

"水に溶けない有機物"を"水により還元変換"する光触媒系の開発

—人工光合成の適用範囲拡張に向けて—

概要

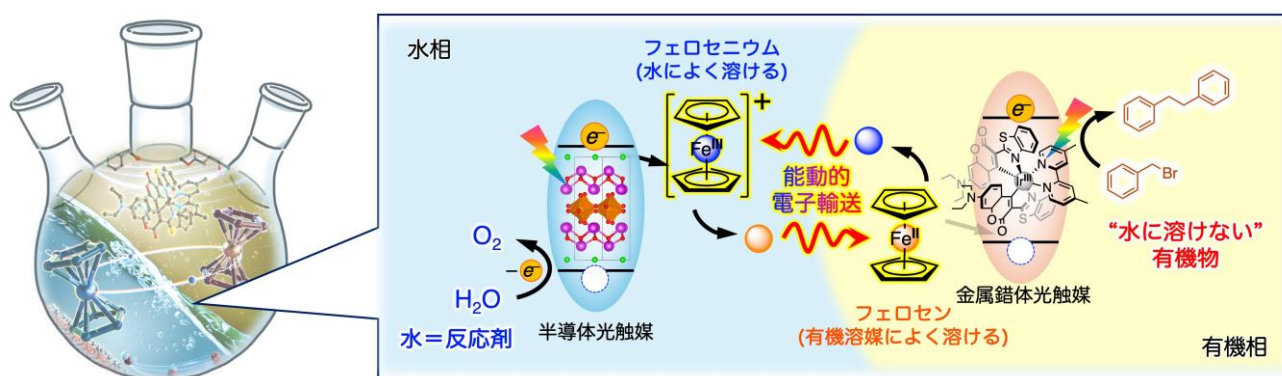
京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻の中田 明伸 講師、板垣 廉 博士後期課程学生、阿部 竜 教授らのグループは、中央大学理工学部 応用化学科の張浩徹 教授と共同で「水に溶けない有機物を水により還元変換する光触媒系」を開発しました。

緑色植物の光合成反応を模倣し、水を反応剤（電子・プロトン源）として用い、光エネルギーにより化合物を合成する「人工光合成」に関する研究は半世紀ほど前から行われてきました。人工光合成は、クリーンで豊富に存在する水を反応剤にすること、また投入した光エネルギー（理想的には太陽光エネルギー）を生成物中に蓄えることで、既存のエネルギー資源（化石資源や電力など）を必要とせず有価物を獲得できる可能性がある有望な技術として期待されています。しかしながら、従来の人工光合成研究では基本的に「水の光分解による水素生成」「CO₂の還元による C1 化合物^{注1}生成」にその反応適用例が限定されていました。

本研究では、水と混和しない有機溶媒からなる二相溶液を反応場とし、「水相で水の酸化」「有機相で有機物変換」を機能するそれぞれ異なる光触媒を導入した新しい光触媒系を構築しました。本研究グループがこれまで開発してきた、「光エネルギーにより自発的に二相溶液間を移動し電子を運搬する」フェロセニウム/フェロセン分子によって異なる溶液相で分離された酸化と還元反応を結びつけることにより、「水に溶けない有機物」を「水を反応剤として変換する」ことに世界で初めて成功しました。

本研究成果は、2025 年 4 月 19 日に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。

フラスコの中で人工光合成：電極や導線を用いずに電子を運び、水を反応剤とした分子変換に結びつける



開発した光触媒反応系の概念図：水溶液相(水色)において半導体固体光触媒が水を酸化し、有機溶液相(黄色)において金属錯体光触媒が有機物を還元変換する。フェロセニウム(Fc⁺)/フェロセン(Fc)が自発的に液相間を移動し電子輸送することで、酸化と還元反応を結びつける。

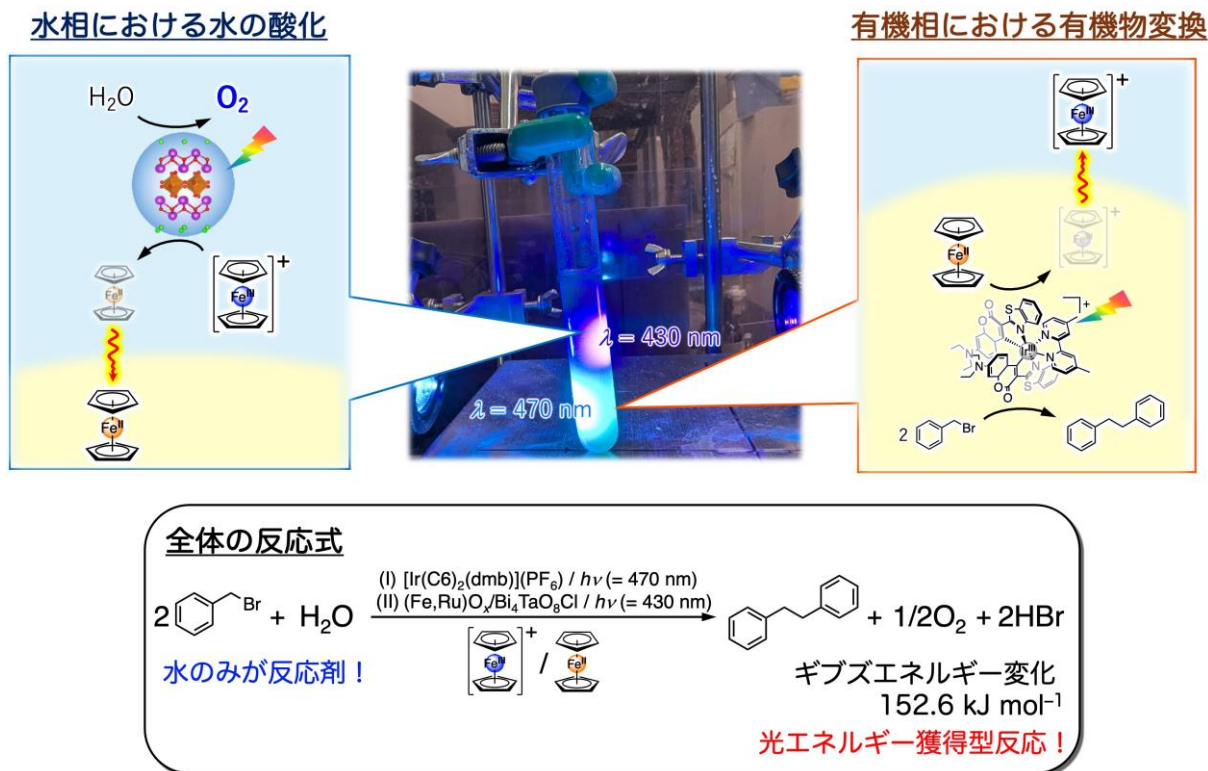
1. 背景

緑色植物の光合成反応を模倣し、水を反応剤（電子・プロトン源）として用い、光エネルギーにより化合物を合成する「人工光合成」に関する研究は半世紀ほど前から行われてきました。人工光合成は、クリーンで豊富に存在する水を反応剤にすること、また投入した光エネルギー（理想的には太陽光エネルギー）を生成物中に蓄えることで、既存のエネルギー資源（化石資源や電力など）を必要とせず有価物を獲得できる可能性がある有望な技術として期待されています。しかしながら、従来の人工光合成研究では基本的に「水の光分解による水素生成」「CO₂の還元による C1 化合物生成」にその反応適用例が限定されていました。

一方で近年、有機合成化学の分野において、光エネルギーを用いた有機物変換反応に関する研究が盛んに行われています。光エネルギーを投入することにより、従来よりも低い加熱温度あるいは室温で機能する有機合成反応は魅力的ですが、その多くの反応は犠牲試薬^{注2}と呼ばれる反応剤や添加物を必要とします。有機物の光変換反応を、水のみを反応剤として進行させることができれば、これまで実証反応例が限定されてきた人工光合成の適用範囲を広げられると期待されます。しかし、多くの有機物は水に溶けないため、水を反応剤とした光反応は原理的に困難でした。

2. 研究手法・成果

本研究では、水と混和しない有機溶媒からなる二相溶液を反応場とし、「水相で水の酸化」「有機相で有機物変換」を機能するそれぞれ異なる光触媒を導入した新しい光触媒系を構築しました。本研究グループがこれまで開発してきた、光エネルギーにより自発的に二相溶液間を移動し電子を運搬する、フェロセニウム/フェロセン分子によって異なる溶液相で分離された酸化と還元反応を結びつけることにより、「水に溶けない有機物」を「水を反応剤として変換する」ことができるのではないかと着想しました。



光反応中の写真と反応のメカニズム図

水相における水の酸化反応には、本研究グループが独自開発した層状酸ハロゲン化物半導体粒子を光触媒として用いました。層状酸ハロゲン化物半導体が可視光（波長 430 ナノメートル）を吸収し、水を酸化して酸素分子（O₂）を生成すると同時にフェロセニウムを還元してフェロセンを生成しました。生成したフェロセンは水への溶解度が極めて低いため、水と混和しない有機溶媒ジクロロエタンにより容易に抽出されます。ジクロロエタンに抽出されたフェロセンにイリジウム錯体光触媒と反応基質となる有機物を共存させ、水を積層して可視光（波長 470 ナノメートル）を照射すると、有機物が還元変換されると同時に水相にフェロセニウムが再生成しました。これらのプロセスを通じて、水相において水を反応剤として汲み上げた電子をフェロセニウム/フェロセン分子がジクロロエタン相に向かって自発的に輸送し、水に溶けない有機物をジクロロエタン相で光還元変換することができました。このような 2 段階の光吸収を利用した方向選択的な電子輸送と水を反応剤とした分子変換反応は、まさに天然の光合成における電子輸送機構（Z-スキーム）と類似したものです。混和しない二相の反応溶液と、それらの間を光反応をトリガーとして自発的かつ方向選択的に移動する電子輸送系をデザインすることにより、従来法では困難であった"水に溶けない有機物"を"水を反応剤（電子源・プロトン源）"として変換することに成功しました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で開発した光触媒系により、これまで水分解と CO₂ 還元にはほぼ限定されていた人工光合成反応を、有機物の変換反応に適用できることを示しました。本研究の成果は、創薬や材料開発などに欠かせない様々な有機合成反応を、光エネルギーとクリーンな水資源により進行させる技術へと発展する可能性を秘めています。今後は本光触媒系を様々な分子変換反応へと適用するとともに、電子輸送の効率を高めることで（太陽）光エネルギー変換の観点でも意義のある技術へと展開させることを目指します。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 (23H03830, 23H03832)
- ・ 日本学術振興会 科学研究費基金 (24K01603, 22K14769, 23KJ1351)
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(B)「光触媒協奏学」
- ・ 文部科学省 新学術領域研究「革新的光物質変換」
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業さきがけ「電子やイオン等の能動的制御と反応」(JPMJPR20T5)

<用語解説>

[注1] C1化合物：一酸化炭素、メタノール、メタンなどの炭素数1の化合物

[注2] 犠牲試薬：目的反応を進行させるための反応剤として働いた後に廃棄物となってしまう試薬。光触媒反応においては、用いることにより投入した光エネルギー以上のエネルギーを消費してしまい、反応全体がエネルギー消費プロセスになる試薬のことも指す。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Phase-Migrating Z-Scheme Charge Transportation Enables Photoredox Catalysis Harnessing
Water as an Electron Source

(相間移動型 Z-スキーム電荷輸送が可能にする水を電子源とした光レドックス触媒反応)

著者：Ren Itagaki, Akinobu Nakada, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Ho-Chol Chang, Ryu Abe

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI : 10.1021/jacs.5c02276