

人工分子で光合成を組み立てる

永田 央¹⁾

Building Photosynthesis from Artificial Molecules

Toshi NAGATA¹⁾

Abstract

Herein described are attempts in the author's laboratory to mimic crucial processes in photosynthesis by synthetic molecules. General introduction on photosynthesis is given first, and three representative works are reported: (1) synthesis and photoreactions of single-molecular quinone pools, (2) photooxidation of alcohols by TEMPO/porphyrin/quinone system, and (3) photoreduction of haloalkanes by porphyrin/cobalt hybrid system.

1. はじめに

再生可能エネルギー利用は、資源に乏しい我が国が戦略的に推進すべき基幹技術である。日本の主要な一次エネルギーは石油・天然ガスといった化石燃料である。近年は、石油の可採年数の見通しが40年前後で安定しており¹⁾、化石燃料枯渇の危機はあまり意識されていないが、原理的に化石燃料が有限の資源であることは忘れてはならない。また、化石燃料由来の二酸化炭素による地球温暖化は国際的に解決すべき課題となっており、排出量の削減を目指してエネルギー源の多様化を推進する必要がある²⁾。

日本で現在重点的に実用化が進められている再生可能エネルギーは、太陽光・風力・地熱を用いた発電である³⁾。電気エネルギーは非常に使い勝手のよいエネルギー形態であるが、貯蔵・運搬に不向きであり、必ずしも万能ではない。化石燃料由来の炭化水素は、この点で極めて優秀である。重量あたりのエネルギー密度が高いにも関わらず、通常条件下では極めて安定であるため、低コストの設備で長期間にわたって保存でき、簡便に運搬することができる。この点から、再生可能エネルギーの利用形態として、電気エネルギーだけではなく、燃料になる化学物質を生産することは、検討する価値がある。

植物の光合成は、太陽光エネルギーを使って水と二酸化炭素から燃料化学物質を大規模に生産している。光合成のエネルギー効率は1~5%で、決して高いものではないが、それでも地球上のすべての生命を維持できる量の有機化合物を生産することができる。太陽エネルギーが

いかに潤沢に地球上に降り注いでいるかの証左である。光合成はまた、二酸化炭素を化学的に固定するプロセスとして、実用レベルに到達している唯一の系である。光合成に相当する光化学変換を効率よく行う技術を手に入れば、石油資源の問題と二酸化炭素削減の問題を一度に解決することができる。これは、人類が緊急に取り組むべき研究課題であると言える。

本稿では、人工光合成を実現するための戦略について簡単に述べたあと、筆者の研究室でこれまで進めてきた取り組みについて紹介する。

2. 人工光合成の原理

光合成を実現するには、以下の4つの過程が不可欠である。

- (1) 光電荷分離
- (2) 酸化反応
- (3) 還元反応
- (4) 電子伝達

光電荷分離とは、光を吸収して励起状態になった物質が、近くの物質と電子の受け渡しをすることによって、

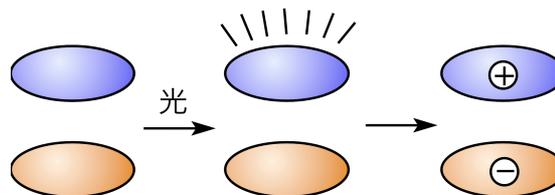


Fig.1 Schematic representation of photoinduced charge separation.

1) 応用化学科

1) Department of Applied Chemistry

正負の電荷が分離した状態を作ることである (Fig. 1). 受け渡しをするのは別の物質とは限らず, 一つの物質の中の異なる部分の間で電子の授受が起きることもある.

酸化反応 (2), 還元反応 (3) では, 光電荷分離で生成した正負の電荷を利用して化学反応が進行する. 光合成が単なるエネルギー変換ではなく「合成」と呼ばれるゆえである.

電子伝達 (4) は, 酸化反応系と還元反応系の間で電子を受け渡す役割を持つ. これが必要なのは, 電子の移動と比較して酸化還元反応が遅いためである. 光電荷分離で生成した正負電荷の対は寿命が短く, やがて再結合してエネルギーを失ってしまう. このため, 電荷分離状態から速やかに正負いずれかの電荷を引き離すことで再結合を防ぎ, 酸化還元反応が進むようにしなくてはならない. 生物の光合成では, 細胞膜に埋め込まれたキノンプール (後述) がこの役割を果たす. なお, 細胞膜は電子伝達と同時に, 酸化反応・還元反応それぞれの生成物を空間的に分離する役目も担っている.

以上の考察に基づいて光合成システムを模式化すると Fig. 2 のようになる. これが, 人工光合成を実現するための基本スキームであると言える.

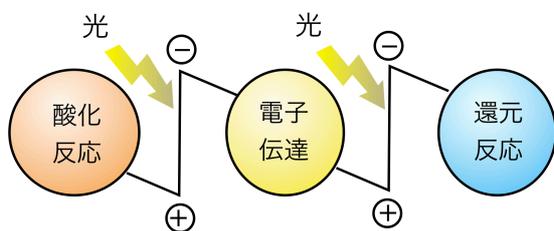


Fig. 2 Basic scheme of photosynthesis.

筆者の研究室では, Fig. 2 のそれぞれの過程について, 合成分子を用いたモデル化を試みてきた. 具体的には, (1) 単分子キノンプールの合成と光化学, (2) TEMPO-ポルフィリン-キノン系によるアルコールの光酸化, (3) ポルフィリン-コバルト錯体複合系を用いたハロアルカンの光還元, である. それぞれについて以下に報告する.

3. 単分子キノンプールの合成と光化学

3.1 キノンプールの原理と役割

キノンは光合成のみならず, 生体内のエネルギー変換において中心的な役割を担っている⁴⁾. 植物の光合成では, 光化学系 II が細胞膜内に埋め込まれたプラストキノンを対応する還元型のヒドロキノンに変換し, これがシトクロム *b₆f* で再酸化されると同時に細胞膜の両側にプロトン濃度勾配が形成される^{5,6)}. このプロトン濃度勾

配は, ATP 合成に利用される. 同様の化学反応が, ミトコンドリアにおいても進行しており, 我々を含む酸素呼吸生物のエネルギー獲得の中心的なメカニズムとなっている.

キノンの酸化還元にともなってプロトンの授受が起きる仕組みは, キノンの特徴的な酸化還元過程によって説明できる (Fig. 3). キノンは二つの電子を受け入れることができるが, このときプロトン性溶媒中では同時に二つのプロトンを受け取る. 生成物は, 中性分子のヒドロキノンである. 細胞膜の中に埋め込まれたキノンが, 膜の界面近くの定められた位置で酸化・還元を繰り返すことで, 膜の両側にプロトン勾配を作り出す仕組みになっている.

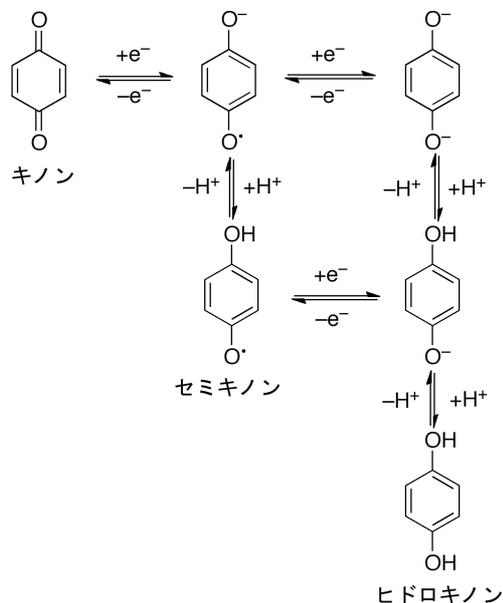


Fig. 3 Redox processes of quinones.

光合成においては, キノンにはもう一つの重要な役割がある. それは, 光励起された葉緑素 (クロロフィル) から電子を受け取る役割である. キノンは比較的温和な電子受容体であるが, 光励起された色素は強い還元剤として働くため, キノンに電子を渡して電荷分離状態を作ることができる. これが光エネルギー利用のための初期過程であることはすでに述べた通りである. 反応中心で電子を受け取ったキノンは, 還元型のヒドロキノンとして細胞膜内に放出され, 代わりに酸化型キノンが反応中心に結合する. こうして, 細胞膜内に埋め込まれたプラストキノンの集合体=キノンプールに電子が溜め込まれることになる. また, ヒドロキノンが細胞膜内にとどまることにより, 光エネルギーから得た化学エネルギーが拡散希釈で失われることを防いでいる.

キノンプールの役割をまとめると, 次のようになる.

第一に、キノンプールは膜の両側にプロトン濃度勾配を生成する。第二に、キノンプールは光化学系から受け取った電子を一時的に溜め込む役割を持つ。第三に、キノン・ヒドロキノンの拡散を空間的に限定することで、化学ポテンシャルの拡散による低下を防ぐ。

3.2 人工キノンプールの分子設計

筆者らは、キノンプールの特徴のうち、電子の溜め込みと拡散の限定の2つを人工分子系に取り入れることを考えた。そのためには、多数のキノン分子を一定の空間内に分布させ、その一定の空間に限定してキノンが自由に拡散できるようにすればよい。そのためのアプローチとして、両親媒性分子を用いてミセルやベシクルのよう

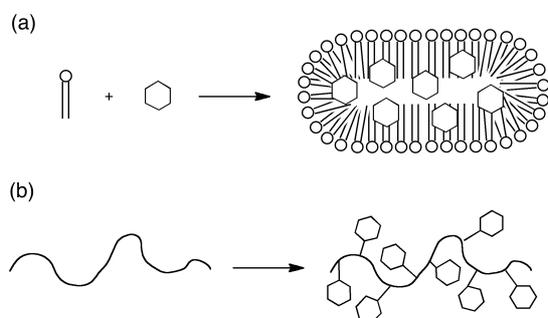


Fig. 4 Hypothetical quinone pools designed by (a) self-assembly, (b) linear-chain polymer.

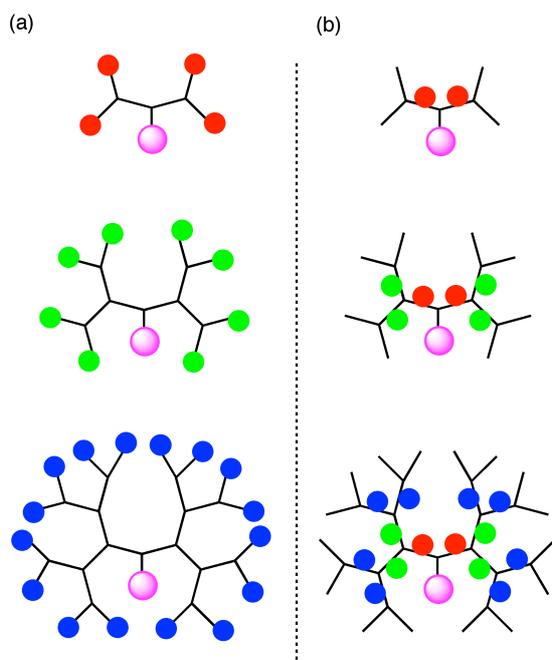


Fig. 5 Molecular design of quinone pools by use of dendrimers. (a) Quinones at the terminal positions, (b) quinones at the internal positions.

な集合体を水中で形成させ、その疎水性部分にキノンを埋め込む方法や (Fig. 4a)⁷⁾、高分子の側鎖にキノンを化学結合させる方法が考えられる (Fig. 4b)^{8,9)}。これらの方法は、工程数が少なく実用上有用と言える。一方、これらの系は分子レベルでの不均一性が著しいため、キノンの挙動を詳細に解析する目的には向いていない。

筆者らは、枝分かれ状の高分子である dendリマーに着目し¹⁰⁾、これを用いて人工キノンプールを実現することを発案した。 dendリマーは、直鎖状の高分子と異なり、化学的に単一な分子を調製することが比較的容易である。 dendリマーに複数の酸化還元活性基を導入する研究には先行例があり¹¹⁾、中にはキノンを用いた例もある¹²⁾。ただし、いずれの場合も活性基は dendリマーの末端部に導入されている (Fig. 5a)。これに対して、筆者らは dendリマーの末端部分ではなく、分岐部分にキノンを結合する設計を採用した (Fig. 5b)¹³⁾。実際に合成した分子を Fig. 6 に示す。中心の色素の近傍にも、遠く離れた場所にも、まんべんなくキノンが分布していることがわかる。この分子設計は、キノンプールの特徴をよく再現するものである。中心色素としては亜鉛ポルフィリンを選択した。

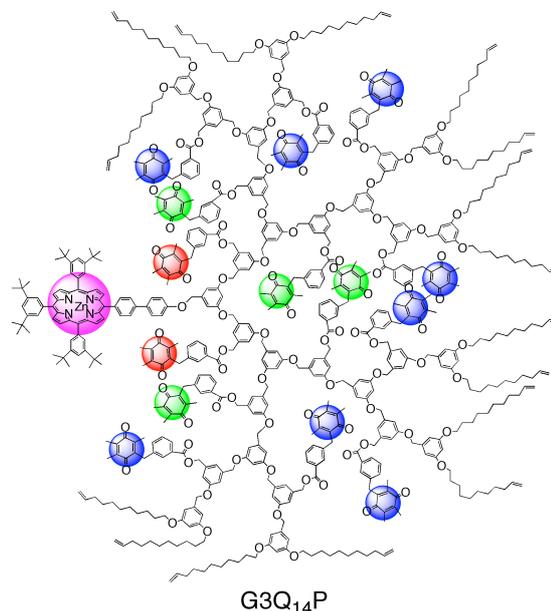


Fig. 6 The quinone pool molecule studied in this work.

3.3 人工キノンプールの合成と光反応

キノンプール分子は Fig. 7 に従って合成した¹⁴⁾。合成した化合物は、高速液体クロマトグラフィーで精製し、¹H, ¹³C NMR と MALDI-TOF 質量分析で同定した。この分子には、Fig. 6 で色を分けて示したように、三種類の非等価なキノンが存在するが、¹H NMR でそれらを区別

して観測することができた。

この分子について、照射によるヒドロキノンの分子内蓄積を試みた (Fig. 8)。還元剤として 4-*tert*-ブチルチオフェノールを用いた。光源はハロゲンランプを用い、キノン自身の励起状態を経由する反応を抑えるために 500

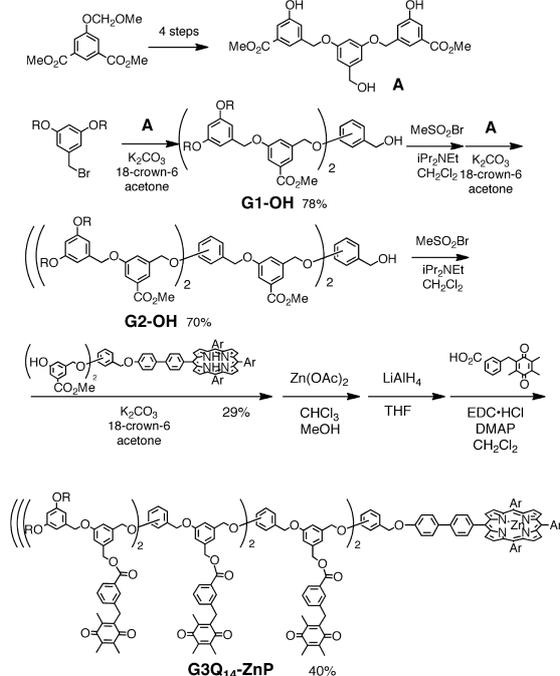


Fig. 7 Synthesis of the quinone pool molecule.

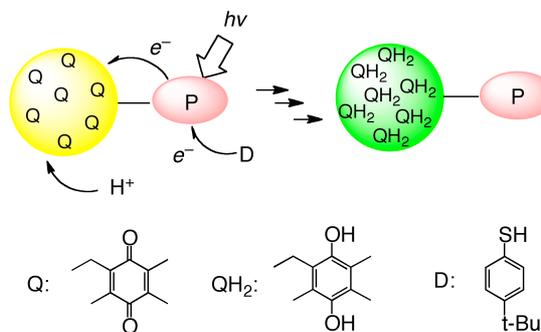


Fig. 8 Photoreduction of the quinone pool molecule.

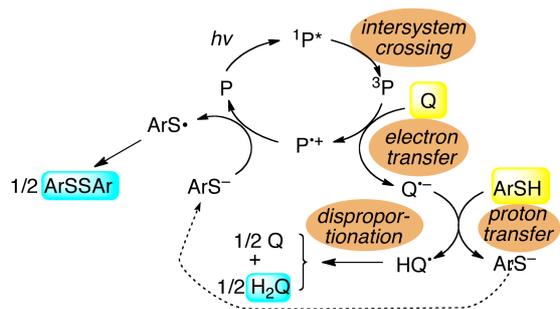


Fig. 9 Reaction mechanism of photoreduction of quinones sensitized by porphyrins.

nm より短波長の光を色ガラスフィルター (Y-52) でカットした。グローブボックス (窒素雰囲気) 中でキノンプール分子 (0.5 μmol)とチオフェノール (50 μmol ; キノン1つあたり 3.5 当量)を重クロロホルム (0.6 mL) に溶かし、Young コック付きのNMR 管に封入して、30°C で照射した。三種類のキノンがいずれも対応するヒドロキノンに変換され、90 分で変換が完了することが確認できた。反応の進行とともに、チオフェノールが酸化されたジスルフィドが生成した。このことから、チオフェノールが電子源・プロトン源として機能していることが確かめられた。類似の反応系について速度論的検討を加えた結果、Fig. 9 の反応機構で進行していることがわかった。

4. TEMPO-ポルフィリン-キノン系による光酸化

4.1 電子源についての考察

前章で述べた光反応では、チオフェノールを電子源としてキノンをヒドロキノンに変換した。一方、植物の光合成では、同じ反応を水を電子源として実現している。水は電子源として理想的な性質を備えている¹⁵⁾。すなわち、安価であり、酸化生成物の酸素は空気中に放出しても何の問題もない。しかしながら、水の四電子酸化は化学的に難しい反応であり、筆者らの反応系と組み合わせるのに適切な触媒はまだ見つかっていない。そこで、少し難易度を下げて、アルコールの酸化反応を電子源として利用することを考えた。

前章と同様にポルフィリンとキノンの光化学を利用する場合、ポルフィリンのカチオンラジカルを用いてアルコールを酸化することになる。この反応は熱力学的には十分に可能である。すなわち、ポルフィリン、アルコールの酸化電位はNHE基準でそれぞれ +0.95 V, 約 -0.2 V で、ポルフィリンの方がはるかに高い。しかしながら、実際にポルフィリンのカチオンラジカルとアルコールを反応させても、アルコールの二電子酸化によるカルボニル化合物の生成はほとんど認められない。これは、中間に生成するアルコールの一電子酸化生成物 (アルコキシルラジカル、RO \cdot) のエネルギーがあまりに高く、生成し難いためと考えられる。二電子酸化反応を円滑に進めるためには、アルコールの直接一電子酸化を伴わない反応経路を用意しなければならない。

4.2 TEMPO を触媒とするアルコールの酸化反応

筆者らは、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ)を触媒として用いることを検討した。TEMPO は不対電子を持つ有機化合物としては例外的に安定で、窒

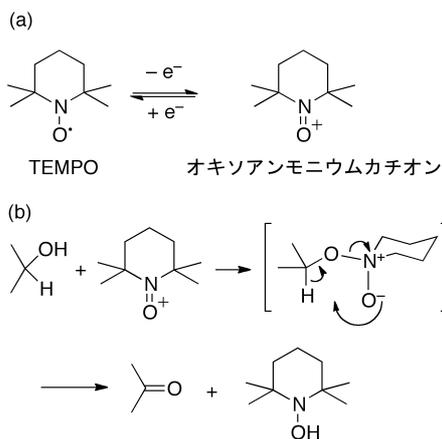


Fig. 10 One-electron oxidation of TEMPO followed by oxidation of alcohol.

温・空気中で普通に扱うことができる。市販試薬として購入することも可能である。さらに、TEMPO は安定フリーラジカルであるため、容易に一電子酸化を受けて、オキシアンモニウムカチオンを生成する (Fig. 10a)。このオキシアンモニウムカチオンはアルコールと速やかに反応して、カルボニル化合物を与える (Fig. 10b)。この性質を利用して、TEMPO を触媒とするアルコールの電気化学的酸化反応が開発されている¹⁶⁾。このことから、ポルフィリンカチオンラジカルによって TEMPO の一電子酸化が実現できれば、ポルフィリン-キノン光化学系によるアルコールの酸化が可能になると考えた。

4.3 TEMPO-ポルフィリン-キノン三元系によるアルコールの光酸化

無水ピリジン (0.5 mL) 中にポルフィリン (1 μ mol), TEMPO (25 μ mol), 2,5-ジ-*tert*-ブチル-1,4-ベンゾキノン (100 μ mol), ベンジルアルコール (300 mmol), *n*-ドデカン (50 μ mol, ガスクロマトグラフィーの内部標準) を溶かし、アルゴンで脱気した後 30°C で 500 nm 以上の光を照射したところ、ベンズアルデヒドと 2,5-ジ-*tert*-ブチル-1,4-ヒドロキノンが生成した (Fig. 11)¹⁷⁾。

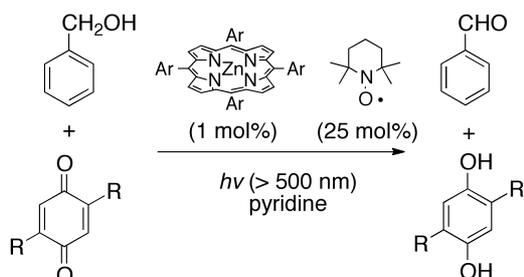


Fig. 11 Photooxidation of alcohol by TEMPO-porphyrin-quinone ternary system (R = *t*-butyl).

キノン濃度に対する速度依存性から、ポルフィリンの

三重項を経由する反応であることがわかった。TEMPO とポルフィリンの三重項の間の電子移動はエネルギー的に不利であるため、チオールによるキノンの光還元と同様にポルフィリンの三重項とキノンの間の光励起電子移動が反応のトリガーになっていると考えられる。

TEMPO がなければ反応はほとんど進行しなかった。また、反応系に酸を添加すると反応が阻害された。これらのことから、TEMPO が Fig. 10(b) と同様にアルコールの酸化反応を促進していることがわかる。推定される反応機構を Fig. 12 に示す。

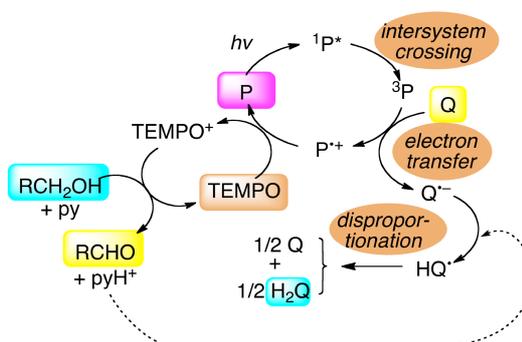


Fig. 12 Reaction mechanism of photooxidation of alcohols by TEMPO-porphyrin-quinone system.

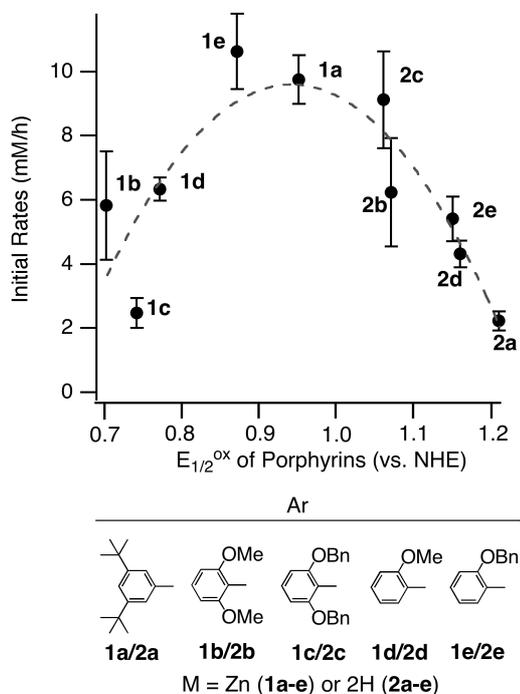


Fig. 13 Dependence of the initial rates of photooxidation on the oxidation potentials of porphyrins.

ポルフィリンの酸化電位を系統的に変化させてこの酸化反応の初期速度を調べたところ、酸化電位に対して反応速度がベル型の依存性を持つことがわかった (Fig. 13). この結果は、Fig. 12 の反応機構によって説明することができる。すなわち、ポルフィリンの酸化電位が低い場合は、ポルフィリンカチオンラジカルの酸化力が低く、TEMPO を十分に酸化することができない。一方、ポルフィリンの酸化電位が高い場合は、ポルフィリンの三重項からキノンへの電子移動が困難になるため、ポルフィリンカチオンラジカルの生成量が低下する。この結果は、光合成で要求される多段階の酸化還元系を設計する際に、酸化電位の注意深い調節が必要であることを示している。

5. ポルフィリン-コバルト錯体複合化合物によるハロアルカンの光還元

5.1 人工の光化学系における遷移金属の利用

植物の光化学系では、多くの遷移金属イオンが電子移動と酸化還元反応に関わっている。たとえば、酸素発生複合体においてはマンガン・カルシウムのクラスターがクロロフィルのカチオンラジカルによって酸化され、水の四電子酸化を実現している¹⁸⁾。また、光化学系 I では鉄・イオウクラスターが電子受容体として働いている¹⁹⁾。これらの遷移金属は、一電子移動である光電荷分離と、多電子移動を伴う化学変換の橋渡しをするものと言える。人工の光合成型反応系でも遷移金属は広く利用されているが、多くの場合は第二列・第三列の遷移金属が使われている²⁰⁾。第二列・第三列の遷移金属は優れた反応性を持つことが多いが、資源量が限られているため、将来の実用化を考慮すると不安が残る。この点で、第一列の遷移金属を利用することは研究する価値がある。

筆者らは、第一列遷移金属としてコバルトを選び、ポルフィリンの光反応との組み合わせを検討した。コバルトは産業界では「レアメタル」に分類されるが、資源量や年間生産量は Ru, Rh, Re といった貴金属よりもはるかに多いため、これらの元素の代替として十分な意味がある。また、通常安定酸化数である Co(II) を一電子還元して Co(I) 状態を生成すると、多くの有機化合物と活発に反応することが知られている。この点から、コバルトは光電子移動と化学変換をつなぐ触媒として有望であると考えられる。

5.2 二成分結合型配位子による遷移金属錯体の合成

第一列遷移金属を錯体として扱う際にしばしば問題となるのが、溶液中で簡単に配位子交換を起こして分解していく点である。筆者らはこの性質を逆用して、電子

移動が起こったあとに金属イオンとの配位結合が切断される系をデザインした²¹⁾。しかし一般的には、配位子交換による錯体の分解は触媒反応の阻害過程として働くことが多いため、これをできるだけ抑止する必要がある。一方、コバルトは6配位構造をとることが多いが、この中で1つの配位箇所だけを交換可能にすれば、触媒反応に適した反応点を作ることができる。

このような観点から、筆者らは3座配位子と2座配位子を組み合わせた「二成分結合型配位子」を開発し、1つの配位箇所だけを交換可能にしたコバルト錯体の合成に成功した (Fig. 14)²²⁾。この錯体は、Co(II)状態から可逆な二電子還元が可能であり、錯体構造を保ったまま Co(I) 状態をとり得ることが示された。

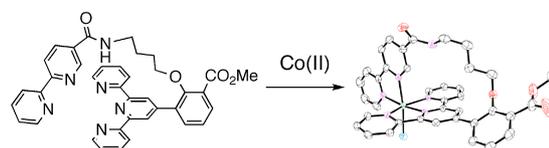


Fig. 14 Synthesis of a Co(II) complex of a binary ligand.

5.3 ポルフィリン-Co(II)錯体結合化合物の合成と光反応

二成分結合型配位子を用いるもう一つの利点として、配位子に有機化学的修飾を加えることにより、分子の高機能化が可能になる点がある。筆者らはこの特徴を生かすことで、Zn ポルフィリンと Co(II)錯体を結合した化合物を合成した (Fig. 15)²³⁾。この化合物は、二成分結合型配位子部分とポルフィリン部分がそれぞれ1つの Co(II), Zn(II)イオンを結合した構造を持っており、二成分結合型配位子を設計に組み込んで初めて合成可能になる。

この化合物を用いて、ヒドロキノンの光化学的酸化反応を試みた。重クロロホルムを含む溶媒中で、Fig. 15 の化合物・ヒドロキノンの混合物に波長 560 nm 以上の光を照射したところ、ヒドロキノンの還元生成物が得られた (Fig. 16)。Co(II), ポル

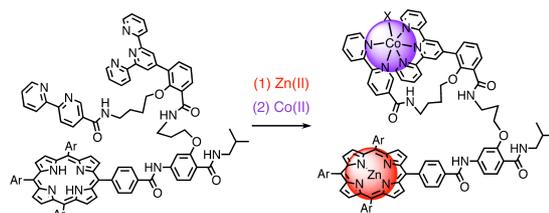


Fig. 15 Synthesis of a porphyrin-Co(II) linked molecule.

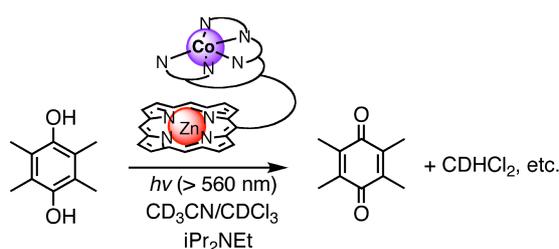


Fig. 16 Photooxidation of hydroquinone by a porphyrin-Co(II) linked molecule.

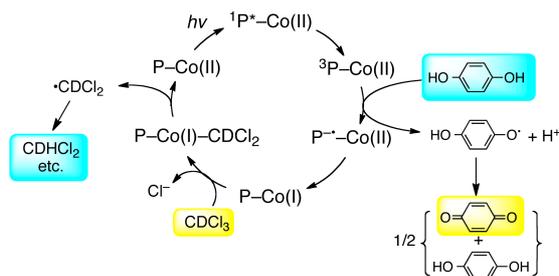


Fig. 17 Plausible mechanism of photooxidation of hydroquinone by a porphyrin-Co(II) linked molecule.

フィリン, 光照射のいずれが欠けてもこの反応は進行しないため, 光励起電子移動によって生成した Co(I)状態が反応に関わっていることは確実である. 現時点で推定される反応機構を Fig. 17 に示す.

この反応によって, 還元体のヒドロキノンを経過的にキノンに戻し, 同時に他の物質を還元する反応系への道が開けた. これまでの光合成型光還元反応は「犠牲試薬」と呼ばれる不可逆的な還元剤を用いて研究されることが多かったが, 今後は本反応のヒドロキノンのように「別の光反応によって生産・再生される」還元剤を用いて研究を進めて行くべきであろう.

6. 結論と今後の展望

光合成を3つの段階(光酸化反応・電子伝達・光還元反応)に分割し, それぞれを人工分子で実現できる段階までは達した. 人工光合成の「動作原理」に関する知見が蓄積されつつあると言える. しかしながら, 現状では複雑な分子を用いて限られた反応のデモンストレーションを行うにとどまっており, 将来の実用化に向けた展望が開けているとは言えない.

今後の課題として, 研究を進めていくべき方向が主に2つある. 一つは, 分離して実現した前述の「3つの段階」を組み合わせて, 光合成型の反応システムを構築することである. もう一つは, より有用な酸化還元反応(究極的には水の酸化と二酸化炭素の還元)を実現すること

である. いずれも困難な課題であるが, 本学発信の技術として実を結ぶことを目標として, 今後も努力を続けて行きたい.

謝辞

本研究は, 主に筆者の前任地(自然科学研究機構分子科学研究所=分子研)で遂行されたものである. 在任中にご支援いただいた分子研教職員諸氏, ならびに苦勞を共にしてくれた共同研究者諸氏に深く感謝いたします. 研究経費については分子研・文部科学省(科研費, ナノ支援プロジェクト)・日本学術振興会(科研費, 外国人招聘研究者事業)より援助をいただいたこと, 深く感謝いたします.

参考文献

- 1) エネルギー白書 2012, 資源エネルギー庁 (2012).
- 2) 日本の温室効果ガス排出量・2011年度, 環境省 (2013).
- 3) 平成 23 年度再生可能エネルギーに関するゾーニング基礎情報整備報告書, 環境省 (2012).
- 4) H. Nohl, W. Jordan and R. J. Youngman: Quinones in Biology: Functions in Electron Transfer and Oxygen Activation, *Adv. Free Radical Biology and Medicine*, **2**, 211-279 (1986).
- 5) K. Satoh, T. J. Wydrzynski and Govindjee: *Photosystem II* (Eds. T. J. Wydrzynski and K. Satoh), Springer, 2005.
- 6) W. A. Cramer, H. Zhang, J. Yan, G. Kurisu, E. Yamashita, N. Dashdorj, H. Kim and S. Savikhin: Structure-Function of the Cytochrome *b₆f* Complex: A Design that has Worked for Three Billion Years, *Primary Processes of Photosynthesis* (Ed. by G. Renger), RSC Publishing, pp. 417-446, 2008.
- 7) G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Duranti, A. L. Moore, D. Gust and T. A. Moore: Light-driven production of ATP catalysed by F₀F₁-ATP synthase in an artificial photosynthetic membrane, *Nature*, **392**, 479-482 (1998).
- 8) J. Kucera: The polymeric p- and o-quinones as the reactive supports for the enzymes immobilization, *Biotech. Bioeng.* **28**, 110-111 (1986).
- 9) K. Takada, P. Gopalan, C. K. Ober and H. D. Abruna: Synthesis, Characterization and Redox Reactivity of Novel Quinone-Containing Polymer, *Chem. Mater.* **13**, 2928-2932 (2001).
- 10) D. A. Tomalia, A. M. Naylor and W. A. Goddard, III: Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from

- Atoms to Macroscopic Matter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 138–175 (1990).
- 11) C.-O. Turrin, J. Chiffre, D. de Montauzon, G. Balavoine, E. Manoury, A.-M. Caminade and J.-P. Majoral: Behavior of an Optically Active Ferrocene Chiral Shell Located within Phosphorus-Containing Dendrimers, *Organometallics* **21**, 1891–1897 (2002).
 - 12) C. S. Rajesh, G. J. Capitosti, S. J. Cramer and D. A. Modarelli: Photoinduced Electron-Transfer within Free Base and Zinc Porphyrin Containing Poly(Amide) Dendrimers, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10175–10188 (2001).
 - 13) Y. Kikuzawa, T. Nagata, T. Tahara and K. Ishii: Photo- and Redox-Active Dendritic Molecules with Soft, Layered Nanostructures, *Chem. Asian J.* **1**, 516–528 (2006).
 - 14) T. Nagata and Y. Kikuzawa: An approach towards artificial quinone pools by use of photo- and redox-active dendritic molecules, *Biochim. Biophys. Acta*, **1767**, 648–652 (2007).
 - 15) A. J. Bard and M. A. Fox: Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.* **28**, 141–145 (1995).
 - 16) M. F. Semmelhack, C. S. Chou and D. A. Cortes: Nitroxyl-Mediated Electrooxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4492–4494 (1983).
 - 17) T. Nagasawa, S. I. Allakhverdiev, Y. Kimura and T. Nagata: Photooxidation of alcohols by a porphyrin/quinone/TEMPO system, *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 174–180 (2009).
 - 18) J. P. McEvoy and G. W. Brudvig: Water-Splitting Chemistry of Photosystem II, *Chem. Rev.* **106**, 4455–4483 (2006).
 - 19) R. Malkin: Photosystem I Electron Transfer Reactions – Components and Kinetics, *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions* (Eds. D. R. Ort and C. F. Yocum), Kluwer, pp. 313–332, 1996.
 - 20) (a) M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige and K. J. Brewer: Photocatalytic Hydrogen Production from Water Employing A Ru, Rh, Ru Molecular Device for Photoinitiated Electron Collection, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10644–10645 (2007). (b) Z.-Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike and O. Ishitani: A Novel Tripodal Ligand, Tris[(4'-methyl-2,2'-bipyridyl-4-yl)-methyl]carbinol and Its Trinuclear Ru^{II}/Re^I Mixed-Metal Complexes: Synthesis, Emission Properties, and Photocatalytic CO₂ Reduction, *Inorg. Chem.* **47**, 10801–10803 (2008). (c) H. Ozawa, M. Haga and K. Sakai: A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4926–4927 (2006).
 - 21) T. Nagata, Y. Kikuzawa and A. Osuka: Synthesis and Photoreaction of a Porphyrin-Co(III)-Complex Linked Molecule, *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 139–144 (2003).
 - 22) (a) T. Nagata and K. Tanaka: Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(III) Complexes, *Inorg. Chem.* **39**, 3515–3521 (2000). (b) H. Kon and T. Nagata: Syntheses of the Terpyridine-Bipyridine Linked Binary Ligands and Structural and Redox Properties of Their Cobalt Complexes, *Inorg. Chem.* **48**, 8593–8602 (2009).
 - 23) H. Kon and T. Nagata: Syntheses, Properties and Photoreactions of the Hybrid Molecules Consisting of a Co^{II} Mononuclear Complexes and Porphyrins. *Chem. Eur. J.* **18**, 1781–1788 (2012).

(原稿受理日 平成 25 年 10 月 3 日)