



班員から

人工アンテナ系と物質変換系との連動

A01班 稲垣 伸二

A01班で、光捕集系を担当している。光捕集系の課題は、高効率な光収獲・励起子伝達・エネルギー移動が可能な人工アンテナ系を創製し、化学エネルギーへの変換系との有機的な結合を行うことである。我々のグループでは、独自のメソポーラス有機シリカ(PMO: Periodic Mesoporous Organosilica)を利用して、不十分ながらも、効率的な光収獲とその光エネルギーの集約[1]、そして物質変換系との連動[2]を達成している。その上で、今後は何を狙いにすべきか、どういう成果を出せばインパクトがあるのか、あれこれ考えている。A01班では、さまざまな材料系において、光捕集系の構築自体を目的とした研究が多いため、反応系との結合については将来的なテーマとなっている。ここでは、一歩進んで人工アンテナ系と物質変換系の連動に成功した例の紹介と、それを達成して初めて見えてきた幾つかの課題についても紹介する。

図1は、我々が最近報告したPMOを用いた光捕集型CO₂還元光触媒である(東工大の石谷先生との共同研究)[3]。PMOの骨格内に高密度に存在する有機基(アクリドン基)が可視光(~450 nm)を効率的に吸収し、その励起エネルギーが細孔内に固定したRu-Re錯体の[Ru(bpy)₃]²⁺に集約され(蛍光共鳴エネルギー移動)、[Ru(bpy)₃]²⁺の犠牲試薬による還元的消光後に、Re(bpy)(CO)₃への電子移動が起り、CO₂がCOに還元される。光捕集機能を持たないメソポーラスシリカ(MCM-41)に固定したRu-Re錯体と比較すると、触媒活性は10倍に増強されており、PMOによるアンテナ効果が明瞭に示されている。これまで、 dendリマー等の光捕集機能を示す物質が幾つか報告されているが、反応中心と連動に成功した例はなかった。PMOは、細孔壁が吸収した光エネルギーが細孔内に集まる仕組みになっているため、細孔内に光触媒を配置するだけで容易に連動が可能である。更に、PMOの細孔径(2~10 nm)は、MOF(Metal-Organic Framework)等の他の有機系多孔体と比較して大きく、光触媒等を固定しても基質がスムーズに拡散できるため、物質移動を伴う反応系の構築には有利である。

上述したPMOアンテナによる触媒活性の増強率(10倍)は、おおよそRu-Re/PMOとRu-Re/MCM-41の励起波長(400 nm)における吸収率の差と一致する。PMOの利用に基づく光の吸収率の向上により、Ru-Re触媒の励起頻度が上がり、その結果反応効率が向上したことになる。ここでは、励起頻度と触媒活性は見かけ

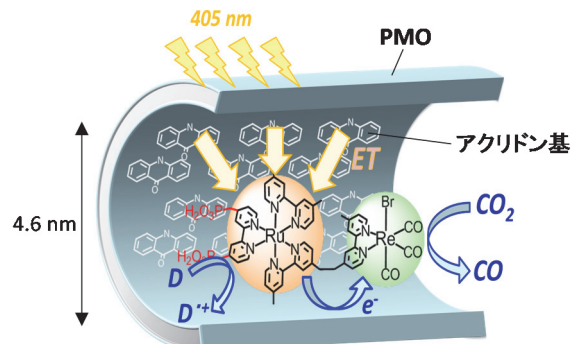


図1. PMOを用いた光捕集型CO₂還元光触媒

上比例関係にあり、アンテナなしの低い励起頻度でも反応は進行している。一方、光合成のPS IIでのMn₄CaO₅錯体は、水の4電子酸化を行っているが、Mn₄CaO₅錯体の酸化体の寿命よりも、太陽光の光子密度から計算される反応中心の励起間隔が長い為、アンテナにより励起頻度を上げないと反応が進まないはずである[4]。ここでは、アンテナの存在意義の一つが明瞭に示されている。よって、今後は人工アンテナにより顕著に触媒反応が促進される反応系の構築を目指したい。特に、PS IIのように、人工アンテナと連動した効率的な水の酸化系が構築できれば、インパクトのある成果に繋がると思われる。しかし、そのためには、Mn₄CaO₅錯体のような触媒が必要であり、適切な触媒をお持ちの方がいたら、ぜひ共同研究をお願いしたい。

それ以外に、反応量子収率の向上や(上記の例では1%程度に留まっている)、幅広い可視光の利用など、高効率化に向けてやるべきことがまだある。また、アンテナとは関係ないが、酸化と還元系の連動による犠牲剤フリーの分子光触媒系の構築も重要である。このテーマについても、PMOは複数の反応系を組織化・連動する土台として大きな可能性を有する。これらの知見が、新しい光捕集系の構築を目指している方々に、少しでも参考になれば幸いである。

[1] S. Inagaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4042.

[2] H. Takeda et al., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4554.

[3] Y. Ueda et al., *ChemSusChem* **2015**, *8*, 439

[4] H. Inoue et al., *ChemSusChem* **2011**, *4*, 173

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第3巻・第6号(通算第30号)平成27年9月1日発行

発行責任者: 井上晴夫(首都大学東京 都市環境科学研究科)

編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)

<http://artificial-photosynthesis.net/>