

基礎錯体工学研究会賞を受賞して

茨城大学特任教授
(株) バイオフォトケモニクス研究所所長
金子正夫

平成 18 年 8 月 4 日、緑と自然がこぼれるばかりの札幌は北海道大学における基礎錯体工学研究会国際会議において、基礎錯体工学研究会賞を賜ったことは真に名誉なことに存じます。何よりもまず、会長の藤井有起教授をはじめ、歴代の会長や研究会の会員に対して、これまでのご指導やご交誼に対して深く感謝申し上げます。また、このような受賞が可能となったのは、ひとえに理化学研究所時代や茨城大学理学部研究室の学生さんや研究生皆さんの長年にわたる地道な研究や努力の賜物ですので、私とその代表としてこのような栄誉を賜ったということで、関係する皆さんと喜びを分かち合いたいと思います。

それでは受賞の対象となった研究を以下に要約いたします。

〔研究題目〕 光化学エネルギー変換基礎過程としての錯体光励起状態の電子移動と酸化還元触媒作用

〔業績概要〕 (カッコ内に関連発表論文例を紹介する)

太陽光から持続可能エネルギー資源を創製するための基礎的研究を、二酸化炭素による温暖化問題が明らかにされるより 13 年前から開始した(1975 年)。初めに、現在人工光合成系の基本的スキームとして知られている光化学変換スキームを提案した。それに沿って、中心となる機能分子として色々な金属錯体を利用し、光励起状態からの電子移動反応や高活性酸化還元錯体触媒あるいは電荷伝搬を研究し、必要な錯体科学の基礎を確立した。業績は原著論文 275 報、単行本 48 冊、総説等 77 報に発表され、特許出願 39 件、このうち 22 件を特許化した。これらの研究は次のように大別され、まとめられる。

1) 固相での金属錯体光励起状態電子移動反応・解析と応用： 金属錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) など光励起状態から電子受容体への電子移動反応を固相系で初めて見出し、定量化した (Nature, **285**, 468 (1980))。これが基となり、錯体の光電子移動過程を利用する光化学ダイオードや光化学センサ構築に成功した (Adv. Polym. Sci., **84**, 141 (1988), 光機能材料, 共立出版 (1991))。また、不均一系で起こる錯体光電子移動の複雑なあらゆる機構に対応できるモデル 13 個とそれぞれの解析式を提唱・確立し、解析ソフトも公開した (Macromol. Chem. Phys. **197**, 2983 (1996))。

2) 水の高活性酸化錯体触媒の開発： 光合成系で重要な水の酸化触媒について、多核型 Ru アンミン錯体が極めて高い触媒活性を示すことを見出し、生体系類似の不均一系における特異な活性機構を解析した (Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **25**, 1009 (1986), J. Phys. Chem. B, **101**, 3957 (1997), Chem. Rev., **101**, 21 (2001))。不活性なピピリジン Mn ニ核錯体が、不均一系では活性となることを明らかにした (Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **25**, 825 (1986))。

3) 高活性錯体還元触媒： ポルフィリンやフタロシアニンの金属錯体を高分子薄膜に

分散すると、プロトン還元による水素発生や二酸化炭素還元に対する高活性触媒として機能することを見出しその場分光電気化学測定法により、活性と多電子反応機構を明らかにした (J.Por.Phthal, **1**, 215 (1997), Progr.Polym.Sci., **28**, 1441(2003)).

4) 錯体による電荷伝搬生体系モデル解析： 生体系における錯体分子を介する電荷伝搬モデルとして、高分子薄膜分散金属錯体分子の酸化還元を介する電荷伝搬機構の詳細をその場分光電気化学法により解析し、分子間電荷ホッピングと分子拡散両方が関与する電荷伝搬機構を明らかにした (J.Electroanal.Chem., **412**, 159 (1996)).

5) 電気化学測定および反応媒体としての多糖類固体と分子拡散/光電子移動解析： 水を多量に含みながら硬く弾性のある多糖類固体中で、錯体等の分子やイオンの拡散が水溶液中と同様に起こることを見出して固体電気化学を可能にした他、光電子移動と光化学電荷リレー機構を明らかにした。また、自然対流が全く起こらないことを見出した (Chem.Lett.,530 (2003), J.Phys.Chem.A, **107**, 5523 (2003), J.Photochem.Photobiol., **163**, 271 (2004)).本材料を色素増感太陽電池の溶液固体化に用い、液体系とほぼ同じ変換効率を得た (J.Electroanal.Chem., **572**,21(2004)).

6) バイオマス直接発電用の半導体バイオ光燃料電池の提案と実証： 液接合型可視域半導体を高分子錯体膜被覆により安定化できることを見出した (J.Phys.Chem.,**89**, 806 (1985)).化石燃料に代替できる規模の持続可能エネルギーを創製するために、半導体光アノードにより、バイオマス水溶液から直接発電できる光燃料電池を提案、紫外光で実証、現在太陽可視光利用研究を継続中 (Electrochem.Comm., **8**, 336 (2006), ECO INDUSTRY, 11, 印刷中(2006)).

7) その他、これら研究の応用として発光プローブセンサ： 上記研究の過程で、錯体からの発光が色々な分子や特異環境により、消光したり発光強度が増大するのを明らかにし、この現象を利用した酸素濃度、湿度、pH などの光センサを提案、開発した (Sensors & Actuators, B, **22**, 205 (1994), 化学,**46**,101, (1991)).

このように、1975年から太陽光エネルギーの光化学変換により持続可能エネルギー資源を創製することを研究目標とし、そのために必要な金属錯体光励起状態の電子移動反応解析や水の高活性酸化錯体触媒、高活性プロトン還元錯体触媒、擬似生体マトリックス中の錯体を経る電荷伝搬などの重要なプロセスの科学的基礎を構築してきました。これらの研究結果を土台として、上記6) から派生するバイオ光化学電池により、化石燃料に置換できる規模の持続可能エネルギー資源の創製・実用化を目的とした大学発ベンチャー(株) バイオフィトケモニクス研究所を根本純一博士と設立し、研究開発と実用化を目指しています。差し当たりの目標は、世界のエネルギー-需要(年間約 400 EJ, E ; エクサは 10^{18})の 1/3 にも達するバイオマス系廃棄物の太陽光浄化と同時発電により、環境浄化と持続可能エネルギーの導入を図ることを考えています。最近は色々な方のお世話により、新聞・雑誌やTV などにも紹介いただいております。実用化への期待も高まっています。深刻化する地球温暖化や環境・エネルギー問題の解決に向けて微力を尽くしたいと考えており、なお一層のご指導や助言を賜れば幸いに存じます。