

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名 「有機・無機複合光電子移動触媒系の開発」

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者 福住 俊一 (大阪大学大学院工学研究科 教授)

主たる研究参加者

今堀 博 (京都大学大学院工学研究科 教授)

伊東 忍 (大阪市立大学大学院理学研究科 教授)

小江 誠司 (大阪大学大学院工学研究科 助教授)

俣野 善博 (京都大学大学院工学研究科 助教授)

伊藤 攻 (東北大学多元物質科学研究所 教授)

小野寺 信治 (東北大学多元物質科学研究所 助教授)

### 3. 研究内容及び成果:

#### 3-1. 研究の構想

研究チームは大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻福住俊一研究室と東北大学多元物質科学研究所伊藤攻研究室から構成されている。当初福住研究室で研究に参画した今堀博助教授は途中で京都大学大学院工学研究科教授として転出したが、プロジェクト遂行に引き続き多大の貢献をした。研究開始時に目指した重要な目標は(1)天然の光合成反応中心に匹敵あるいは凌駕する人工光合成反応中心モデル分子の開発と応用、(2)金属イオンによる電子移動制御とその応用、(3)呼吸モデルとしての酸素の4電子還元触媒系の開発と反応機構の解明である。大阪大学のグループは研究全体を推進かつ統括し、東北大学の研究グループは主にレーザー時間分解法による測定を中心として研究目的の達成に向けて緊密に協力して研究を推進した。生体系電子移動システムについては、光合成、呼吸以外についても補酵素の電子移動機構の解明と、DNAの電子移動過程についても研究を展開した。

#### 3-2. 研究成果

##### 3-2-1. 有機・無機複合人工光合成システム

##### 3-2-1-1. 電子移動設計指針

光合成で行われているように高効率で長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得るには、最初の光誘起電荷分離過程が逆電子移動による電荷再結合過程よりもはるかに速く起こる必要がある。理論的な考察の結果、長寿命の電荷分離状態を得るには小さな電子移動の再配列エネルギーを有するドナー・アクセプター連結系を用いる必要があることがわかった。

##### 3-2-1-2. パイ電子系の電子移動特性

これまでにポルフィリンとそのラジカルカチオンの間の電子移動特性について系統的な研究報告を行った例はない。そこで、中心金属の酸化還元が起こらない亜鉛ポルフィリン、さらにメソ位で連結させたポルフィリンダイマーを用いてその電子移動特性について系統的な検討を行って多くの知見を得た。また、フラレーンの電子移動特性が非常に優れていることを一連の研究で明らかにした。

##### 3-2-1-3. ポルフィリン・フラレーン連結系

ポルフィリンとフラレーンの組み合わせが、長寿命電荷分離状態を得るのに非常に適していることがわかり、従来の2分子系に比べ、超寿命の電荷分離寿命を有するドナー・アクセプター連結分子を開発した。電子供与体としてフェロセン、光増感剤として亜鉛ポルフィリン、フリーベースポルフィリン、電子受容体としてフラレーンを用いた4分子連結系では、分子内電荷再結合過程過程の寿命は0.38秒となり、光合成反応中心の寿命に匹敵する長寿命となった。

##### 3-2-1-4. ポルフィリン・キノ水素結合連結系

ポルフィリン・キノン連結系の光電子移動過程および逆電子移動過程における水素結合の役割について詳細な検討を行なった。その結果、水素結合によりドナー・アクセプター間距離をうまく制御することにより、ポルフィリン・キノン連結系では初めて1 $\cdot$ sという長寿命電荷分離状態を得ることに成功した。

### 3 - 2 - 1 - 5 . 長距離電子移動系の構築

長距離電子移動反応においてもマーカスの逆転領域が存在することを初めて見出すことができた。

### 3 - 2 - 1 - 6 . 天然の光合成反応中心を凌駕する電荷分離エネルギーおよび寿命を有するドナー・アクセプター2分子系の開発

一段階の光誘起電子移動過程で、長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得ることのできるドナー・アクセプター連結系分子、9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオンを設計・合成した。電子移動状態のエネルギーは2.37 eV であり、光合成反応中心よりはるかに高く、その寿命も2時間という驚異的な長さに達した。電子移動状態の寿命は温度が低くなるほど長くなり、77 Kにおける寿命は無限大に近くなることを見出した。

### 3 - 2 - 1 - 7 . 光触媒反応の開発

ドナー・アクセプター連結分子を光触媒として用いると、生体内の重要な電子源であるジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチドモデル分子によるヘキシルピオローゲンの吸熱的な還元反応を光エネルギーを利用して行なうことができる。最大量子収率は99%となり、85 kJ mol<sup>-1</sup>吸エルゴン過程となるエネルギー変換系を構築できた。

### 3 - 2 - 1 - 8 . 人工光合成型太陽電池の開発

9-メシチル-10-カルボキシメチルアクリジニウムイオンを合成し電析法によりC<sub>60</sub>クラスターを電極上で複合化させた。このものの光電気化学特性を評価したところ、C<sub>60</sub>の導入量の増大に伴い効率良く光電流が発生し、IPCE 値は最大15% (480 nm)となった。

### 3 - 2 - 2 . 金属錯体による電子移動制御

#### 3 - 2 - 2 - 1 . 金属塩により促進される電子移動

金属塩をルイス酸触媒とする電子移動反応における金属イオンの触媒活性の差異が、生成する電子受容体ラジカルアニオン種と金属塩との結合の強さに由来することがわかった。

#### 3 - 2 - 2 - 2 . 水素結合による電子移動の活性化

セミキノラジカルアニオンと水素結合できるアミド基を有するフェロセン-キノン連結分子にルイス酸性を有する金属塩を添加すると、分子内電子移動反応が進行する。このような金属塩および水素結合による分子間および分子内電子移動の活性化には今後の応用が期待される。

#### 3 - 2 - 2 - 3 . 金属塩により促進される励起状態の電子移動

基底状態だけでなく励起状態の電子移動過程も金属イオンにより制御することができることを示した。

#### 3 - 2 - 2 - 4 . 金属イオンによる電荷分離寿命制御

亜鉛ポルフィリン-ナフタレンジイミド連結系を用いて、光電荷分離寿命の制御を金属イオン添加により行った。

#### 3 - 2 - 2 - 5 . 金属イオン蛍光センサーの開発

イットリウムイオン蛍光センサーを開発した。

### 3 - 2 - 3 . 金属錯体の電子移動触媒作用

#### 3 - 2 - 3 - 1 . SOD モデル

生体内では、危険なスーパーオキシドイオンはスーパーオキシド不均一化酵素(SOD)により消去される。これまで報告されたものの中で最高のSOD活性を示すモデル錯体を合成した。

#### 3 - 2 - 3 - 2 . NADH補酵素の電子移動反応制御

ジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチドモデル化合物について金属イオンが電子移動過程を制御できるだけでなく、後続の反応過程も制御できることがわかった。

#### 3 - 2 - 3 - 3 . 酸素の4電子還元触媒機構

光合成の逆反応となる生体内の呼吸鎖では酸素が還元剤から4電子受け取り、水にまで効率よく変換されている。本研究では、酸素の4電子還元触媒作用機構を明らかにすることができた。

#### 4. 事後評価結果

##### 4 - 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

外部発表は論文201件、総説46件である。口頭発表は、国内335件、海外75件、ポスター発表が国内159件、海外66件である。また、国際会議等での招待講演および基調講演は18件であった。特許出願は国内18件、海外2件である。

##### 4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

有機・無機複合系を用いて、光合成、呼吸という生体系における電子伝達システムを分子レベルで再現する高次に組織化された電子移動システムを開発し、高効率エネルギー変換系を構築することを目的として多彩な研究を行った。また、本研究では有機分子光励起種と配位不飽和金属錯体と錯形成させることにより、種々の有機化合物との光電子移動触媒反応を精密制御し、高効率かつ高選択性を有する新しい物質変換手法を確立することにも成功している。人工系で初めて天然の電荷分離寿命に匹敵する分子複合系を開発して、電荷分離寿命の世界記録を次々と更新した。さらに天然の光合成反応中心をはるかに凌駕する電荷分離エネルギーと寿命を得ることに成功し、画期的な成果を上げた。一方、光合成の逆反応過程と関連して、適当な複核金属ポルフィリン錯体を用いることにより酸素の4電子還元を均一系で初めて触媒的に行うことに成功し、その反応機構を明らかにするなど、学術的にまた応用的にも重要な展開を見せており、画期的な成果を多数の論文として発表した。

当初の戦略目標を十分達成し、科学技術の進歩に多大な貢献を行ったといえる。

##### 4 - 3. その他の特記事項(受賞歴など)

福住俊一研究代表者は「電子移動化学の新しいパラダイムと応用」により2005年度日本化学会賞を受賞した。また、本研究課題は平成16年度戦略的創造研究推進事業継続研究課題に採択された。