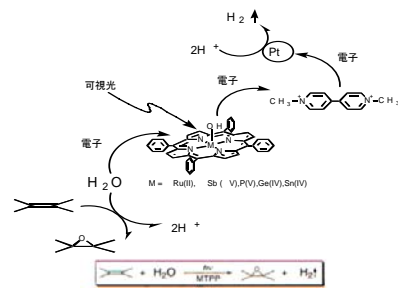


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	2. 光化学の応用展開
中項目	2-2. 光エネルギー
小項目	2-2-1. 人工光合成

概要（200字以内）

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、最近特別の金属錯体に可視光を当てると水分子を電子源、酸素源とする物質変換反応が誘起されることが見出されている。二酸化炭素の光還元反応との共役による人工光合成反応系の構築が期待される。

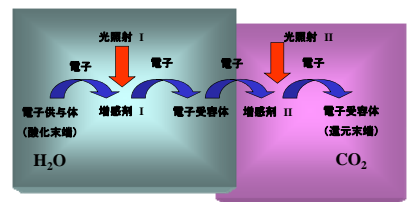


J. Am. Chem. Soc., 118, 6311(1996), 119, 8712(1997), 125, 5734 (2003).

現状と最前線

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。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。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。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することが必要不可欠である。これまでに世界中で展開されてきた人工光合成研究は主に次の二つに分類することができる。

人工光合成への化学的アプローチ



水電子源 二酸化炭素の還元

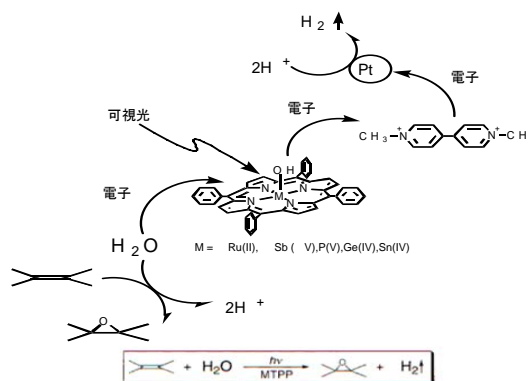
1) 半導体への光照射による人工光合成とホンダ-フジシマ効果

人工光合成研究の歴史は長いが最初の大きいブレークスルーはわが国で発見された水中、半導体二酸化チタン (TiO₂) への紫外光照射による酸素と水素の発生である。発見者の名前を取って、ホンダ-フジシマ効果 (A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).) と呼ばれている。画期的な発見であったが、効果が紫

外光に限られることから人工光合成としての展開は可視光感受性が課題となっている。最近、可視光感受性についての新しい可能性が報告されており今後の一層の展開が期待される。

2) 有機色素、金属錯体などへの光照射による人工光合成

Marcus, Weller, Mataga 等をはじめとして、光照射による分子間電子移動に関する多くの基礎研究を背景に、可視光による水素発生、酸素発生に関する研究が多く報告されてきた。しかし、その殆どが電子を出しやすい分子を電子供与体に用いた水素発生や、電子を受け取りやすい分子を電子受容体に用いた酸素発生（一方的に分解するのでこれを犠牲試薬と呼ぶ）のモデル反応の報告にとどまっており、酸素発生などの酸化末端と水素発生などの還元



J. Am. Chem. Soc., **118**, 6311(1996). **119**, 8712(1997).
125, 5734 (2003).

末端のいずれか半分の反応（半反応）に限られており、同時に両末端が共役して可視光により駆動される反応系は殆ど見られない。過去数10年の人工光合成研究を第一世代の人工光合成研究と呼ぶことができるが、現在までに未解決の課題として 1) 光捕集系の構築：反応中心との共役、2) 高効率電子移動) 水分子を電子供与体とする光酸化還元、4) 反応中間体の制御、5) 反応系のシステム化 などを挙げるができる。なかでも、3) 水分子を電子供与体とする光酸化還元、は最も重要な解決すべき課題とされてきた。そのような背景で、最近特別の金属錯体に可視光を当てると水分子を電子源、酸素源とする物質変換反応が誘起されることが見出されている。二酸化炭素の光還元反応については、最近、可視光による高効率光還元も報告されており (Ishitani et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2023 (2008).) 水分子を電子源とする酸化反応系との共役による人工光合成反応系の構築が期待される。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 水を電子源、酸素源とする可視光酸素化反応と可視光二酸化炭素還元反応を完全共役させる。
 - ・ 元素戦略の視点から、増感剤等に含まれる金属元素の多様化を実現する。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 水酸化系、二酸化炭素還元系に共役する物質変換系を統合するシステムを完成する。
 - ・ 社会が人工光合成の経済性を議論し得る段階まで高効率化、システム化する。

キーワード

人工光合成、水、二酸化炭素、可視光、太陽光、エネルギー、多電子酸化還元

(執筆者：井上晴夫)