator Composed of an Organic Inorganic Hybrid Compound of Methylene Blue, Reductant, Surfactant and Saponite *Analytical Sciences*, **2004**, 20, 1153-1157.
- 106) K. Nagy, L. Biczók, A. Morimoto, T. Shimada, H. Inoue, Energy dissipation processes of singlet excited 1-hydroxyfluorenone and its hydrogen-bonded complex with N-methylimidazole *Photochem. Photobiol.*, **80**, 119-126(2004).
- 107) M. Tajima, K. Kato, K. Matsunaga, and H. Inoue, Mechanism of the photoamination of 1-hydroxyanthraquinone: Reaction in acetonitrile under air, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **165**, 11-18 (2004).
- 108) Itoh, T.; Shichi, T.; Yui, T.; Takagi, K. Color Changes Dependent on the Anisotropic Intercalation of Poly(diacetylenecarboxylates) in LDH Clay Hybrids, *Chem. Lett.* **2004**, 1268-1269.
- 109) Zhang, G.; Yui, T.; Shichi, T.; Takagi, K. The Preparation of Clay Nanosheets-Poly(ethyleneterephthalate) Hybrid Materials, *Composite Interfaces* **2004**, **11**, 307-314.
- 110) Shindachi, I.; Hanaki, H.; Sasai, R.; Shichi, T.; Yui, T.; Takagi, K. Effect of Layered Sodium-magadiite upon Photochromic Reversibility of Diarylethene Immobilized on its Surfaces, *Chem. Lett.*, **2004**, 1116-1117.
- 111) Costa, A. S.; Imae, T.; Takagi, K.; Kikuta, K. Intercalation of Dendrimers in the Interlayer of Hydrotalcite Clay Sheets, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2004**, **128**, 113-119.
- 112)] Luminescence Properties of Rhodamine 6G Intercalated in Surfactant/Clay Hybrid Solid

Films, Sasai, R.; Iyi, N.; Fujita, T.; Lopez, F.; Martinez, V.; Takagi, K.; Itoh, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4715-4719.

- 113) T. Shiragami, R. Makise, Y. Inokuchi, J. Matsumoto, H. Inoue, and M. Yasuda, Efficient Photocatalytic Oxidation of Cycloalkenes by Dihydroxo(tetraphenylporphyrinato)antimony Supported on Silica Gel under Visible Light Irradiation, *Chem. Lett.*, **33**, 736-737 (2004).
- 114) T. Shiragami, K. Tanaka, Y. Andou, S. Tsunami, J. Matsumoto, H. Luo, Y. Araki, O. Ito, H. Inoue, and M. Yasuda, Synthesis and Spectroscopic Analysis of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) Complexes Linked to Boron-dipyrin Chromophore on Axial Ligands *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170**, 287-297 (2004).
- 115) Zhiwei Tong, Shinsuke Takagi, Hiroshi Tachibana, Katsuhiko Takagi, and Haruo Inoue, Optically Transparent Thin Film of Layered Niobate ($K_4Nb_6O_{17}$) Intercalated with Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II), *Chem. Lett.*, **35**, 608-609 (2005).
- 116) Zhiwei Tong, Guozhen Zhang, Shinsuke Takagi, Tetsuya Shimada, Hiroshi Tachibana, and Haruo Inoue, Preparation and Characterization of a Transparent Thin Film of the Layered Perovskite, $K_2La_2Ti_3O_{10}$, Intercalated with an Ionic Porphyrin, *Chem. Lett.*, **35**, 632-633 (2005).
- 117) Zhiwei Tong, Shinsuke Takagi, Hiroshi Tachibana, Katsuhiko Takagi, and Haruo Inoue, Novel Soft Chemical Method for Optically Transparent $Ru(bpy)_3-K_4Nb_6O_{17}$ Thin Film, *J. Phys. Chem., B*, in press (2005).
- 118) Makoto Sumitani, Yoshihiko Tanamura, Takayuki Hiratani, Tadatashi Ohmachi, and Haruo Inoue, Adsorption of Gaseous Molecule within Polyfluorinated Surfactant/Saponite Hybrid Compound, *J. Phys. Chem. Solid.*, **66**, 1228-1233 (2005).
- 119) Zhiwei Tong, Shinsuke Takagi, Tetsuya Shimada, Hiroshi Tachibana, and Haruo Inoue, Intercalation of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) into a Layered Perovskite Derived from Aurivillius Phase $Bi_2SrTa_2O_9$, *Chem. Lett.*, **34**, 1406-1407 (2005).
- 120) H. Inoue, S. Funyu, and S. Takagi, Artificial Photosynthesis via Two-electron Conversion: Photochemical Oxygenation Sensitized by Ruthenium Porphyrins with Water as both Electron and Oxygen Atom Donor, *Pure. Appl. Chem.* **77**, 1019-1033 (2005).
- 121) H. Tsubaki, S. Tohyama, K. Koike, and O. Ishitani, Effect of intramolecular $\pi - \pi$ and CH- π interactions between ligands on structure, electrochemical and spectroscopic properties of $fac-[Re(bpy)(CO)_3(PR_3)]^+$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine; $PR_3 =$ trialkyl or triarylphosphines), *Dalton Transactions*, 385 (2005).
- 122) Itoh, T.; Shichi, T.; Yui, T.; Inui, Y.; Takagi, K. The Reversible Color Changes in Lamella Hybrids of Poly(diacetylenecarboxylates) incorporated in Layered Double Hydroxide Nanosheets, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3199-3206.
- 123) Yui, T.; Mori, Y.; Tsuchino, T.; Itoh, T.; Hattori, T.; Fukusima, Y.; Takagi, K. Synthesis of Photofunctional Titania Nanosheets by Electrophoretic Deposition, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 206-211.
- 124) Akihiko Nakasa, Hisanao Usami, Seiichi Sumikura, Satoshi Hasegawa, Toshiki Koyama and Eiji Suzuki, "A High Voltage Dye-sensitized Solar Cell using a Nanoporous NiO Photocathode, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 500-501.
- 125) 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.
- 126) T. Shiragami, K. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, Effects of Axial Ligands on Intercalation of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) into Smectite Clay Layers, *Res. Chem. Intermed.* in press.
- 127) K. Nishio and H. Masuda, Dependence of Optical Properties of Ordered Metal Hole Array on the Refractive Index of the Surrounding Medium, *Electrochemical And Solid State Lett.*, in press.
- 128) M. Eguchi, H. Tachibana, S. Takagi, and H. Inoue, The correlation of Adsorption Behavior and Photochemical Properties in the Ground State for Cationic Porphyrins on the Clay Surfaces, *Res. Chem. Intermed.*, in press.

- 129) S. Takagi, M. Eguchi, T. Yui, and H. Inoue, Photochemical Electron Transfer Reaction in Clay-porphyrin Complexes, *Clay Science*, in press.
- 130) S. Takagi, M. Eguchi, and H. Inoue, Energy Transfer Reaction of Cationic Porphyrin Complexes on the Clay Surface: The Effect of Sample Preparation Method, *Res. Chem. Intermed.*, in press.
- 131) M. Eguchi, S. Takagi, and H. Inoue, The Orientational Control of Di-cationic Porphyrin on the Clay Surfaces with the Change of Solvent Atmosphere, *Chem. Lett.*, in press.

(2)口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

①招待講演 (国内 15 件、海外 16 件)

- 1) Photochemistry in Polyfluorinated Microenvironment with Anisotropy. H. Inoue (Invited Lect.), *Pacificchem 2000(Hawaii, 2000-12)*.
- 2) Selective Energy Flow i Supramolecular System and the Molecular Mechanism. H. Inoue (Invited Lect.), *Pacificchem 2000(Hawaii, 2000-12)*.
- 3) 金属ポルフィリンによる水を電子源、酸素源とする光増感酸素化, 井上晴夫, 第79回日本化学会春季年会, 特別企画(2001-3)
- 4) 化学反応の高次元異方性制御に向けて, 井上晴夫, 日本化学会第80秋季年会招待講演(2001-9)
- 5) 水素結合を介した分子複合機能と化学反応エネルギー共役, 井上晴夫, the 81th Annual Meeting of Chemical Society of Japan 特別企画講演(2002-3)
- 6) ナノ層状化した光機能界面, 井上晴夫, the 81th Annual Meeting of Chemical Society of Japan 特別企画講演(2002-3)
- 7) 高木慎介 (都立大院工)、粘土-ポルフィリン複合体の構造とその光化学挙動、物質・材料研究機構エコマテリアル研究センター環境浄化材料研究会 (2002年12月、筑波)
- 8) 高木克彦 (名大院工)、粘土層間光化学を利用した光機能材料の研究 (日本粘土学会学会賞受賞)、粘土学会討論会(東北大農) (2002.9.20)
- 9) High Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Nano- Layered Surfaces without Aggregation: the Size-Matching Effect, Shinsuke Takagi, Miharuo Eguchi, Tatsuto Yui, and Haruo Inoue, 9th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME), P. R. China, Nov., 2002..
- 10) 石谷治 (東工大院理)、人工光合成システムを目指した直鎖状レニウムポリマーの創製、名古屋大学21世紀COE無機化学若手研究会, 2003
- 11) 石谷 治, 金属錯体光触媒による機能発現、日本化学会第82秋季年会、依頼講演, 2002.
- 12) 石谷 治 (東工大院理), 直鎖状レニウム多核錯体の光化学的合成と光機能性、第52回錯体化学討論会、依頼講演, 2002.
- 13) Photochemical Oxygenation Sensitized by Ruthenium(II) Porphyrin With Water As Both Electron And Oxygen Atom Donor, Haruo Inoue, Invited Lecture at the Gordon Research Conference, Mt Holyoak, U.S.A., July, 2003.
- 14) Anisotropic Molecular Interaction in Supramolecular System and Selective Energy Flow, Haruo Inoue, Invited Lecture at the XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan July26-31, 2003
- 15) Photochemical Oxygenation Sensitized by Ruthenium(II) Porphyrin With Water As Electron And Oxygen Atom Donor, Haruo Inoue, Invited Lecture at the Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes including Supramolecular Systems and Coordination Compounds, Kusatsu, August, 2003.
- 16) Photochemistry in Nano-layered Microenviornment: Size Matching Adsorption and

- Photo-Responsive Materials, H. Inoue, Invited Lecture at the 3rd Trivandrum International Symposium on Recent Trend in Photochemical Sciences, Trivandrum, India, Jan., 2004.
- 17) Artificial Photosynthesis via Two-electron Conversion: Photochemical Oxygenation Sensitized by Ruthenium Porphyrins with Water as both Electron and Oxygen Atom Donor, H. Inoue, Plenary Lecture at The XX IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY (Spain, Granada), July 2004.
 - 18) Photochromic behavior of polyfluorinated azo-compound in nano-layered environment Shin Sasamoto, Yoshihiko Tanamura, Takayuki Hiratani, Zhiwei Tong, and Haruo Inoue 11th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME), P. R. China, Nov., 2004.
 - 19) Anisotropic energy flow through intermolecular hydrogen bonding in the excited state Haruo Inoue, Invited Lecture at the 4th Asian Photochemistry Conference, January, 2005.
 - 20) Molecular Mechanism of the Photochemical Oxygenation sensitized by Ru-porphyrins with Water as both Electron and Oxygen Atom donor , Akihiro Kumagai, Tetsuya Shimada, Satoshi Hamatani, Hiroshi Tachibana, Shinsuke Takagi, and Haruo Inoue, Invited Lecture at PACIFICHEM2005, Honolulu (USA)
 - 21) Photochemical switching exerted by polyfluorinated cationic azobenzene-niobate hybrid thin film
Z. Tong, S. Sasamoto, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, Invited Lecture at the 11th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME), P. R. China, November, 2004.
 - 22) ナノ層状化合物複合体中における色素の興味深い光化学挙動
高木慎介、特別企画講演、日本化学会第85春期年会(2005)神奈川大学
 - 23) Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction, Osamu Ishitani, PACIFICHEM2005, Honolulu (USA)
 - 24) 「光機能性金属錯体を集積することで何ができるか」、石谷治、分子研研究会「錯体化学に基づく分子機能開発最前線」(平成17年3月)
 - 25) 「レニウムジイミン錯体の新規光配位子置換反応とその超分子錯体合成への応用」石谷 治、2004年度錯体化学若手の会夏の学校(平成16年8月)
 - 26) Fabrication and Photoelectrochemical Characterization of Ruthenium Complex-Metal Oxide Gel Hybrid Langmuir-Blodgett Films, Hisanao Usami, Invited Lecture at the Symposium on Photofunctional Molecular and Supramolecular Metal Complexes, 2005, Kona, U. S. A.
 - 27) Fabrication and Photoinduced Electron Transfer of Dye-Inorganic Semiconductor Hybrid Langmuir-Blodgett Films," Hisanao Usami, Korea-Japan Joint Symposium on Frontier Photoscience, "Photochemistry and Nanotechnology", Nov. 20-23, 2004, Daejeon, Korea (Invited speaker)
 - 28) 宇佐美久尚, "色素・半導体複合LB膜の作製 新規半導体薄膜と光電子移動", 界面光化学シンポジウム2005, 2005年5月27-28日(大阪大学産業科学研究所)
 - 29) 宇佐美久尚, "n p タンデム型色素増感太陽電池の開発ー素子構造に即した新しい設計指針", ヤングエレクトロケミスト研究会(第6回ユニバーサルソーラーセル研究会), 2005年9月16日(ばるるプラザ岐阜)
 - 30) 金属錯体を中心とした複合系の光化学と光機能, 石谷 治, 分子研研究会「錯体化学の挑戦」, 岡崎, 2004.
 - 31) Chemical Reaction Coupled with Selective Energy Flow through Anisotropic Molecular Interaction in the Excited State, Haruo Inoue, Invited Lecture at the XXIInd International Conference on Photochemistry, Cairns, July, 2005.

② 主な口頭発表、ポスター発表 (国内 176 件、海外 54 件)

- 1) Intercalation of Polyfluorinated Surfactant into Clay Layer: Structure, Microenvironment, and Characteristics T. YUI and H. Inoue, Pacificchem 2000(Hawaii, 2000-12).

- 2) Photochemical Epoxidation of Alkene Sensitized by Ru(III)Porphyrin.
S. Funyu, S. Takagi, T. Shimada, and H. Inoue, *Pacificchem 2000*(Hawaii, 2000-12).
- 3) Radiationless Deactivation of aminoanthraquinone and Aminofluorenone
Through Intramolecular Hydrogen Bonding with Alcohol.
A. Morimoto, T. Shimada, S. Kumazaki, K. Yoshihara, H. Inoue, *Pacificchem 2000*(Hawaii, 2000-12).
- 4) Solvent Viscosity Effect on the Photosensitized Reaction Coupled with
Radiationless Deactivation. M. Sugita, H. Kubota, T. Shimada, and H. Inoue, *Pacificchem 2000*(Hawaii, 2000-12)
- 5) 分子間水素結合を介した選択的エネルギー移動:アミノフルオレノン類を可視光増感
剤としたベンズアルドキシムの異性化反応, 右近誠一・杉田将紀・嶋田哲也・井上晴
夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 6) 水素結合を介した振動増感反応 – *ab initio* MO 法による検討 – 立花 宏・馬場信
悟・田島正弘・ハッ橋知幸・井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 7) 励起状態における 1-ジメチルアミノフルオレノンの無輻射失活過程: TICT 機構を検
証例として、森本哲光・ハッ橋知幸・嶋田哲也・Laszlo Biczok・馬場信悟・立花宏・
井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 8) TiF_4 を前駆体とした化学析出法による TiO_2 層の作成と水素発生効率の検討、鈴木祐
介・井上晴夫・高木慎介・益田秀樹・西尾和之、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 9) TiO_2 を電子受容体、Ru ポルフィリンを増感剤とする可視光による水の分解と共役し
たオレフィンのエポキシ化と水素発生、山根友和・森 幹永・舟生重昭・高木慎介・
井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 10) ルテニウムポルフィリンを増感剤に用いたアルケンの光エポキシ化及びアルカンの
光水酸化反応の効率化、舟生重昭・高木慎介・井上晴夫、第 79 回日本化学会春季
年会(2001-3)
- 11) ポルフィリン層状半導体で形成される有機-無機ハイブリッド材料の光化学性質、
山口順久・井上晴夫・嶋田哲也・高木慎介・由井樹人、第 79 回日本化学会春季年会
(2001-3)
- 12) 多フッ素化界面活性剤 - サポナイト粘土複合体内部でのスチルバゾール誘導体の光
環化反応、由井樹人・志知哲也・高木克彦・井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会
(2001-3)
- 13) 粘土層空間は酸性? 塩基性? ~多フッ素化界面活性剤/粘土ハイブリッド環境の特性
評価~, 松岡亮介・嶋田哲也・由井樹人・井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 14) 多フッ素化界面活性剤の粘土層への配向とキャラクタリゼーション、藤井俊介・由
井樹人・井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 15) 1-ヒドロキシアントラキノンの光アミノ化反応、加藤勝美・田島正弘・松永勝治・
井上晴夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 16) ポルフィリン-粘土複合体の光化学的性質、高木慎介・由井樹人・嶋田哲也・井上晴
夫、第 79 回日本化学会春季年会(2001-3)
- 17) アミノフルオレノン誘導体の励起状態における構造緩和過程、森本哲光、嶋田哲也、
馬場信悟、立花宏、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
- 18) 粘土-ポルフィリン複合体の構造と光エネルギー移動、高木慎介、嶋田哲也、由井樹
人、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
- 19) 水素結合を介した振動増感反応の *ab initio* MO 法による検討、立花宏、馬場信悟、田
島正弘、ハッ橋知幸、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
- 20) チタンニオブ酸: TiNbO_5 -を用いた有機-無機複合体の合成と光化学挙動、太田康介、
由井樹人、山口順久、石黒将嗣、高木慎介、嶋田哲也、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
- 21) アミノフルオレノン誘導体の分子内プロトン移動、杉田将紀、Nagy Krisztina, Biczok
Laslo、嶋田哲也、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
- 22) 化学反応の時間軸制御へのアプローチ – 流速による時間軸制御 –、伊藤智章、嶋

- 田哲也、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
- 23) 微細規則構造を有するガラス板を反応場とする可視光増感水素発生、鈴木祐介、高木慎介、益田秀樹、西尾和之、D.A.Tryk、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
 - 24) 多フッ素化界面活性剤/粘土複合体を光化学反応場とした RoseBengal の光化学挙動、藤井俊介、由井樹人、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
 - 25) 水溶性ポルフィリン錯体を増感剤、水を電子源とした可視光酸素化反応、城内美樹、舟生重昭、高木慎介、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
 - 26) 分子間振動増感に与える反応場の効果、千手康弘、杉田将紀、窪田肇、嶋田哲也、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
 - 27) 励起状態における水素結合による分子不斉認識、垂井文秋、森本哲光、相川嘉秀、嶋田哲也、立花宏、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
 - 28) Ru ポルフィリン修飾二酸化チタンを用いた可視光による水の分解と共役したオレフィンのエポキシ化と水素発生、山根友和、舟生重昭、高木慎介、D.A.Tryk、井上晴夫、光化学討論会 (2001-9)
 - 29) フッ素化界面活性剤の粘土層への配向とキャラクタリゼーション、藤井俊介、由井樹人、吉田博久、井上晴夫、第 54 回コロイドおよび界面化学討論会(2001-9)
 - 30) 鈴木祐介・井上晴夫・高木慎介・益田秀樹・西尾和之 (都立大院工)、規則配列した微細孔を反応場とする可視光増感反応、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 31) 高木慎介・江口美陽・由井樹人・立花宏・井上晴夫 (都立大院工)、粘土-ポルフィリン複合体の構造と Size Matching Effect、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 32) 伊藤智章・嶋田哲也・井上晴夫 (都立大院工)、流速による化学反応の時間軸制御へのアプローチ、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 33) 由井樹人・藤井俊介・平谷卓之・吉田博久・井上晴夫 (都立大院工)、多フッ素化界面活性剤-粘土複合体のベンゼン分散液日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 34) 井俊介・由井樹人・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫 (都立大院工)、多フッ素化界面活性剤/粘土層複合体中における RuTSPC ポルフィリンの電子移動反応、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 35) 平谷卓之・大町忠敏・由井樹人・住谷真・井上晴夫 (都立大院工)、新規多フッ素化界面活性剤-粘土複合体における気体分子吸着挙動、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 36) 杉田将紀・嶋田哲也・井上晴夫 (都立大院工)、分子間水素結合に起因したオキシム誘導体の増感異性化反応・水素結合緩和過程の検討、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 37) 太田康介・高木慎介・井上晴夫 (都立大院工)、ニオブ酸/界面活性剤/ポルフィリン複合体を用いた可視光水素発生、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 38) 田島正弘・加藤勝美・松永勝治・井上晴夫 (都立大院工)、1-ヒドロキシアントラキノンの光アミノ化反応、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 39) 舟生重昭・前川美由紀・高木慎介、Tryk,Donald・井上晴夫 (都立大院工)、ルテニウムポルフィリンを増感剤に用いたアルケン光酸素化反応-ダイヤモンド電極による検討、酸素化活性 Ru ポルフィリンの酸化還元挙動-、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 40) 舟生重昭・城内美樹・高木慎介・立花宏・井上晴夫 (都立大院工)、ルテニウムポルフィリンを増感剤に用いたアルケン光酸素化反応: ポルフィリン置換基による反応生成物選択性変化と反応活性種の変化、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 41) 佐美久尚・齊藤崇・藤松仁・井上晴夫 (信州大繊維、都立大院工)、ジオクタデシルビピリジルルテニウム錯体/バナジン酸複合 LB 膜の作製と電気化学的挙動、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)
 - 42) 藤勝美・田島正弘・松永勝治・井上晴夫 (都立大院工)、1-ヒドロキシ-2-メチルアントラキノンの光アミノ化反応、日本化学会第 81 春季年会 (2002-3)

- 43) 立花宏・田島正弘・舟生重昭・高木慎介・井上晴夫（都立大院工）、Ru と Sb ポルフィリンによるシクロヘキセン光酸素化反応メカニズムの MO 法による検討、日本化学会第 81 春季年会（2002-3）
- 44) H. Inoue, High Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Clay Layer Surfaces without Aggregation: the Size-Matching Effect, the 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (2002, 6, Kyoto).
- 45) A. Morimoto, T. Yatshuhashi, L. Biczok, T. Shimada, S. Baba, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Radiationless Deactivation Process of Aminofluorenone Derivatives Induced by Conformational Relaxation in Excited States: New Examples for the TICT Processes, XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry (2002,7, Budapest).
- 46) S. Takagi, M. Eguchi, and H. Inoue (Tokyo Metropolitan Univ.), Photochemical Energy Transfer and Subsequent Electron Transfer Reactions in Clay-Porphyrin, XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry (2002,7, Budapest).
- 47) S. Funyu, M. Kinai, S. Takagi, H. Tachibana, D. A. Tryk, and H. Inoue, Role of the Two Active Species in the Efficient Photochemical Oxygenation of Alkene and Alkanes Sensitized by Ru(II) Porphyrins with Water as Both an Oxygen and Electron Donor, 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (2002,8, Sapporo).
- 48) D. A. Tryk, S. Funyu, S. Takagi, H. Tachibana, and H. Inoue, Redox Behavior of a Ruthenium Porphyrins as a Catalyst for Oxygen-Atom Transfer: Cyclic Voltammetric Investigation of Diamond Electrodes, 4th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (2002,8, Sapporo).
- 49) 森本哲光・嶋田哲也・馬場信悟・立花宏・井上晴夫、アミノフルオレノン誘導体の励起状態における構造緩和過程、光化学討論会（2002、9、京都）
- 50) 白上努・田中孝輔・保田昌秀・井上晴夫、アミン誘導体を軸配位子として有する新規アンチモンポルフィリン錯体の励起状態特性、光化学討論会（2002、9、京都）
- 51) 千手康弘・杉田将紀・嶋田哲也・井上晴夫、分子間水素結合による過酸化水素分解反応：溶媒粘度による反応促進効果、光化学討論会（2002、9、京都）
- 52) 立花宏・田島正弘・城内美樹・舟生重昭・高木慎介・井上晴夫、Ru ポルフィリンによるシクロヘキセン光酸素化反応生成物の MO 法による検討光化学討論会（2002、9、京都）
- 53) 高木慎介・江口美陽・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫、粘土表面におけるポルフィリン類の光エネルギー移動反応、光化学討論会（2002、9、京都）
- 54) Donald A. Tryk, Shigeaki Funyu, Shinsuke Takagi, Haruo Inoue, Catalytic Cycle of Oxidized Ruthenium Porphyrin in the Visible Light-Induced Oxygenation with Water as an Electron and Oxygen Donor: an Investigation by Means of Diamond Electrode, 光化学討論会（2002、9、京都）
- 55) 江口美陽・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫、ポルフィリン-粘土複合体の構造と Size Matching Effect(2)、光化学討論会（2002、9、京都）
- 56) 太田康介・高木慎介・井上晴夫、層状半導体（ニオブ酸）/界面活性剤/ポルフィリン複合体を用いた可視光水素発生、光化学討論会（2002、9、京都）
- 57) 島田豊・舟生重昭・高木慎介・井上晴夫、キラルなルテニウム(II)錯体を光触媒としたアルケンの可視光誘起不斉酸素化反応の検討、光化学討論会（2002、9、京都）
- 58) 石黒将嗣・太田康介・高木慎介・井上晴夫、層状半導体/ポルフィリン複合体の合成とその光化学挙動、光化学討論会（2002、9、京都）
- 59) 石井詠里子・高木慎介・嶋田哲也・棚村好彦・井上晴夫、無機層状化合物に取り込まれた色素分子の光化学的挙動、光化学討論会（2002、9、京都）
- 60) 高木慎介・江口美陽・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫、粘土表面におけるポルフィリンの特異吸着とその光化学挙動、粘土科学化学討論会（2002、9）
- 61) 牧瀬隆一・白上 努・保田昌秀・井上晴夫、シリカゲルに担持したアンチモンポルフィリン錯体によるシクロアルケン類の可視光酸素化反応、光化学討論会（2002、9、

京都)

- 62) 白上 努・田中孝輔・保田昌秀・井上晴夫、アミン誘導体を軸配位子として有する新規アンチモンポルフィリン錯体の励起状態特性、光化学討論会 (2002、9、京都)
- 63) H. Usami, T. Saito, H. Fujimatsu and H. Inoue, Preparation and Photoresponce of Dinonadecyl Ruthenium-Vanadium Oxide Gel Nanocomposite LB Film, XIX IUPAC Symposium on Photocehmistry(2002, 7, Budapest).
- 64) 前田幸則、宇佐美久尚、藤松 仁、鈴木栄二、井上晴夫、ルテニウムジアルキルビピリジル錯体／バナジン酸ゲルハイブリッドLB膜の膜組織と光電気化学特性に対する鎖長の効果、光化学討論会 (2002, 9, 京都)
- 65) 飯島幸保、宇佐美久尚、藤松 仁、鈴木栄二、井上晴夫、ジアルキルビオロゲン／バナジン酸ゲルハイブリッドLB膜の組織構造と光電気化学特性に対する鎖長の効果、光化学討論会 (2002, 9, 京都)
- 66) Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Sakamoto, K. Control of the Properties of CO₂ Reduction Photocatalysis of Rhenium Complexes Using Direct Interaction between Ligands, *The 5th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials*, 2002.
- 67) 金井桂子、小池和英、石谷治、レニウムビピリジン多核錯体の光化学的合成とその光特性、第15回配位化合物の光化学討論会, 2002.
- 68) 金井桂子、小池和英、石谷治、レニウムビピリジン多核錯体の合成と光物性、第52回錯体討論会, 2002.
- 69) 佐藤俊介、石谷治、Re(bpy)(CO)₃Cl の新規光配位子交換反応、第一五回配位化合物の光化学討論会, 2002.
- 70) 佐藤俊介、石谷治、Re(bpy)(CO)₃Cl の新規光配位子交換反応とその反応を利用した合成への応用、第52回錯体討論会, 2002.
- 71) 小坂竜巳、石谷治、種々の置換基を持つ NAD(P)モデル化合物とヒドリド錯体の反応-新しい位置選択性発現機構-、第17回生体機能関連化学シンポジウム, 2002.
- 72) 小坂竜巳、石谷治、NAD(P)H モデル化合物が1位で配位した金属錯体、第52回錯体化学討論会, 2002.
- 73) 菅原篤史、椿英明、石谷治、配位子間相互作用を利用した光触 CO₂ 還元における置換基効果、第15回配位化合物の光化学討論会, 2002.
- 74) 菅原篤史、椿英明、石谷治、金属錯体の分子内配位子間相互作用を利用した二酸化炭素還元光触媒反応の制御、光化学討論会, 2002.
- 75) Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Sugawara, A., Control of the Photocatalytic Abilities of Rhenium Complexes Using Weak Interaction between Ligands, *14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 2002.
- 76) 石谷 治、小林篤生、新しい機構による補酵素 NAD(P)モデル化合物の活性化、第17回生体機能関連化学シンポジウム, 2002.
- 77) 石谷治、保坂大祐、金井桂子、小池和英、坂本和彦、2座リン配位子により架橋されたビピリジンレニウム (I) 2核錯体の光化学的・電気化学的特性、第81春季年会, 2002.
- 78) 石谷治、椿英明、坂本和彦、配位子間相互作用を利用したレニウム錯体の CO₂ 還元光触媒特性の制御、第81春季年会, 2002.
- 79) 石谷治、小林篤生、坂本和彦、金属錯体への配位による補酵素 NAD(P)H モデル化合物の活性化、日本化学会第81春季年会, 2002.
- 80) 石谷治、岡村誠人、今野英雄、坂本和彦、トリエチルアミンを還元剤としたルテニウムヒドリド錯体の光化学的生成反応、日本化学会第81春季年会, 2002.
- 81) 石谷治、佐藤俊介、坂本和彦、Re(bpy)(CO)₃Cl の新規光配位子交換反応、日本化学会第81春季年会, 2002.
- 82) 竹田 浩之、小池 和英、石谷 治、Photocatalytic Reduction of CO₂ using fac-Re(bpy)(CO)₃L (bpy = 2,2'-bipyridine; L = CN⁻, SCN⁻), *14th International Conference on*

Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2002.

- 83) 竹田浩之、小池和英、石谷治、 $\text{fac-[Re(bpy)(CO)}_3\text{X)]}$ ($\text{X} = \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{Cl}^-$) を光触媒として用いた CO_2 還元反応の機構、光化学討論会, 2002.
- 84) 椿英明、菅原篤史、石谷治、配位子間の直接的相互作用を利用したレニウム錯体二酸化炭素還元光触媒特性の制御 第 52 回錯体化学討論会, 2002.
- 85) 椿英明、菅原篤史、石谷治、配位子間相互作用を利用した二酸化炭素還元光触媒反応の制御、第 15 回配位化合物の光化学討論会, 2002.
- 86) 保坂大祐、金井桂子、小池和英、石谷治、様々な二座リン配位子によって架橋されたレニウム (I) ビピリジン二核錯体の性質、第 15 回配位化合物の光化学討論会, 2002.
- 87) 保坂大祐、金井桂子、小池和英、石谷治、2 座リン配位子によって架橋されたレニウム多核錯体の光物性と光反応性、2002 年光化学討論会, 2002.
- 88) Z. W. Tong, T. Shichi, and K. Takagi, The visible-light induced charge-separation between consecutively cast porphyrin and methyl viologen multilayered titanoniobate hybrid films, The 9th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic materials & Molecular Electronics, Beijing, China, 2002.
- 89) Osamu Ohtani, Keiju Kato, Katsuhiko Takagi, Mono- to Bilayer Transition Induced by Photodimerization of 4-Octadecyloxystilbazolium Salicylate Films, XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry (2002, 7, Budapest)
- 90) Tetsuya Shichi, Toshio Itoh, Noboru Ohta, and Katsuhiko Takagi, Synthesis of a polydiacetylene-LDH nanocomposite by the intercalation and polymerization of 12,14-eicosadiynoate in the LDH Interlayers, The 9th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic materials & Molecular Electronics, Beijing, China, 2002.
- 91) G.Z.Zhang, Tetsuya Shichi, Z.W. Tong, and Katsuhiko Takagi, Synthesis of Nano-sized PET-Clay Hybrid Materials, The 9th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic materials & Molecular Electronics, Beijing, China, 2002.
- 92) Yumiko Mori, Kohichi Kikuta, Yasushi Tsuchida, and Katsuhiko Takagi, Electrophoretic Deposition of layered Metal Oxide Semiconductors on ITO Electrodes, 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-14) (2002).
- 93) 信達樹、笹井亮、志知哲也、高木克彦、モンモリロナイト層間でのカチオン性ジアリールエテン類のフォトクロミズム -配向と不活性中間体の検討-、日本化学会第 81 春季年会 (2002, 3)
- 94) 大谷修、高木克彦「ポリエチレンイミンと桂皮酸誘導体との複合体の光誘起構造変化」、日本化学会第 81 春季年会 (2002, 3)
- 95) 張 国臻、志知哲也、高木克彦、層間重合によるモンモリロナイト粘土-PET 複合体の合成、日本化学会第 81 春季年会 (2002, 3)
- 96) 川合高弘・木村 真・沢木泰彦、ジベンゾ[g,p]クリセン置換誘導体の合成と蛍光性、光化学討論会
- 97) 童志偉、志知哲也、高木克彦、ポルフィリン複合化層状チタンニオブ酸塩の可視光増感電子移動反応、光化学討論会 (2002, 9, 京都)
- 98) 童志偉、志知哲也、高木克彦、金属ポルフィリンの LDH 粘土複合体による芳香族ハロゲン化合物の酸化、日本化学会第 82 秋季年会 (2002, 9)
- 99) 信達樹・笹井亮・志知哲也・高木克彦、粘土層間での非対称モノカチオン性ジアリールエテン類のフォトクロミズム、日本化学会第 82 秋季年会 (2002, 9)
- 100) 山下美年雄・志知哲也・高木克彦、LDH 層間を反応場として用いるメタクリル酸誘導体のテンプレート重合反応、日本化学会第 82 秋季年会 (2002, 9)
- 101) 信達樹・笹井亮・志知哲也・高木克彦、粘土層間での非対称モノカチオン性ジアリールエテン類のフォトクロミズムにおけるカチオンの位置の影響、第 21 回 固体・表面光化学討論会 (2002, 11)
- 102) 伊藤敏雄・志知哲也・高木克彦、LDH 層間の高密度分子集合状態を利用したジアセチレン化合物の光重合、第 21 回 固体・表面光化学討論会 (2002, 11)

- 103) 伊藤敏雄・志知哲也・高木克彦、LDH層間の高密度分子集合状態を利用したジアセチレン化合物の光重合、第51回高分子討論会 (2002, 10)
- 104) 大谷修、加藤啓樹、高木克彦、アルコキシスチルバゾリウムを作る累積配向膜の光誘発構造変化、日本油化学創立50周年記念大会・日本油化学年会 (2002, 11)
- 105) 張 国臻、志知哲也、高木克彦、層間重合による粘土ハイブリッド化ポリエステルの合成、第46回粘土化学討論会 (2002, 9)
- 106) 土田 靖、菊田浩一、高木克彦、V₂O₅添加によるK₄Nb₆O₁₇の水熱合成、第41回セラミックス基礎科学討論会 (2003, 1)
- 107) High Density Adsorption of Cationic Porphyrins on Nano- Layered Surfaces without Aggregation: the Size-Matching Effect, Haruo Inoue, Shinsuke Takagi, and Miharuru Eguchi, 12nd International Symposium on Intercalation Compounds, Poznan, Poland, June, 2003.
- 108) An investigation of clay-porphyrin complexes and their application to artificial light harvesting systems, Shinsuke TAKAGI, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan July26-31, 2003
- 109) Photoresponsive Nanolayered Materials: Polyfluorinated Surfactant with an Azobenzene Group and Clay Hybrids, Yoshihiko Tanamura, Shin Sasamoto, Haruo Inoue, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan July26-31, 2003
- 110) Organic-inorganic hybrid material synthesized by metalloporphyrin intercalation into K₄Nb₆O₁₇ thin film, Tong, Zhiwei, Haruo Inoue, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan July26-31, 2003
- 111) Visible Light-induced Asymmetric Photooxygenation of Alkenes Sensitized by Chiral Ruthenium(II)porphyrin, Shimada, Yutaka, Haruo Inoue, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan July26-31, 2003
- 112) 多フッ素化界面活性剤／粘土複合体における気体吸着挙動、棚村好彦・住谷眞・平谷卓之・大町忠敏・井上晴夫、第42回日本油化学学会年会、名古屋、2003
- 113) Ru(bpy)₃²⁺-Nb₆O₁₇ 複合体薄膜の電極特性、童志偉、高木慎介、高木克彦、井上晴夫、第42回日本油化学学会年会、名古屋、2003
- 114) キラルなルテニウム (II) ポルフィリン錯体を増感剤とする可視光誘起不斉エポキシ化反応、島田豊・舟生重昭・高木慎介・立花宏・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 115) ナノ層状反応場の構築と光電子移動過程の観測：多フッ素化界面活性剤／粘土複合体、棚村好彦・藤井俊介・嶋田哲也・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 116) 光応答性ナノ層状化合物：アゾベンゼンを有する多フッ素化界面活性剤／粘土複合体、笹本慎・平谷卓之・棚村好彦・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 117) 粘土上におけるポルフィリン分子の配向制御、江口美陽・高木慎介・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 118) 1-ヒドロキシアントラキノンの光アミノ化反応、田島正弘・加藤勝美・松永勝治・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 119) 溶媒特性による反応促進効果：分子間水素結合による過酸化物分解反応、千手康弘・森本哲光・嶋田哲也・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 120) アンチモンポルフィリン錯体の光反応に関わる中間体の直接観測、嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 121) ナノ層状半導体への化学修飾 - 表面電荷密度の制御 - 、石黒将嗣・高木慎介・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 122) バナジン酸ゲルと複合化したジアルキルジメチルアンモニウム LB 膜の作製と光半導体特性の評価、宇佐美久尚・飯島幸保・藤松仁・鈴木栄二・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 123) ジアルキルルテニウム錯体とバナジン酸ゲルを複合化した LB 凝縮膜の表面構造、前田幸則・宇佐美久尚・藤松仁・鈴木栄二・井上晴夫、日本化学会第83春季年会、東京、2003.
- 124) 層状化合物 - ゲストカチオン複合体における吸着挙動の支配因子、天野達也・江口

- 美陽・立花宏・高木慎介・井上晴夫, 日本化学会第 83 春季年会, 東京, 2003.
- 125) 粘土-色素複合体におけるエネルギー移動反応、高木慎介・江口美陽・嶋田哲也・井上晴夫, 日本化学会第 83 春季年会, 東京, 2003.
 - 126) 分子内電荷移動励起状態を有する化合物の構造緩和による無輻射失活過程、森本哲光・嶋田哲也・Laszlo, Biczok・馬場信悟・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第 83 春季年会, 東京, 2003.
 - 127) 粘土の表面荷電分布とその可視化、立花 宏、田島正弘、馬場信悟、天野達也、高木慎介、井上晴夫、コンピュータ化学会春季年会、東京、2003
 - 128) 粘土-色素複合体における粘土電荷発生機構の効果、高木慎介、天野達也、江口美陽、立花宏、井上晴夫、粘土科学討論会、広島、2003
 - 129) 粘土鉱物表面の電荷分布 –そのソフト性、ハード性–、立花 宏、田島正弘、高木慎介、井上晴夫、粘土科学討論会、広島、2003
 - 130) 多フッ素化界面活性剤-粘土複合体中におけるスチルバゾリウム誘導体の光二量化反応、由井樹人、志知哲也、高木克彦、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 131) ルテニウム(II)ポルフィリンを増感剤とした可視光誘起不斉酸素化反応における温度効果、島田豊、舟生重昭、高木慎介、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 132) 粘土-色素複合体における吸着分子の特異な光化学挙動、高木慎介、江口美陽、嶋田哲也、立花宏、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 133) 粘土表面におけるポルフィリン分子の配列、配向と光機能性、江口美陽、高木慎介、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 134) 粘土層間内へのアンチモンポルフィリン錯体のインターカレーションにおける軸配位子の効果、白上努、松本仁、保田昌秀、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 135) バナジン酸と複合化した LB 膜中におけるルテニウムトリスビピリジン錯体の蛍光挙動、宇佐美久尚、板倉剛、藤松仁、鈴木栄二、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 136) ルテニウム錯体イオン交換による K4Nb6O17 薄膜の光電化学特性、童志偉、高木慎介、石黒将嗣、高木克彦、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 137) 水を電子源、酸素源とする可視光誘起酸素化反応における中間体の検出、熊谷昭広、嶋田哲也、浜谷悟司、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 138) 水の分解と共役した人工光合成型物質変換反応、堀尾英美、高木慎介、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 139)]ナノ層状半導体を反応場とする人工光合成型物質変換反応、石黒将嗣、太田康介、童志偉、高木慎介、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 140) 含アゾベンゼン多フッ素化界面活性剤-粘土ハイブリッドナノ空間の光制御、笹本慎、平谷卓之、棚村好彦、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 141) 無輻射失活に共役した過酸化水素分解反応：微小反応場、局所粘性の効果、小野田雄介、千手康弘、嶋田哲也、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 142) ラマン分光法によるアミノフルオレノン-エタノールの分子間水素結合の分子機構の検討、浜谷悟司、嶋田哲也、井上晴夫、光化学討論会、島根、2003
 - 143) Roles of Axial Ligands on Intercalation of Cationic Metalloporphyrin into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, M. Yasuda, and H. Inoue, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan July26-31, 2003
 - 144) Preparative Scale Photocatalytic Oxidation of Cycloalkenes by Dihydroxo(tetraphenylporphyrinato) antimony Supported with SiO₂ under Fluorescent Light Irradiation, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara Japan, July26-31, 2003
 - 145) Role of Axial Ligands on Intercalation of Cationic Metalloporphyrin into Smectite Clay Layers T. Shiragami, K. Nabeshima, M. Yasuda, and H. Inoue, 21st ICP Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes Including Supramolecular Systems and Coordination Compounds, Shiga Japan, August1-3, 2003

- 146) Synthesis and Photochemical Properties of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) Complexes Having Amino Group as an Axial Ligand, T. Shiragami, K. Tanaka, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, 21st ICP Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes Including Supramolecular Systems and Coordination Compounds, Shiga Japan, August 1-3, 2003
- 147) Visible Light Induced Photochemical Reaction of Organic Substrates Catalyzed by Tetraphenyl-porphyrinatoantimony(V) Complexes, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, International Symposium on Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan, August 5-6, 2003
- 148) カチオン交換性層状粘土層間内へのアンチモンポルフィリン錯体のインターカレーション、白上 努・松本 仁・保田昌秀・井上晴夫、有機反応討論会（大分）2003.
- 149) アミノ軸配位子を持つアンチモンポルフィリン錯体の性質と反応性、田中孝輔・白上 努・松本 仁・保田昌秀・井上晴夫、有機反応討論会（大分）2003.
- 150) 粘土層間内へのアンチモンポルフィリン錯体のインターカレーションにおける軸配位子の効果、白上 努・松本 仁・保田昌秀・井上晴夫、光化学討論会（松江）2003.
- 151) アミノ軸配位子を持つアンチモンポルフィリン蛍光特性に対する添加物効果、津波伸一郎・田中孝輔・白上 努・松本 仁・保田昌秀、光化学討論会（松江）2003.
- 152) Photochemical and electrochemical properties of linear-shaped multinuclear rhenium(I) bipyridine complexes bridged with bidentate phosphorous ligands, 保坂大祐;石谷治;金井桂子;小池和英;豆塚廣章, XXIst INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOCHEMISTRY, 奈良, 2003.
- 153) 光エネルギー捕集と電荷分離機能を併せ持つ直鎖状多核レニウム(I)ビピリジン錯体の開発, 保坂大祐;石谷 治;金井桂子;小池和英, 日本化学会第84春季年会, 2004.
- 154) 二座リン配位子により架橋された直鎖状レニウム(I)ビピリジン多核錯体の光化学的・電気化学的特性, 保坂大祐;石谷 治;金井桂子;小池和英, 日本化学会第83春季年会, 東京, 2003.
- 155) 二座リン配位子によって架橋された直鎖状レニウム(I)多核錯体の光物性, 保坂大祐;小池和英;浅野素子;海津洋行;石谷治, 光化学討論会, 島根, 2003.
- 156) Photochemical and Electrochemical Properties of Linear-Shaped Multinuclear Rhenium(I) Bipyridine Complexes, 保坂大祐;小池和英;浅野素子;海津洋行;石谷治, International Symposium on Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis, 東京, 2003.
- 157) Photochemical and Electrochemical Properties of Linear-Shaped Multinuclear Rhenium(I) Bipyridine Complexes, 保坂大祐;小池和英;浅野素子;海津洋行;石谷治, 21st ICP Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes Including Supramolecular Systems and Coordination Compounds, 滋賀, 2003.
- 158) Effects of pi-pi Interaction on the Redox and Spectroscopic Properties of *fac*-[Re(bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine; R = Aryl, Alkoxy, and Phenoxy), 椿英明;石谷 治, International Symposium Nano-Science of Advanced Metal Complexes, 岡崎, 2003.
- 159) 配位子間の弱い相互作用を利用したレニウムビピリジン錯体の物性制御, 椿英明;石谷 治, 日本化学会第83春季年会, 東京, 2003.
- 160) Effects of pi-pi Interaction on the Electrochemical and Photochemical Properties of Rhenium Bipyridine Complexes, 椿英明;石谷 治, XXIst INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOCHEMISTRY, 奈良, 2003.
- 161) Effects of pi-pi Interaction on the Electrochemical and Photophysical Properties of Rhenium Bipyridine Complexes, 椿英明;石谷 治, International Symposium on Photochemistry in

- Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis, 東京, 2003.
- 162) Mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ using *fac*-[Re(bpy)(CO)₃X] (X= Cl⁻, SCN⁻), 竹田 浩之; 小池 和英; 石谷 治, XXIst INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTOCHEMISTRY, 奈良, 2003.
 - 163) Mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ using *fac*-[Re(bpy)(CO)₃X] (X= Cl⁻, SCN⁻), 竹田 浩之; 小池 和英; 石谷 治, International Symposium on Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis, 東京, 2003.
 - 164) レニウムビピリジン錯体を用いた CO₂ 還元光触媒反応の機構, 竹田浩之; 小池和英; 石谷治, 第 53 回錯体化学討論会, 山形, 2003.
 - 165) フロー電解法を用いたレニウム錯体一電子還元種の反応性に関する研究, 竹田浩之; 小池和英; 石谷 治, 日本化学会第 83 春季年会, 東京, 2003.
 - 166) レニウム(I)錯体をベースとした超分子金属錯体の光触媒機能, 石谷 治, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003.
 - 167) *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl の新規光配位子交換反応と合成への応用, 佐藤俊介; 石谷治, 日本化学会第 84 回春季年会, 兵庫, 2004.
 - 168) Photochemical Ligand Substitution of *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl, 佐藤俊介; 石谷治, International Symposium on Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis, 東京, 2003.
 - 169) Photochemical Ligand Substitution of *fac*-Re(bpy)(CO)₃Cl, 佐藤俊介; 石谷治, 21st ICP Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes Including Supramolecular Systems and Coordination Compounds, 滋賀, 2003.
 - 170) Re(bpy)(CO)₃Cl の新規光配位子交換反応, 佐藤俊介; 石谷 治, 第 53 錯体討論化学論会, 山形, 2003.
 - 171) Re(bpy)(CO)₃Cl の新規光配位子交換反応, 佐藤俊介; 石谷 治, 日本化学会第 83 回春季年会, 東京, 2003.
 - 172) ルテニウム-レニウム多核錯体を触媒として用いた高効率 CO₂ 還元, ゴランカス・ボーバク; 豆塚廣章; 小池和英; 古江正興; 石谷治, 第 83 春季年会, 東京, 2003.
 - 173) Photocatalytic reduction of CO₂ using mononuclear and supramolecular rhenium(I) complexes, Ishitani, O., International Symposium on Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis - Development of artificial photosynthetic system using water as electron source -, Tokyo, 2003.
 - 174) Synthesis, properties, and photocatalyses of linear-shaped oligomers of Re(I) diimine complexes, Ishitani, O., 21st International Conference on Photochemistry, Nara, 2003.
 - 175) Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Binuclear Ruthenium-Rhenium Complexes, Gholamkhass, B.; H. Mametsuka; K. Koike; M. Furue; O. Ishitani, Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial Photosynthesis, 東京, 2003.
 - 176) Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Binuclear Ruthenium-Rhenium Complexes, Gholamkhass, B.; H. Mametsuka; K. Koike; M. Furue; O. Ishitani, 21st ICP Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Complexes Including Supramolecular Systems and Coordination Compounds, 草津, 2003.
 - 177) Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Binuclear Ruthenium-Rhenium Complexes, Gholamkhass, B.; H. Mametsuka; K. Koike; M. Furue; O. Ishitani, Nano-Science of Advanced Metal Complexes, 岡崎, 2003.
 - 178) Adjacent versus Remote Sites Electron Injection in TiO₂ Surfaces Modified with Binuclear Ruthenium Complexes, Gholamkhass, B.; K. Koike; N. Negishi; H. Hori; T. Sano; K. Takeuchi, Dynamical Aspects of Photoexcited States in Condensed Matter, Tokyo, Japan, 2003.
 - 179) 超分子レニウム錯体による二酸化炭素の光還元反応, 石谷 治, 第 4 回「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」公開シンポジウム, 東京, 2003.
 - 180) Photoinduced Electron Transfer of Dialkyl-Ru(bpy)₃²⁺-V₂O₅ Hybrid LB Films, Hisanao Usami, Yukiyou Iijima, Hitoshi Fujimatsu, Eiji Suzuki, Haruo Inoue, 21st International Conference on Photochemistry, 3B26, Book of Abstract, p77-78, July 26-31, 2003, Nara, Japan.

- 181) バナジン酸と複合化したLB膜中におけるルテニウムトリスビピリジル錯体の蛍光挙動、宇佐美久尚、板倉剛、藤松仁、鈴木栄二、井上晴夫、1C15、2003年光化学討論会、島根、2003
- 182) ビス-ジフェニルフェナントロリン銅錯体とバナジン酸を複合化したLB多層膜の作製と光電気化学的挙動、板倉剛、宇佐美久尚、奥原ひかり、藤松仁、鈴木栄二、1P97、2003年光化学討論会、島根、2003
- 183) Optical Properties of Ideally Ordered Metal Hole-Array Membranes Based on Anodic Porous Alumina, K. NISHIO, T. YANAGISHITA, and H. MASUDA, 204th Meeting of Electrochemical Society (2003. 10, USA)
- 184) 陽極酸化ポーラスアルミナ2次元フォトリソニック結晶における色素の蛍光伝播制御、山田基弘、西尾和之、中尾正史(NTT)、横尾 篤(NTT)、益田秀樹、電気化学会第70回大会、東京、2003
- 185) 高規則性陽極酸化ポーラスアルミナによる光回折特性、山田基弘、西尾和之、中尾正史(NTT)、益田秀樹、第64回応用物理学会学術講演会、新潟、2003
- 186) 高規則性陽極酸化ポーラスアルミナ中の色素に基づくレーザー発振、山田基弘、西尾和之、横山士吉、中浜龍夫、益子信郎、中尾正史、益田秀樹、第51回応用物理学関係連合講演会、東京、2004
- 187) Detection of Plural Key Intermediates of Ru-porphyrins in the Photochemical Oxygenation with Water as both Electron and Oxygen Atom donor.
Akihiro Kumagai, Tetsuya Shimada, Satoshi Hamatani, Hiroshi Tachibana, Shinsuke Takagi, and Haruo Inoue
The 3rd International Conference on Porphyrins and Phtalocyanines, New Orleans, July, 2004.
- 188) Photochemical Energy Transfer between Porphyrin Derivatives on the Clay Surface
Shinsuke TAKAGI, Miharū EGUCHI, Tetsuya SHIMADA, Hiroshi TACHIBANA and Haruo INOUE, Symposaium on Nano-structured Materials Based on Layered Inorganics (Tokyo), Feb. 2004.
- 189) Adsorption of Dye Molecules onto the surface of Nano-layered compounds: Monomeric Adsorption of Porphyrins by Size-matching Effect and Active Control of the Microscopic Molecular Orientation, M. Eguchi, H. Tachibana, T. Shimada, S. Takagi, H. Inoue
The XX IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY (Spain, Granada), July 2004.
- 190) Visible Light-induced Asymmetric Photooxygenation of Alkenes Sensitized by Chiral Ruthenium(II)porphyrin, Y. Shimada, S. Takagi, H. Inoue
The XX IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY (Spain, Granada), July 2004.
- 191) Optically Transparent Ru(bpy)₃-K₄Nb₆O₁₇ Thin Film: Preparation, Characterization, and Application, Z. Tong, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue
The XX IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY (Spain, Granada), July 2004.
- 192) The nano-structure and photo-functionality of clay-porphyrin complexes
S. Takagi, H. Inoue, Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience Photochemistry and Nanotechnology (Korea), Dec. 2004.
- 193) Photochemical formation of hydrogen peroxide in nano-layered environment
G. Zhang, Z. Tong, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, 11th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME), P. R. China, Nov., 2004.
- 194) 粘土表面へのカチオン色素の吸着挙動、立花 宏、田島正弘、江口美陽、武井秀晃、高木慎介、井上晴夫、日本コンピューター化学会春季年会（東工大）
- 195) 粘土表面の電荷分布と色素吸着 --- MO法による解析 --- 立花 宏・田島正弘・江口美陽・武井秀晃・高木慎介・井上晴夫、第48回粘土科学討論会（新潟大学）、Sep. 2004.
- 196) 合成粘土表面におけるカチオン性ポルフィリン分子の吸着配向制御
高木慎介、江口美陽、立花宏、井上晴夫、第48回粘土科学討論会（新潟大学）、Sep. 2004.
- 197) 多フッ素アゾベンゼン-ニオブ酸ハイブリット薄膜の光制御特性、童 志偉・笹本

- 慎・高木慎介・嶋田哲也・立花 宏・井上晴夫、第 48 回粘土科学討論会（新潟大学）、Sep. 2004.
- 198) 粘土表面における 1 価カチオン性色素の吸着平衡、武井秀晃・佐藤 潔・江口美陽・高木慎介・立花 宏・井上晴夫、第 48 回粘土科学討論会（新潟大学）、Sep. 2004.
 - 199) 層状化合物表面におけるポルフィリン分子配列の制御と観察、江口美陽、嶋田哲也、立花宏、高木慎介、井上晴夫、固体／表面光化学討論会（名古屋大学）、Dec. 2004.
 - 200) ナノ層状化合物上におけるポルフィリン分子の配向制御と配向角の定量的測定、江口美陽・嶋田哲也・立花 宏・高木慎介・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 201) 水を電子源・酸素源とする II 価ルテニウムポルフィリン錯体を増感剤に用いた可視光誘起酸素化反応における反応機構:複数の中間体の直接検出、熊谷昭広・舟生重昭・嶋田哲也・高木慎介・浜谷悟志・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 202) ポルフィリン-層状化合物複合体の構造における溶媒効果、高木慎介・江口美陽・嶋田哲也・立花 宏・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 203) 層状タングステン酸とルテニウムトリスビビリジル錯体を複合化した LB 膜の光電気化学挙動、宇佐美久尚・武田英治・藤松 仁・鈴木栄二・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 204) Ru(II)ポルフィリンを増感剤に用いた可視光誘起酸素化反応:高い耐久性を有する増感剤の開発、館野克義・島田 豊・高木慎介・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 205) 固液界面における光電子移動観察と流速効果、熊野隆史・伊藤智章・嶋田哲也・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 206) ポルフィリン-粘土複合体による光捕集系機能とエネルギー移動の共役化、浜谷悟司・小林 修・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 207) 微細な規則構造体キャピラリープレート中における二酸化チタン薄膜による光水素発生反応、小曾根文恵・鈴木祐介・西尾和之・高木慎介・益田秀樹・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 208) アミノフルオレノン誘導体-ヒドロペルオキシドの励起状態における水素結合形成挙動と微小反応場の効果、小野田雄介・浜谷悟司・嶋田哲也・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 209) 亜鉛ポルフィリン-ルテニウム連結錯体による二酸化炭素の光還元、清沢邦臣・白石直樹・竹田浩之・高木慎介・石谷 治・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 210) 表面修飾によるナノ層状半導体の機能化、石井詠里子・石黒将嗣・童 志偉・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 211) 多フッ素化アゾベンゼン-チタンニオブ酸ハイブリット化合物の合成と光異性化機能、童 志偉・笹本 慎・高木慎介・立花 宏・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 212) 含アゾベンゼン多フッ素化界面活性剤-粘土複合体におけるナノ層状空間の光制御、笹本 慎・棚村好彦・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 213) 層状半導体/ポルフィリン複合体の透明薄膜化とその光機能、内藤丈博・童 志偉・高木慎介・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 214) 金属ポルフィリン吸着 TiO₂ 微粒子上における可視光誘起酸素化と増感効果、堀尾英美・高木慎介・嶋田哲也・井上晴夫、2004 光化学討論会(筑波)
 - 215) 粘土ナノ粒子をホストとした複合材料の光化学的性質、高木慎介・江口美陽・立花宏・井上晴夫、機能性ホストゲスト化学研究会（都立大）、March, 2005.
 - 216) 粘土をホスト、カチオン性ポルフィリンをゲストとした有機・無機複合体のキャラクタリゼーション、江口美陽、嶋田哲也、立花宏、高木慎介、井上晴夫、機能性ホストゲスト化学研究会（都立大）、March, 2005.
 - 217) 層状無機ホストへの有機カチオン性色素の吸着-脱離挙動、武井秀晃・佐藤 潔・江口美陽・高木慎介・立花 宏・井上晴夫、機能性ホストゲスト化学研究会（都立大）、March, 2005.
 - 218) 無機／有機ナノ複合体の作製と機能性-新規ジカチオン型多フッ素化界面活性剤の

- 適用一、江上日加里・住谷 眞・童 志偉・棚村好彦・高木慎介・井上晴夫、機能性ホストゲスト化学研究会（都立大）, March, 2005.
- 219) 水を電子源、酸素源とするルテニウム (II) ポルフィリン錯体を増感剤に用いた可視光誘起酸素化反応における反応機構；複数の中間体の直接観測 (2)、熊谷昭広・舟生重昭・嶋田哲也・高木慎介・浜谷悟司・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005) 神奈川大学
- 220) 層状半導体／ポルフィリン複合体透明薄膜における可視光水素発生反応、内藤丈博・童志偉・高木慎介・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 221) ポルフィリンカチオン色素イオン交換による層状ペロフスカイト化合物へのインターカレーション、童志偉・張国臻・高木慎介・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 222) ナノ層状化合物-ポルフィリン透明複合膜の作成とその光機能性、高木慎介・江口美陽・浜谷悟司・童志偉・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005) 神奈川大学
- 223) ルテニウム (II) ポルフィリン錯体を増感剤とする CH 結合の可視光誘起水酸化における同位体効果、島田豊・高木慎介・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005) 神奈川大学
- 224) 固液界面における光電子移動反応と流速効果、熊野隆史・伊藤智章・嶋田哲也・白上努・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 225) 新規ジカチオン型多フッ素化界面活性剤／無機層状化合物ナノハイブリッド材料の作製と評価、江上日加里・童志偉・棚村好彦・高木慎介・立花宏・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 226) ナノ層状化合物表面におけるカチオン性色素の吸着平衡へ4 価カチオン性ポルフィリンを用いた検討へ、武井秀晃・江口美陽・高木慎介・立花宏・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 227) ナノ層状化合物を用いて過酸化水素の光合成、張国臻・童志偉・高木慎介・立花宏・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 228) 層状化合物表面におけるポルフィリン分子の配向制御とその吸着挙動、江口美陽・嶋田哲也・立花宏・高木慎介・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学
- 229) 1-ヒドロキシアントラキノンの光アミノ化反応水-アセトニトリル混合溶媒中での反応、田島正弘・加藤勝美・松永勝治・井上晴夫、日本化学会第 85 春期年会(2005) 神奈川大学
- 230) ナノ層状化合物複合体中における色素の興味深い光化学挙動、高木慎介 日本化学会第 85 春期年会(2005)神奈川大学

(3)特許出願

①国内出願 (3件)

1 発明の名称：気体吸着剤

発明者：井上晴夫、大町忠敏、住谷眞

出願人：科学技術振興事業団（90%）、三菱瓦斯化学株式会社（10%）

出願日：平成13年6月8日

出願番号：特願 2001-182861（2001年6月18日）

2 発明の名称：薄膜状試料用 X 線回折測定容器

発明者：井上晴夫、棚村好彦、笹本慎、片岡忠孝
出願人：科学技術振興事業団
出願日：平成15年7月24日
出願番号：特願2003-279342

- 3 発明の名称：新規光触媒性能評価法及び評価装置
発明者：呉行正、井上晴夫
出願人：独立行政法人科学技術振興機構
出願日：平成16年12月27日
出願番号：特願2004-375514号

②海外出願（1件）：現在申請手続き中

発明の名称：新規光触媒性能評価法及び評価装置
発明者：呉行正、井上晴夫
出願人：独立行政法人科学技術振興機構

(4)受賞等

①受賞

- 1) 日本粘土学会学会賞受賞、高木克彦（名大院工）、粘土層間光化学を利用した光機能材料の研究（2002.9.）
- 2) The APA Prize for young scientist（2005）
Shinsuke Takagi
The Nano-structure Control of Complexes Composed of Porphyrin and Layered Materials, and their Applications to Photochemical Reactions.
- 3) 第48回粘土科学討論会優秀講演賞（2004）
粘土表面における1価カチオン性色素の吸着平衡
武井秀晃・佐藤 潔・江口美陽・高木慎介・立花 宏・井上晴夫
- 4) 日本化学会第85春季年会学生講演賞（2005）
江口美陽
層状化合物表面におけるポルフィリン分子の配向制御とその吸着挙動
- 5) Student Poster Prize at XXII International Conference on Photochemistry（2005）
Miharu Eguchi
The Orientational Control of Porphyrin Molecule Adsorbed on Inorganic Nano-Sheet
- 6) 第54回錯体化学討論会ポスター賞（2004）「エネルギー移動と光電子移動機能を合せ持つ直鎖状多核レニウム(I) ビピリジン錯体」上村 直弥
- 7) 日本化学会第85春季年会「学生講演賞」（2005）「超分子錯体光触媒(1)：Ru(II)-Re(I) 連結錯体を用いた可視光による高効率CO₂還元」佐藤 俊介

②新聞報道

③その他

(5)その他特記事項

6 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成13年3月10日	ワークショップ 「水を電子源とする人工光合成システムの構築」	東京都立大学 国際交流会館	50人	口頭発表5件 ポスター発表24件
平成14年3月10日	ワークショップ 「水を電子源とする人工光合成システムの構築」	東京都立大学 国際交流会館	50人	口頭発表7件 ポスター発表24件
平成15年3月17日	ワークショップ 「水を電子源とする人工光合成システムの構築」	東京都立大学 国際交流会館	41人	口頭発表7件 ポスター発表27件
平成15年 8月5-6日	International Symposium on Photochemistry in Supra-molecular Environment for Artificial photosynthesis	東京都立大学 国際交流会館	60人	口頭発表15件 ポスター発表24件
平成16年3月16日	ワークショップ 「水を電子源とする人工光合成システムの構築」	東京都立大学 国際交流会館	50人	口頭発表7件 ポスター発表34件
平成17年3月18日	ワークショップ 「水を電子源とする人工光合成システムの構築」	東京都立大学 国際交流会館	50人	口頭発表8件 ポスター発表31件

(2)招聘した研究者等

氏 名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Dr. Krisztina Nagy	第1グループ「水/電子源グループ」における研究推進	東京都立大学国際交流会館	H13年5月1日～H13年7月30日まで
Dr. Biczok Laszlo	第1グループ「水/電子源グループ」における研究推進	東京都立大学国際交流会館	H14 年10月1日～H14年12月1日まで
Dr. Anthony Harriman	「金属ポルフィリンを用いる光化学と人工光合成」に関する研究討論	京王プラザホテル多摩	H15年7月25日～H15年8月7日まで
Dr. Kirk S. Schanze	「金属錯体の光化学」に関する研究討論	京王プラザホテル多摩	H15年7月25日～H15年8月7日まで
Dr. Benjamin J. Schwartz	「電子励起状態および反応中間体の直接観測」に関する研究討論	京王プラザホテル多摩	H15年7月25日～H15年8月7日まで
Dr. Sarah Tolbert	「異方的化学反応場の構築」に関する研究討論	京王プラザホテル多摩	H15年7月25日～H15年8月7日まで

7 結び

平成12年度戦略基礎研究に応募して幸いなことに採択を受けた。

豊富な研究資金と適度な緊張感のもとに十分に基礎研究を達成することができたと自負している。CRESTプロジェクトは研究者にとって理想に近い非常に素晴らしい恵まれた制度と感じている。

これまで水分子を電子供与体にすることが極めて困難とされ人工光合成の実現は疑問視されてきた感があるが、申請者の近年の研究成果により、水分子を電子源とする人工光合成の実現が視界に入ってきたと言える。電子受容側となる二酸化炭素の光還元反応においても世界最高の量子収率を達成することができた。

本研究継続することにより、水を電子源とする光酸化側の反応系と二酸化炭素の光還元側の反応系を有効に連結・共役させることによる真の意味での人工光合成系の構築への明確な指針を得ることができると自負する。同時に、高効率の光酸素化反応、不斉酸素化反応、夢の触媒と言われるmethane mono-oxygenase 触媒と等価なアルカン類の光水酸化反応への十分な展開を図ることができる。

上述したように特に本研究課題がめざす「水を電子源とする可視光による二酸化炭素の還元」は他に類例がない。その実現は人類の夢でもある。このような課題において人工光合成の構築が可能になれば、単に科学技術上のみでなく世界の持続する社会の構築目標への波及効果は計り知れない。

本プロジェクトを終了するに当たり、プロジェクトリーダーとして研究グループ構成員全員の熱意と努力に対して心より感謝したい。全員が絶妙の緊張感の下に研究に熱中することができた。定常研究では味わうことのない良い経験であった。本プロジェクトを採択しこのような機会を与えていただいた平田研究総括および領域アドバイザーの諸先生、科学技術振興機構の関係者の方々に深く感謝申し上げます。また、宍戸技術参事をはじめ研究事務所の方々には、何から何まで大変お世話になった。心より御礼申し上げます。

以下に研究チームの集合写真を掲載しチーム全員に敬意を表したい。

