

水溶液処理による Si 太陽電池の効率向上

—シリコン表面のテクスチャ化、ナノホール形成の新技术—

太陽エネルギー化学研究センター

松村 道雄 (6695) matsu@chem.es.osaka-u.ac.jp

水と係わりがある研究として、我々は光触媒を利用した水の分解、油/水界面での触媒反応などを研究している。また、以前より、シリコンが酸素を除去した水によってエッチングされることなどの研究もおこなってきたが¹⁾、ここでは最近我々が見出した、水溶液中での化学処理によるシリコンの新奇な挙動について報告する。この現象は太陽電池への応用を目指す中で見出したものである。

多結晶系シリコンは、その経済性と変換効率の兼ね合いから、現状においても太陽電池の大半を占めているが、将来的にも最も重要な材料であるといえよう。多結晶シリコン太陽電池の問題点は、表面反射率を低下することが難しいことがあげられる。単結晶の場合には、Si(100)面をアルカリエッチングすることにより、ピラミッド構造の低反射表面（テクスチャ表面）が容易に得られるが、多結晶シリコンについてはそれに代わる簡便な表面テクスチャ化技術は知られていなかった。我々は、この問題解決に取り組み、銀を触媒とする溶液処理により、多結晶シリコン表面にミクロンサイズの凹凸を形成して低反射率化することに成功した。また、この研究を行う中で、ある処理条件では、金属粒子がシリコン内部に深く沈みこみながら、シリコンウエハに深い細孔を形成するという新しい現象を見出した。

1. 太陽電池への応用

シリコンウエハの処理は以下のように行った。²⁾ まず、シリコン表面に銀微粒子を無電解メッキ法により付着させる。具体的には過塩素酸銀と水酸化ナトリウムを溶かした水溶液に室温で約 20 分間浸す。この処理によりシリコン表面に 30 から 100nm 程度のサイズの銀粒子がランダムに析出する。次に、フッ化水素酸と過酸化水素水の混合液を用いてウェットエッチングを行う。銀を付けていない状態ではエッチングはほとんど進まないが、銀があると銀の触媒作用によってエッチングが進むとともに、表面に凹凸構造が形成される。

この触媒の作用によって、銀の上で過酸化水素の還元反応が進行し、その分、シリコンから電子が引き抜かれる。その結果、シリコン内に正孔 (h^+) が生成し、シリコンの酸化的溶解を引き起こすことになる。これが、銀を触媒としたテクスチャ構造の形成の基本反応である。

このような細孔形成とともに、表面付近にはステイン層（ナノメートルサイズの多孔質シリコン層）が形成される。このステイン層は高抵抗であるために太陽電池の特性に悪影響を及ぼす。そこで、我々はステイン層を低濃度（1 wt.%）の水酸化ナトリウム水溶液で室温にて処理し、ステイン層を除去した。この時、シリコン内部に形成していた筒状細孔の壁も多少エッチングされて拡大し、処理時間を調整することにより低反射表面に適したサイズとなる。図 1 にそのような表面の例を示した。

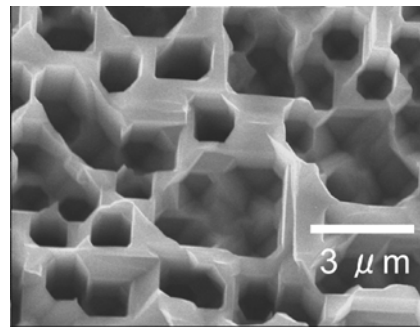


図1. テクスチャ表面

表1. 太陽電池セル特性の比較 (9個の試料の平均)

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	Eff. [%]
Wafer-Alk	32.89	0.607	76.0	15.18
Wafer-Ag	34.32	0.610	76.7	16.08

セル面積 4 cm², AM 1.5, 100 mW cm⁻², 25°C
 J_{sc} : 短絡電流、 V_{oc} : 開放電圧、FF: 曲線因子、
 Eff.: 変換効率.

用いた方法のもの短絡電流 (J_{sc}) が増加していることが、このテクスチャ構造の有効性をよく示している。なお、この光電流の増大によって太陽電池の変換効率としては1%近い増加を実現できた。

多結晶シリコン太陽電池の表面反射率低下の別の方法として、太陽電池の表面電極が銀でできていることから、この電極を触媒として低反射表面を形成することも試みた。³⁾ p/n 接合および表面電極を作製したウエハを、上記の方法と同様に、フッ酸-過酸化水素混合液に浸すことにより、シリコン表面に生じるステイン層によって極めて反射率の低い表面が得られた。この場合、すでに p/n 接合が形成されているので、このステイン層を反射防止膜として利用できる可能性がある。ただし、処理中に銀電極が部分的に剥離する問題があり、現状では、太陽電池での評価は行っていない。

2. シリコンウエハへの細孔形成現象

上記の銀粒子を触媒としたシリコンのテクスチャ化処理を、Si(100)ウエハについて長時間 (30分) 行ったところ、図2に示すようにウエハ内部に奥深く銀粒子が沈み込んでいることが見出された。⁴⁾ これは、銀と接触した部分でシリコンの酸化・溶解が起こることによると考えられる。また、触媒粒子を白金に変え、エッチング液中のフッ酸濃度を高くすると、図3に示すように螺旋の細孔が形成することも見出された。⁵⁾ これらの現象は、最近大きな注目を集めているナノワイヤやナノコイルの形成の逆過程と見ることができ興味深い。

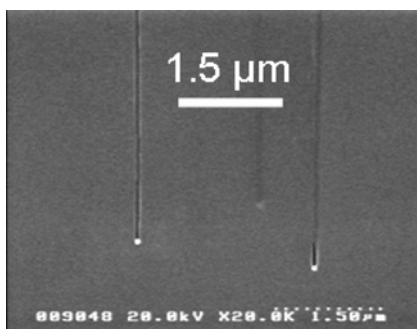


図2. 直線的な細孔

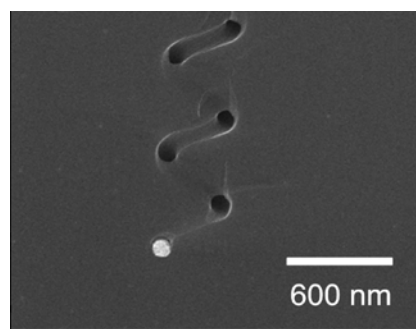


図3. 螺旋の細孔

最近の研究成果

1) H. Fukidome, M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1085 - L1086 (1999). 2) K. Tsujino, M. Matsumura, Y. Nishimoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 100-110 (2006), 3) K. Tsujino, M. Matsumura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, in press, 4) K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.*, **17**, 1045-1047 (2005), 5) K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C193-C195 (2005).

気相／液相(水)変換の電極触媒の ナノオーダーデザインとエネルギー変換

大学院工学研究科・応用化学専攻・物質機能化学講座・応用電気化学領域

桑畑 進 (7372) kuwabata@chem.eng.

橋 泰宏 (7374) y.tachibana@chem.eng.

小谷松大祐 (7374) oyamarts@chem.eng.

水素、酸素から水を温和な反応で作ること、ならびにその逆反応は、物質変換としての意義も大きく、かつ、反応から電気化学エネルギーを取り出すことは、燃料電池としての利用の観点から非常に重要である。それを可能にするには触媒が必要であるが、温和かつ高効率に行うためには触媒のデザインが重要である。それを、ナノレベルで設計する技術の確立と触媒の有効利用が大きな課題となっている。

1. Pt 単原子層アイランドの調製

燃料電池といえば Pt 触媒であるが、Pt の単原子層アイランドはこれまでに合成されたことがない。我々は Fig.1 に示す方法を開発し、金表面に白金の単原子層アイランドを調製することに成功した。最初のステップは、オクタンチオール (OT) とメルカプトプロピオン酸 (MPA) の混合 SAM を形成し、Au 電極にある電位を印加して MPA のみを脱離することである。これによって単原子膜中にナノサイズの孔を調製することができ、OT と MPA の比を変えると孔のサイズを変化させられる。そこへ Cu の単原子層を UPD 反応によって析出させ、それを白金酸が存在する塩酸溶液に浸漬すると、Cu が還元剤として働くことによって Pt の単原子層が形成される。その後 OT を還元脱離することで裸の Pt 単原子層アイランドが析出した Au 電極を調製することができる。Fig.2 は MPA/OT 比が 4 の SAM を使って調製した Pt アイランドである。アイランドの平均直径は 10nm であり、断面図よりわかるようにアイランドの高さは 0.3nm で、Pt 原子の直径とほぼ一致することから Pt の単原子層であることがわかる。

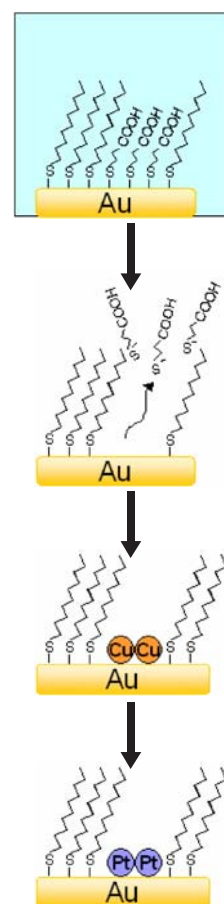


Fig.1 Pt 単原子層アイランドの調製法

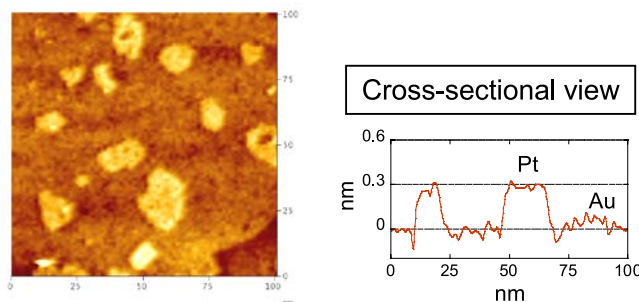


Fig.2 白金単原子層アイランドのSTM画像

2. Pt 単原子層アイランドによる酸素還元反応

Fig. 3(A)に酸素飽和0.1M硫酸水溶液中で測定した裸のAu電極、多結晶Pt電極、Pt単原子層被覆Au電極およびPt単原子層アイランド電極の分極曲線を示す。裸のAu電極はほとんど酸素還元電流が流れず触媒能を示さないのに対し、Pt単原子層アイランド電極は多結晶PtやPt単原子層電極と同様の還元電流が観察され、サイズの増加に伴って還元電流も増大した。そこで、0.55V vs. Ag/AgClにおける、Ptの析出面積当たりの電流密度の対数をアイランドのサイズに対してプロットし、触媒能のサイズ効果を検証したところ、Fig. 3(B)に示すように、5.5nmのアイランドが最大の触媒能を示し、それより小さいと触媒能が急激に低下した。逆に、5.5nmより大きくなっても触媒能は低下し、14 nmのものはPt MLのときと一致した。これは、Ptアイランド全体が微小電極の集合体として働いて電極の面積以上の領域に拡散層が広がり、その効果は電極サイズが小さいほど大きいためである。3次元のPt粒子でも触媒能のサイズ効果は調べられているが、表面に露出した結晶面の変化も影響するので、サイズ効果だけを純粹に観測することは不可能である。一方、Fig. 3(B)ではサイズ効果のみを純粹に観測しているため、微小化によって触媒能が増加するという、今までに報告されたことの無い新しいサイズ効果を発見したといえる。

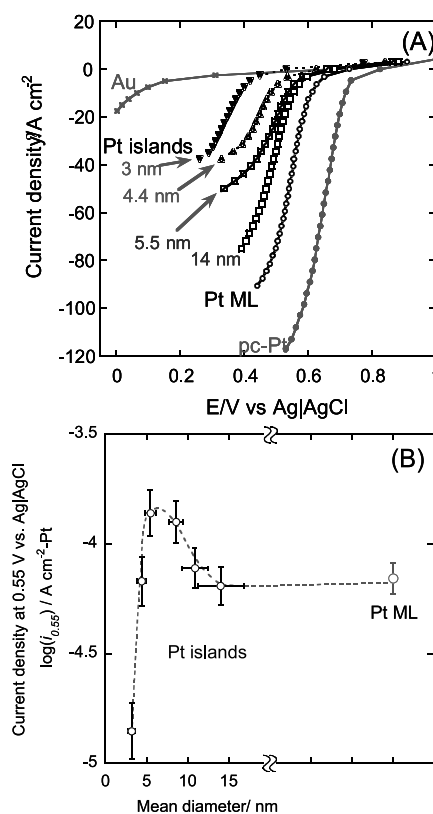


Fig.3 多結晶Pt(pc-Pt)、Pt単原子層被覆Au(Pt-ML)、Pt単原子層アイランド電極および裸のAu電極の、酸素飽和0.1M硫酸水溶液中における分極曲線(A)と、0.55V vs. Ag/AgClにおける電流密度の対数とアイランドサイズの関係

最近の研究成果

- (1) Kongkanand, A.; Kuwabata, S., "Oxygen Reduction at Platinum Monolayer Islands Deposited on Au(111)," *J. Phys. Chem. B*, **109**(49), 23190-23195 (2005).
- (2) Hasobe, T.; Kamat, P. V.; Troiani, V.; Solladie, N.; Ahn, T. K.; Kim, S. K.; Kim, D.; Kongkanand, A.; Kuwabata, S.; Fukuzumi, S., "Enhancement of Light-Energy Conversion Efficiency by Multi-Porphyrin Arrays of Porphyrin-Peptide Oligomers with Fullerene Clusters," *J. Phys. Chem. B*, **109**(1), 19-23 (2005).
- (3) Kongkanand, A.; Kuwabata, S., "Preparation of Pt Monolayer Islands Using Self-assembled Monolayer Technique," *Electrochemistry*, **72**(6), 412-414 (2004).
- (4) Munakata, H.; Oyamatsu, D.; Kuwabata, S., "Effects of ω -Functional Groups on pH-Dependent Reductive Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers," *Langmuir*, **20**(23), 10123-10128 (2004).

水溶液中における高分子複合体の形成と水溶液物性

大学院理学研究科・高分子科学専攻

佐藤 尚弘 (5461) tsato@chem.sci.

水は、強い極性と水素結合能を有し、有機物とは非常に異なった溶媒として知られている。この水の持つ特性により、水溶性高分子の水溶液系は種々の特異的な性質を示す。高分子水溶液およびヒドロゲルは、水の精製や回収、水からの物質の回収、保水などに利用され、また最近では、環境負荷の軽減の目的で、高分子合成の溶媒としての水の利用が注目されている。これらの応用の基礎として、高分子水溶液系の呈する特異的な会合挙動や相挙動の基礎的な理解を目的としている。

1. 低分子アミンとの複合体形成によるポリアクリル酸の分子形態変化

屈曲性高分子の溶液中での分子形態は、一般に側鎖の化学構造に依存する。高分子の側鎖が何らかの低分子と強く相互作用する原子団を有する場合には、低分子を溶液に添加することにより、側鎖の化学構造を超分子的に変化させることができ、それに伴って高分子主鎖の形態も変化させることができると予想される。実際、側鎖にカルボキシル基を有するポリアクリル酸が、低分子アミン、イソプロピルアミン (A1) と (R)-1-フェニルエチルアミン (A2)、と複合体を形成すると、水溶液中イオン強度無限大において、図3に示すように固有粘度 $[\eta]_{\infty}$ 、すなわち高分子鎖のサイズは非常に増大することを見出した。この形態変化は、主としてポリアクリル酸主鎖の複合体形成にともなう剛直化に起因することが判明した。

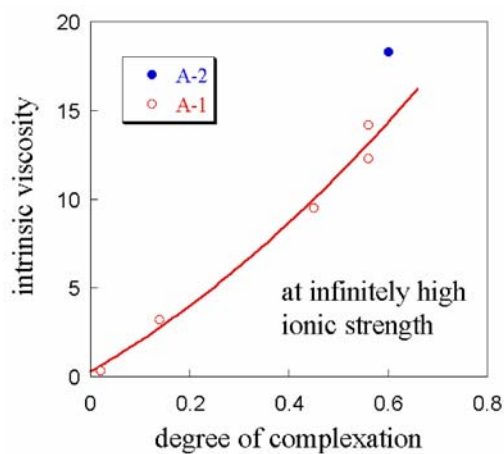


図1 ポリアクリル酸の固有粘度の低分子アミンとの複合体形成分率依存性

2. 両親媒性高分子電解質の会合挙動

疎水基で修飾した高分子電解質（両親媒性高分子電解質）は水溶液中において、電解質間の電荷反発と疎水基間の疎水性相互作用とのバランスにより、また疎水基会合が分子内で起こるか分子間で起こるかにより、様々な分子形態をとる。その結果形成される会合体の形態と大きさは、種々の溶液物性に決定的な影響を与える。近年この両親媒性高分子電解質の溶液について盛んに研究が行なわれているが、高分子が複雑な集合体構造をとるために、その水溶液中での分子形態について、まだ系統的な理解が得られているとは言いがたい状況にある。

本研究では、最近開発された静的光散乱と動的光散乱を組み合わせた新しい手法を利用して、種々の疎水性モノマーと電解質モノマーから合成したランダム共重合体の塩水溶液中での分子形態について調べた。その結果、両親媒性高分子電解質の主要成分は、水溶液中で数分子からなる会合体として存在し、その会合体は1～数個の疎水性コアを持ち単核あるいは複核のミセルを形成していることが判明した。すなわちこの会合体は、高分子鎖の会合数 m 、疎水性コアの数 n_c 、およびサイズ（流体力学的半径）によって特徴づけられるが、これらの特性値は、共重合体の重合度、ならびに疎水基の種類と含量に敏感に依存することを実証した。図2には、実験で得られた特性値から想像される、ランダム共重合体が形成する会合体

の構造を模式的に示す。図中、線分とループは高分子主鎖を、また小さい丸印は疎水性コアを表しており、多様な構造体が形成されている可能性が示唆される。会合体の特性値が、共重合体の重合度、疎水基の種類・含量にどのように依存するかの体系的な理解を、現在めざしている。

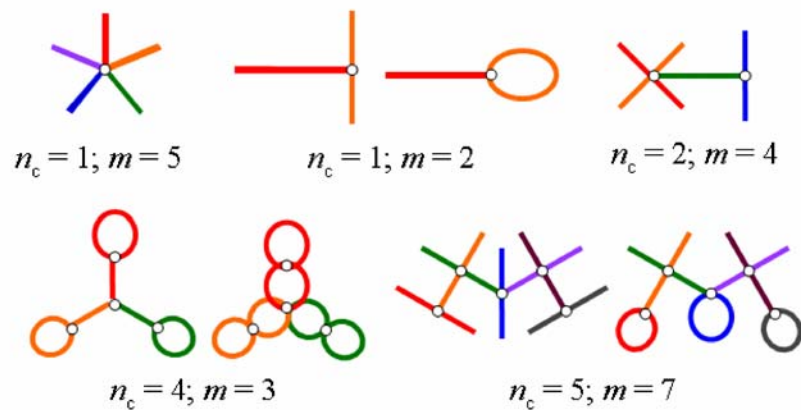


図2 両親媒性高分子電解質が水溶液中で形成する会合体の模式図

また最近、植物病原菌が細胞外に産生する2重らせん多糖であるザンサンを熱変性後に再生させた際に、もとの2重らせん構造に完全には戻らずに形成される2重らせん会合体の構造研究にも着手している。この研究は、この多糖水溶液から形成されるゲルの物性制御の基礎となると考えられる。

最近の研究成果

- (1) Y. Kimura, T. Sato: "Remarkable Expansion of the Poly(acrylic acid) Chain by Acid-Base Complexation with Low Molecular Weight Amines," *Polym. J.*, **38**(2), 190-196 (2006).
- (2) A. Hashidzume, A. Kawaguchi, A. Tagawa, K. Hyoda, T. Sato: "Synthesis and Structural Analysis of Self-Associating Amphiphilic Statistical Copolymers in Aqueous Media", *Macromolecules*, Web release on Jan. 14 (2006).
- (3) Y. Matsuda, Y. Miyazaki, S. Sugihara, S. Aoshima, K. Saito, T. Sato: "Phase Separation Behavior of Aqueous Solutions of a Thermoresponsive Polymer", *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, **43**, 2937-2949 (2005).
- (4) T. Sato: "Scattering Theory for Threadlike Micellar Solutions", *Langmuir*, **20**(4), 1095-1099 (2004).

金属錯体ユニットの組織化と構造制御

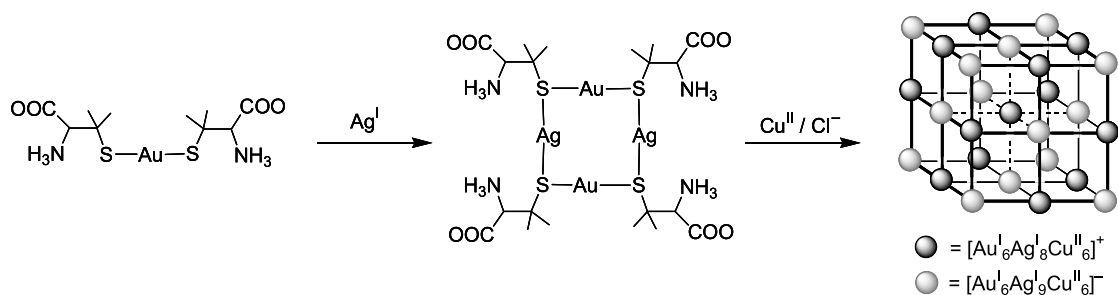
大学院理学研究科・化学専攻・無機化学講座

今野 巧 (5765) konno@ch.wani.

水を溶媒として用いる金属錯体ユニットの段階的な組織化と構造の高次化に関する研究は、単純な化学物質の誕生から生命体に至るまでの化学進化の過程との関連からも興味深く、また、高次構造中への水分子の取り込みに関する基礎研究、ならびに水素結合による高次構造の制御に関する基礎研究としても重要である。

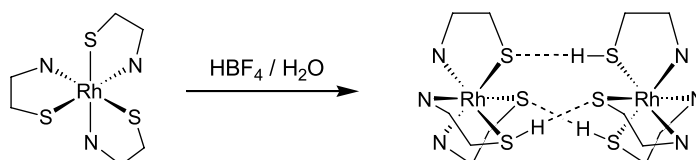
1. 金属錯体ユニットの段階的集積化

これまで、配位チオラト基 (RS^-) の高い求核性を利用して、水溶液中における金属錯体ユニットの集積化とそれに伴う異種金属多核錯体の構築に関する研究を行ってきた。現在、配位チオラト基のほかに非配位カルボキシル基や非配位アミノ基をもつ各種単核の合成、およびこれら単核錯体と各種金属イオンとの水中における段階的な反応を検討しており、多彩な金属イオンの多核構造中への取り込みや高次構造をもつ異種金属化合物の段階的かつ合理的構築が期待される。



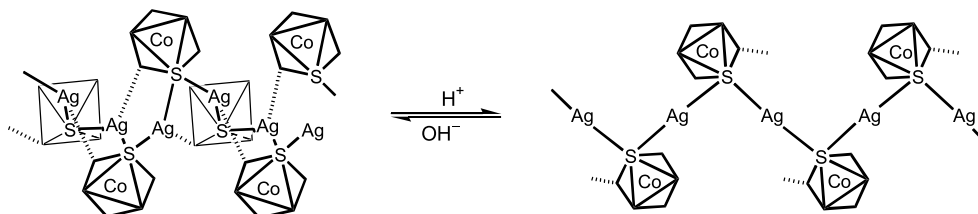
2. 金属錯体ユニットの集積化による水素結合の発現

これまで、水素結合が金属錯体ユニットの集積化と構造の安定化に対して重要な役目を果たしていることを認めている。一般には、 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 型や $\text{OH}\cdots\text{O}$ 型の水素結合が見られるが、配位チオラト基をもつ金属錯体では、 $\text{NH}\cdots\text{S}$ 型や極めて珍しい $\text{SH}\cdots\text{S}$ 型の水素結合が形成されることを見出している。今後、錯体ユニットの集積化に関する研究を通して、特異な水素結合様式や水素結合ネットワークの発現が期待される。



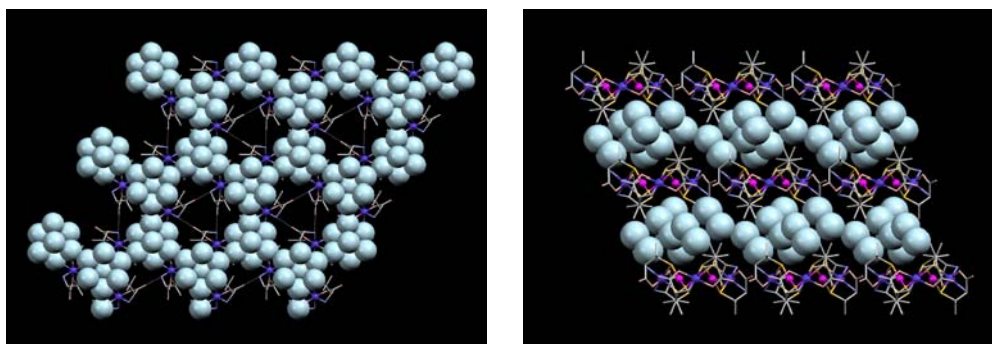
3. 水素結合による構造制御

水素結合により安定化されている多核金属錯体に対して水素結合の切断を施すと、異なる幾何配置やキラル配置をもつ金属錯体への変換が期待される。また、単核ユニットが集積した金属化合物においては、異なる高次構造への変換も期待される。現在、カルボキシル基をもつ金属化合物に対して、水素結合の形成-切断に伴うキラル構造および次元構造の相互変換について検討を行っている。



4. 多核構造中への水分子の取り込み

水溶液中において錯形成を行うと、多くの場合、水分子が結晶水として取り込まれる。従って、錯体ユニットの集積化を水溶液中で行うと、単なる水分子の取り込みのみならず、1次元あるいは2次元構造をもつ特異な水分子クラスターの構築も期待できる。このような水分子クラスターの構築は、水クラスターそのものの構造特性の解明のみならず、小分子包接の可能性の観点からも興味深い。現在、水溶液中における錯体ユニットの集積化、さらにはサイズの大きい多核錯体や錯体クラスターの集積化にともなう水分子の金属化合物中への集積化について模索している。



最近の研究成果

- (1) T. Konno: "Aggregation of Octahedral Thiolato Complexes by Forming Sulfur-Bridged Structures with Transition Metal Ions", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 627-649 (2004) (Accounts).
- (2) A. Toyota, T. Yamaguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto, and T. Konno: "A Rock-Salt Like Lattice Structure Consisting of Monocationic and Monoanionic $\text{Au}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ Supramolecular Cages of D-Penicillamine", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1088-1092 (2005).
- (3) Y. Chikamoto, T. Kawamoto, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno: "Two Stereoisomers of an S-Bridged $\text{Rh}^{\text{III}}_2\text{Pt}^{\text{II}}_2$ Tetranuclear Complex $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2\{\text{Rh}(\text{aet})_3\}_2]^{4+}$ That Lead to a Discrete and a 1D $\text{Rh}^{\text{III}}_2\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{Ag}^{\text{I}}$ Structures by Reacting with Ag^{I} (aet = 2-Aminoethanethiolate)", *Inorg. Chem.*, **44**, 1601-1610 (2005).

気体包接化合物の構造・機能の解明と 環境・エネルギー資源対策への活用

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

大垣 一成 (6290) ohgaki@cheng.es

佐藤 博 (6291) hsato@cheng.es

水分子間の水素結合が構成する単位籠の安定性と、ゲスト分子による籠の占有がもたらす結晶構造の安定化に対する研究は、水そのものの構造解明として捉えても興味深く、また気体包接化合物を利用した環境・エネルギー資源対策（天然ガス採掘・輸送技術や水素分離・貯蔵技術開発など）のための基礎研究としても極めて重要である。

1. 気体包接化合物の熱力学物性とその利用

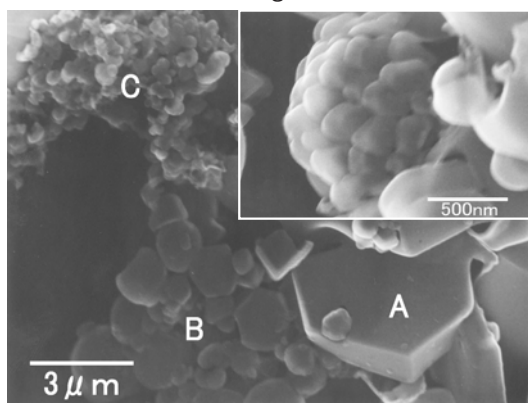
1.1 気体包接化合物の安定性とゲスト分子の籠占有性

これまで、気体包接化合物を含む混合系の平衡物性を検討し、温度・圧力・混合組成が支配する構造相転移、ゲスト分子による籠の競争・圧迫・棲み分け占有など興味深い現象を明らかにしてきた。さらに空白籠が存在することによる安定化なども明らかにしていく必要がある。

1.2 自己保存性を利用した天然ガス輸送システムの開発

天然ガス包接化合物の自己保存性（熱力学的不安定状態における見かけ上安定な状態を保持する性質）を引き起こす原因・機構の解明は急務な課題である。またこの性質を利用することにより、従来の液化天然ガス輸送に替わる新しい輸送システム実現を目指す。操作温度・圧力とも穏和な条件であり、輸送コストの低減のみならず、これまで輸入対象とならなかった中小ガス田からの輸送システムとしても注目に値する。

Plasma Replica SEM Photograph of CH₄ Hydrate
Dissociating at 268 K



1.3 水素の高圧力場分離と貯蔵・輸送システムの開発

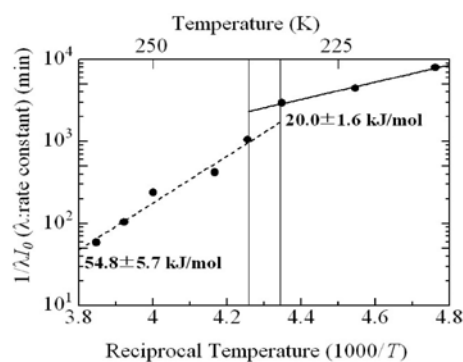
水素の製造・貯蔵・輸送に関する技術開発は、これからの水素エネルギー社会にむけて重要な研究課題である。一般的には水素分子はそのサイズが小さ過ぎるため籠を占有しにくいと考えられており、事実二酸化炭素と水素混合気体を水と接触させると二酸化炭素包接化合物は生成するが、水素は高圧流体として気体側に濃縮される。ついで高濃度水素と水の混合系にある種の補助剤を微量添加すると

ハイブリッドな水素包接化合物が穏和な条件下で生成することが判明した。新たな水素貯蔵システム実現化を目指す。

2. 超微小空間の調製と反応場・分離場としての利用

2.1 水素結合籠によるラジカル種の包接機能について

籠に包接されたゲスト分子に放射線を照射すると、水素原子をはじめさまざまなラジカル種が生成するが、かなり高温まで長時間にわたって安定に生存することが判ってきた。特に本来のゲスト分子からなる包接化合物の熱力学的安定限界までは（籠が安定に存在できる範囲では）、ある種のラジカルは籠に保護され安定に存在するものと考えられる。籠に包接されたラジカルのエネルギー状態のさらに詳細な検討が必要である。またラジカルの崩壊過程に関する解明は、自己保存性の究明にとって重要な情報となるものと考えている。



Activation Energy of Methyl Radical Decay in the Methane Hydrate Crystal

2.2 表面エネルギーとミセル・微小気泡・液滴の安定性について

水中での微小気泡・液胞あるいは気体中での微小液胞の安定性は表面エネルギーと密接な関係があることは確かであるが、安定限界に関する有効な議論はなされていない。気体中の微小液胞や水中での微小気泡の調製法を検討し、それぞれの微小空間内および表面でおこる状態変化を利用した化学的な意味での微小反応場創成を考える。

最近の研究成果

- (1) K. Takeya, K. Nango, T. Sugahara, K. Ohgaki and A. Tani: "Activation Energy of Methyl Radical Decay in Methane Hydrate", *J. Phys. Chem. B*, **109**(44), 21086-21088 (2005).
- (2) T. Makino, T. Sugahara, K. Ohgaki: "Stability Boundaries of Tetrahydrofuran + Water System", *J. Chem. Eng. Data*, **50**(6), 2058-2060 (2005).
- (3) T. Makino, M. Tongu, T. Sugahara and K. Ohgaki: "Hydrate Structural Transition Depending on the Composition of Methane + Cyclopropane Mixed Gas Hydrate", *Fluid Phase Equilibria*, **233**(2), 129-133 (2005).
- (4) T. Sugahara, S. Murayama, S. Hashimoto and K. Ohgaki: "Phase Equilibria for H₂ + CO₂ + H₂O System Containing Gas Hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, **233**(2), 190-193 (2005).

水を用いる物質変換反応における効率的触媒系の開発

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

金田 清臣 (6260) kaneda@cheng.es.

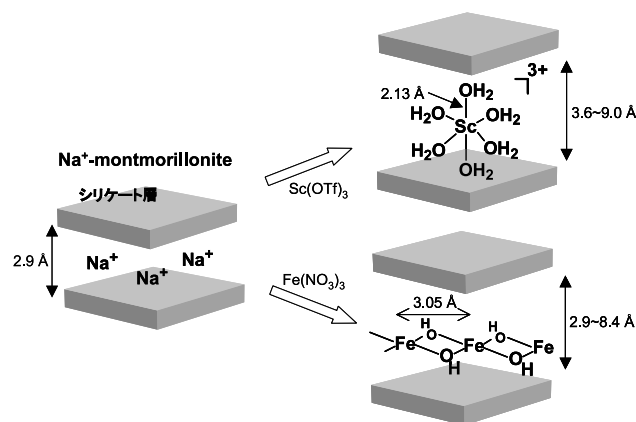
海老谷幸喜 (6262) ebitani@cheng.es.

水垣 共雄 (6263) mizugaki@cheng.es.

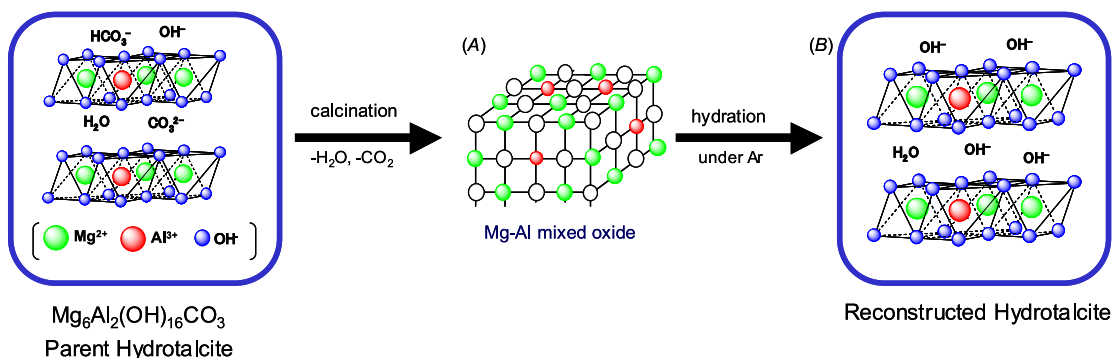
水を反応媒体に用いると特殊反応場の形成により、有機溶媒中とは異なる反応性や選択性が発現する可能性があるため、水を溶媒とする反応が近年注目されている。一般に、水は触媒に強く配位吸着し不活性化するため、水中で機能できる触媒の開発は触媒科学の重要な課題となっている。また、新資源開拓の観点から、水を反応試剤に用いる物質変換法も極めて重要である。

1. 固体酸塩基触媒

層状粘土鉱物モンモリロナイトの層間に固定化したスカンジウムや銅カチオン種は、水中で種々の炭素-炭素結合形成反応に有効な不均一系触媒として機能することを見出している。

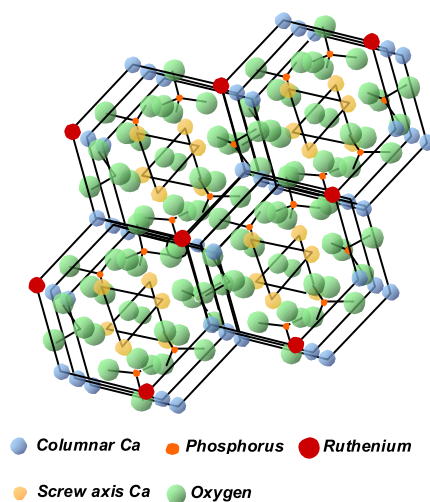
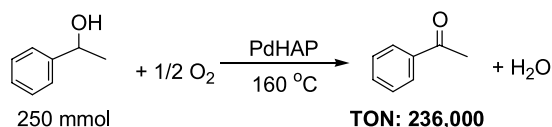


また、ハイドロタルサイトの層状構造を復元させ、炭酸アニオンを水酸化物アニオンに置換した再構築 HT は、水存在下でアルドール反応、Knoevenagel 反応、および Michael 反応に高い触媒活性を示した。再構築 HT 表面では、狭い強度分布をもつ新たな塩基点が発現している。



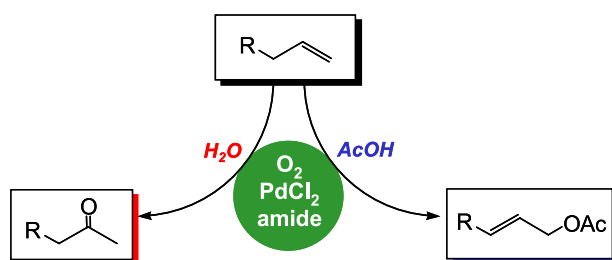
2. 固定化金属触媒

生体硬組織の主成分であるヒドロキシアパタイトの表面で創製した Pd ナノ粒子は、水中で、O₂ を酸化剤とするアルコールの選択的酸化反応、H₂ を用いたハロゲン化炭化水素の脱ハロゲン化反応に極めて有効な固体触媒となる。



3. 均一系 Pd 触媒

オレフィンへの水の付加によりメチルケトンを得る Wacker 酸化反応では、反応中に生成した Pd⁰ 種を Pd²⁺ へ効率的に再酸化し、触媒サイクルを形成させるために大量の塩化銅と塩酸が使用されている。Pd⁰ の凝集を防ぎ、分子状酸素のみで Pd²⁺ へと再酸化できるシンプルでクリーンな Wacker 触媒系を見出している。



今後も、水の競争配位に打ち勝って、反応物を選択的に活性化する特異な触媒活性点と触媒反応場の設計に取り組む。また、水和反応と組み合わせた one-pot 合成反応への展開も目指す。

最近の研究成果

- (1) K. Kaneda, et. al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (account), in press.
- (2) K. Kaneda, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10486-10487(2003); *Chem.Eur.J.*, **11**, 288-297 (2005); *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9674-9675 (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3423-3426 (2005); *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1425-1428 (2006).; *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- (3) K. Kaneda, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11460-11461(2003); *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657-10666 (2004); *Green Chem.*, **6**, 507-509 (2004); *New J. Chem.*, **29**, 1174-1181 (2005); *Chem. Commun.*, 3331-3333 (2005); *New J. Chem.*, **30**, 44-52 (2006).
- (4) K. Kaneda, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 481-485 (2006).

有機合成反応における反応剤または反応場としての水の活用

大学院工学研究科・応用化学専攻・分子創成化学コース・
分子設計化学領域

茶谷 直人 (7397) chatani@chem.eng.

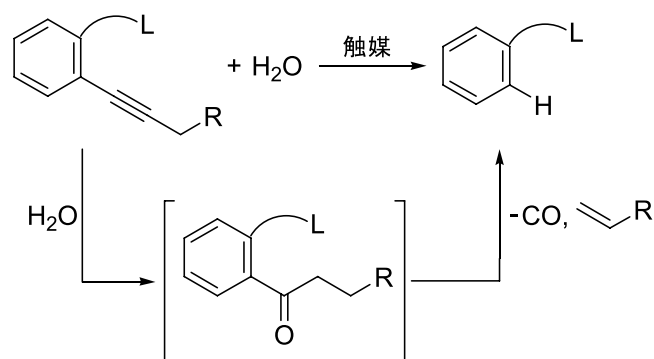
福本 能也 (7398) fukumoto@chem.eng.

水は地球上に大量に存在する安全で安価な物質であるが、これまでの有機合成反応は、できる限り水を含まない系、つまり禁水系で行われてきた。しかし近年、環境に負荷を与えない有機合成化学として、水を用いることに注目が集まっている。有機合成反応における水の活用法としては、(1) 反応剤としての活用、ならびに (2) 溶媒 (反応場) としての活用が挙げられる。水素源としての水は水素 (H_2) より明らかに簡便に扱うことができ、また従来の石油由来の有機溶媒と比較して水は、安全、生成物の単離が容易、リサイクルが可能、等の利点があり、水を有機合成反応に用いることは持続可能な社会の実現のために欠かすことのできない研究課題の1つである。本研究では特に、水を反応剤または反応場として用いる新しい型の均一系遷移金属触媒反応の開発を目的とする。

1. 反応剤としての水の活用

1.1 水和反応を鍵とする新しい炭素-炭素開裂反応の開発

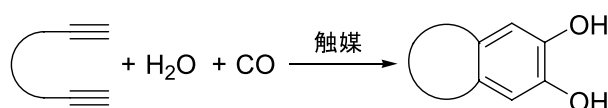
炭素-炭素結合を切断することは、その結合エネルギーが高いため困難な過程とされている。そこで本研究ではその炭素-炭素結合の切断を新しい手法により、温和な反応条件下で可能にするをを目指す。具体的には遷移金属錯体触媒存在下、芳香族 sp^2 炭素-アルキン sp 炭素結合の切断を、水を反応剤として用いて行う。すなわち、反応系中に水を添加することによりアルキンへの水和反応が進行



し、ケトンが生成する。続いて脱カルボニル化と脱オレフィン化が起こる。これら2つの反応が遷移金属触媒を用いて one-pot で進行することにより、目的の炭素-炭素結合切断が達成されると想定している。後者の反応については反応点の近傍に適切な官能基 (図中の L) を置くことにより進行することをすでに見出しており、本研究目的の実現は十分可能であると考えている。

1.2 一酸化炭素連続導入反応の開発

一酸化炭素は工業的に重要な基幹原料の一つである。一酸化炭素が基質分子に取り込まれる反応は数多く知られているが、そのほとんどは一酸化炭素が1分子取り込まれる反応である。それに対し本研究では一酸化炭素が2分子連続して取り込まれる反応について検討する。例えば下式に示すように、基質としてジインを用いれば2環性カテコール誘導体が得られる。この反応では水が水素源として必須であり、水素 (H₂) では全く反応しない。本反応生成物を基本骨格に持つ化合物は天然物や医薬、電子材料など数多くあり、本反応はそれらを合成する新たな手法となることが期待される。さらに本反応は生成物が有用だけでなく、一酸化炭素が連続して取り込まれる機構についても興味深く、反応機構に関する知見が得られれば新たな触媒反応群が構築できるものと考えている。



2. 溶媒としての水の活用

これまで有機合成反応は様々な有機溶媒中で行われてきた。その選択は非常に重要で、極性等、溶媒の物理的性質により反応性が大きく変わることが多々ある。水は有機溶媒に比べて極性が高く、さらに強い水素結合を持つなど有機溶媒にはない性質を持ち合わせている。そのため水溶媒を用いたときのみ進行する反応があることが期待され、本研究ではそのような反応の開発を目指す。

最近の研究成果

- (1) M. Oshita, K. Yamashita, M. Tobisu, and N. Chatani: "Catalytic [4+1]-Cycloaddition of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Isocyanides", *J. Am. Chem. Soc.* **127**(2), 761-766 (2005).
- (2) T. Uemura and N. Chatani: "Copper Salt Catalyzed Addition of Arylboronic Acids to Azodicarboxylates", *J. Org. Chem.*, **70**(21), 8631-8634 (2005).
- (3) Y. Harada, Y. Fukumoto, and N. Chatani: "Palladium-Catalyzed Carbonylation of Yne Esters Leading to γ -Alkylidene α,β -Unsaturated γ -Lactones", *Org. Lett.*, **7**(20), 4385-4387 (2005).
- (4) S. Yoshioka, M. Oshita, M. Tobisu, and N. Chatani, "GaCl₃-Catalyzed Insertion of Isocyanides into a C-O Bond in Cyclic Ketals and Acetals", *Org. Lett.*, **7**(17), 3697-3699 (2005)

水溶液中の核酸塩基および DNA の電子移動酸化特性と DNA 損傷機構

大学院工学研究科・生命先端工学専攻・物質生命工学コース

大久保 敬 (7369) ookubo@chem.eng.

福住 俊一 (7368) fukuzumi@chem.eng.

DNA は遺伝情報をつかさどる生体の重要な構成成分である。DNA 内に存在する 4 つの核酸塩基の内、グアニンが最も酸化されやすいということはよく知られているが、一電子酸化電位などの電子移動反応の本質的な事柄についてはまだよくわかっていない。また、これら 4 種類の核酸塩基が水素結合を介して π スタックした DNA 反応場は、特異な分子認識場としての興味、分子ワイヤーとしての可能性だけでなく、DNA 酸化損傷機構解明を目指した医学的応用面からも注目されている。特に DNA 反応場における電子移動特性を水溶液中と DNA 溶液中とで比較検討してその相違を完全に定量的に明らかにした例はない。そこで我々は、水中および DNA 反応場における電子移動特性について明らかにするとともに、DNA の酸化的損傷機構について研究を推進している。

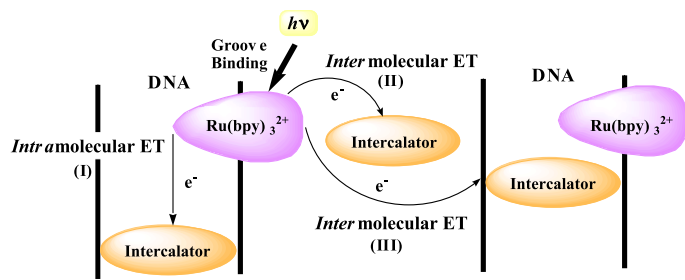
1. 水中における核酸塩基の電子移動酸化特性

核酸塩基を含む、緩衝溶液中でトリスビピリジン鉄三価錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+}]$ により電子移動酸化するとグアニンだけが効率よく酸化され、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ の生成が観測された。この反応はグアニンの二電子酸化で進行しており、反応速度の pH 依存性を測定することにより、グアニンはラジカルカチオン生成後、脱プロトン化が起こっていることがわかった。次に光増感剤との光電子移動反応を行ったところ、全ての核酸塩基で効率よく反応が進行し、反応速度定数 (k_{et}) を決定した。この k_{et} と光増感剤の励起一重項の還元電位との間には電子移動に特有の相関関係が得られ、この関係から核酸塩基の一電子酸化電位を決定した (グアニン: 1.07 V, アデニン: 1.18 V, チミン: 1.21 V, シトシン: 1.26 V)。決定された酸化電位はグアニンが最も低かったが、核酸塩基間で従来考えられていたほど大きな差はなく、核酸塩基の反応性にはラジカルカチオン生成後の脱プロトン化の過程が大きく影響を及ぼしていることがわかった。

2. DNA 間・DNA 内における電子移動特性の比較

DNA 反応場で一連の還元電位を有する補酵素類縁体 (NAD^+ 類縁体) と臭化エチジウムやルテニウム錯体間の光誘起電子移動反応の電子移動特性について検討した。まず、DNA に挿入された状態および水中における一電子酸化還元電位を決定した。その結果、挿入した NAD^+ 類縁体の一電子還元電位が DNA 中への挿入率に対応して正側へシフトし、より還元されやすくなることがわかった。 NAD^+ 類縁体を電子受容体とし、臭化エチジウムおよびルテニウム錯体を電子供与体とした光誘起電子移動の反応速度を決定して解析した結果、DNA 内の電子移動過程 (I)、DNA 鎖内分子から DNA

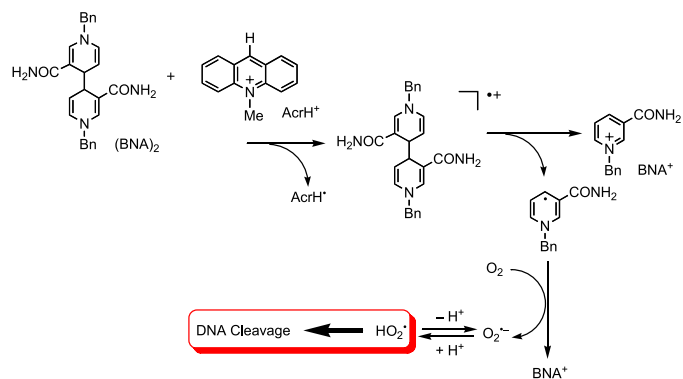
鎖外分子への電子移動過程(Ⅱ)、DNA鎖間の電子移動過程(Ⅲ)の速度定数をそれぞれ分離して決定することができた(スキーム1)。この電子移動速度定数のドライビングフォース依存性からそれぞれの電子移動過程の再配列エネルギーを決定した。



スキーム1

3. 光誘起または熱的電子移動反応によるスーパーオキシドアニオンの生成とDNA切断

呼吸鎖における電子源である補酵素ジヒドロニコチンアミドアデニンヌクレオチド(NADH)の二量体モデル、1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド二量体[(BNA)₂]を電子供与体として用いると、NAD⁺の類縁体である10-メチルアクリジニウムイオン(AcrH⁺)が電子移動触媒として機能し、熱的な電子移動反応により酸素が一電子還元されてO₂⁻が生成することを



スキーム2

を見出した(スキーム2)。生成したO₂⁻によるDNA切断についてアガロースゲル電気泳動法を用いて検討した結果、O₂⁻がプロトン化したHO₂として存在する酸性領域では高い切断活性を示すことがわかった。

最近の研究成果

- (1) S. Fukuzumi, H. Miyao, K. Ohkubo, T. Suenobu: "Electron-Transfer Oxidation Properties of DNA Bases and DNA Oligomers", *J. Phys. Chem. A* **109**, 3285-3294 (2005).
- (2) S. Fukuzumi, M. Tanaka, M. Nishimine, K. Ohkubo: "Effects of DNA on Driving Force Dependence of Photoinduced Electron Transfer from the Excited State of Tris(2,2-bipyridine)ruthenium(II) to Intercalators in DNA. Distinction between Intra- and Inter-DNA Pathways", *J. Photochem. Photobiol. A* **175**, 79-88. (2005),
- (3) S. Fukuzumi, M. Nishimine, K. Ohkubo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen: "Driving Force Dependence of Photoinduced Electron Transfer Dynamics of Intercalated Molecules in DNA" *J. Phys. Chem. B* **107**, 12511-12518 (2003).
- (4) S. Fukuzumi, K. Yukimoto, K. Ohkubo: "DNA Cleavage Induced by Thermal Electron Transfer from a Dimeric NADH Analog to Acridinium Ions in the Presence of Oxygen" *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12794-12795 (2005).

水中で機能する選択的物質変換用光触媒 および発光型分子デバイスの開発

太陽エネルギー化学研究センター

平井 隆之 (6270) hirai@cheng.es.

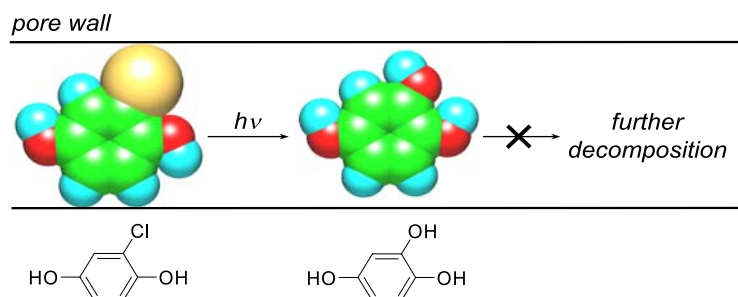
白石 康浩 (6271) shiraish@cheng.es.

水中で機能する「選択的物質変換のための光触媒」および「デバイス様機能を示す新規発光型分子」の開発を行う。

1. 水中で機能する選択的物質変換用光触媒

光触媒に関する研究はこれまで、二酸化チタンなどの半導体光触媒を用いて、水中の有害な有機化合物を分解することを目的としたものがほとんどである。光触媒は、光吸収により水分子あるいは表面水酸基より活性の高いヒドロキシル ($\cdot\text{OH}$) ラジカルを生成し、これが有機分子にアタックすることにより反応が進行する。ところが、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルによる酸化は選択性が低く、有機分子を完全酸化 (CO_2 生成) してしまう。それゆえ、水中で選択的に物質変換を行うことはこれまで極めて困難であった。本研究では、「水」を鍵として進行する選択的な光触媒反応系の開発を目的としている。

これまでの我々の研究では、チタノシリケート (TS) により各種の化合物の水中での光触媒反応 ($\lambda > 280 \text{ nm}$) を行った結果、分子サイズ (幅) が TS の細孔径とほぼ等しい化合物が選択的に反応し変換されるのに対して、より小さい分子や大きい分子はほとんど反応しない「サイズ選択型光触媒反応」が進行することを見出した¹⁾。このような TS のサイズ選択型の分解機能は、細孔径とほぼ等しい分子径を持つ基質を少し小さな分子に変換する反応に利用でき、その一例として、有害なハロゲン化合物から対応するフェノール類を直接合成する極めて特異な反応を実現できた。また、メソポーラ

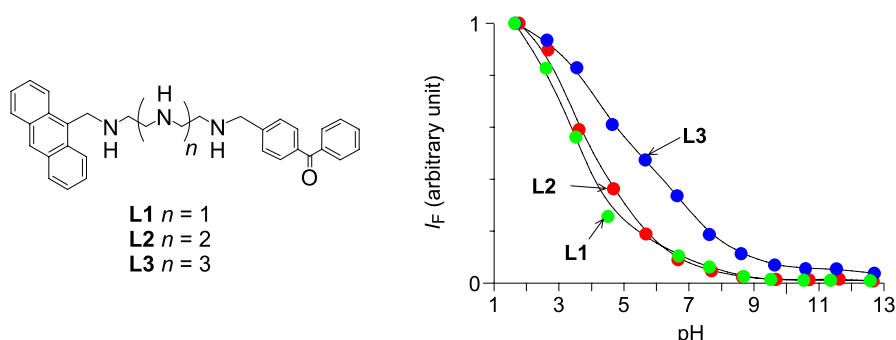


ス TiO_2 ($m \text{ TiO}_2$) を光触媒として水中の各種の有機化合物を反応させたところ、触媒に吸着しやすい基質に対して高い活性を示す「吸着性依存型光触媒反応」が進行することを見出した²⁾。この機能は、ナノサイズの細孔構造を持ち、かつアナターゼ相を含む TiO_2 のみで発現する。比表面積の大きな $m \text{ TiO}_2$ の場合、光触媒反応が起こるアナターゼ相のほとんどはメソ孔内に存在するため、光照射により生成する $\cdot\text{OH}$ はメソ孔内に多く存在する。吸着しやすい基質はメソ孔内に多く吸着されるため、メ

ソ孔内で多く発生する $\cdot\text{OH}$ を捉えやすく、反応が進行しやすい。これに対して、吸着しにくい基質はメソ孔内に進入しにくく、 $\cdot\text{OH}$ を捉えにくいいため反応は進行しにくい。このような $m\text{TiO}$ の光触媒特性を利用することにより、吸着しやすい基質から吸着しにくい基質を選択的に合成することができ、ベンゼンの水酸化によるフェノール合成反応を極めて高い選択性(>80%)で実現できることを明らかにした。上述のように、水を鍵として進行する選択的な物質変換法を開発し、光触媒反応に対する水の可能性を明らかにしていきたい。

2. 水中で機能する発光型分子デバイスの開発

分子は設計次第で様々な機能を示すようになる。最近では、特に外部環境を認識することにより自身の発光挙動の変化により応答する発光型分子デバイスの開発が盛んに行われている。分子は様々な種類の発光を示すが、いずれの発光も極性の低い溶媒中で観測されやすく、極性の高い溶媒、特に水中で発光を制御することは極めて困難である。本研究では、水中で機能する発光型分子デバイスの設計・開発を行う。これまでの検討では、水溶液のpHに反応して発光強度を変化させるpHセンサー(下図)³⁾や、水中のプロトンおよび金属イオンを入力因子として論理ゲート様発光挙動を示す発光型分子論理ゲート⁴⁾などを開発している。このように水中で機能する新規分子デバイスの設計開発を通して、水中における分子の発光挙動に関する新たな知見を蓄積していく。



最近の研究成果

- (1) Y. Shiraishi, N. Saito and T. Hirai: "Titanosilicate Molecular Sieve for Size-Screening Photocatalytic Conversion", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8304-8306 (2005).
- (2) Y. Shiraishi, N. Saito and T. Hirai: "Adsorption-Driven Photocatalytic Activity of Mesoporous Titanium Dioxide", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12820-12822 (2005).
- (3) G. Nishimura, Y. Shiraishi and T. Hirai: "A Fluorescent Chemosensor for Wide-Range pH Detection", *Chem. Commun.* 5313-5315 (2005).
- (4) Y. Shiraishi, Y. Tokitoh and T. Hirai: "A Fluorescent Molecular Logic Gate with Multiply-Configurable Dual Outputs", *Chem. Commun.* 5316-5318 (2005).