

令和元年5月28日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05881

研究課題名(和文) 混合ベシクル系による水の光分解システムの構築

研究課題名(英文) photochemical water splitting using a mixed vesicular system

研究代表者

村田 滋 (MURATA, Shigeru)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：40192447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、当研究室で開発した水の還元および酸化機能をもつ金属錯体を取り込ませたベシクル(球状の脂質二分子膜)を混合し、それらの間の電子伝達を増感剤に担わせることによって、これまでに例のない水の光分解システムを構築することを究極の目的としている。当初の計画に従って、ベシクルを反応場とする光水素発生系の改良を行い、高い触媒回転率を示す反応系の開発に成功した。しかし、いずれの反応系も増感剤励起状態の還元的消光によって進行することが判明し、既存の光酸素発生系との連結が困難であった。最終的な目的を達成するためには、新たな触媒開発を含む光酸素発生系の改良も必要であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解する反応系を創出することは、化石エネルギーを消費して現在の繁栄を維持している人類に課せられた課題である。これについては半導体を利用した研究が進展しているが、本研究は緑色植物に似た反応場を用いるという従来にない独創的な手法により、この反応系の構築に挑戦するものである。最終的な目的である水の光分解システムの創出には至らなかったものの、アスコルビン酸を電子供与体とする光水素発生系の改良が進展し、光酸素発生系と組み合わせる際の問題点が明らかとなり、今後の研究のための指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In order to construct unprecedented light-driven water-splitting systems using spherically shaped bilayer membranes (vesicles) as a reaction field, a mixed vesicular system was examined in which the vesicle containing metal complexes having catalytic ability to oxidize water was expected to interact with the vesicle containing catalysts for water reduction through the photosensitizers acting as an electron mediator. Although the vesicular photochemical water reduction systems were considerably improved to show a high turnover number of catalysts, it was found that the hydrogen production in all these systems proceeded by the mechanism through the reductive quenching of excited photosensitizer, which were unsuitable for the connection with the current vesicular water oxidation system.

研究分野：有機光化学

キーワード：光エネルギー変換 光水素発生 ベシクル ルテニウム錯体 イリジウム錯体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

緑色植物が営む光合成は化学的にみると、“自発的には進行しない酸化還元反応を光によって駆動させる光エネルギー変換システム”ということができる。その人工的な模倣は、化石エネルギーを消費して現在の繁栄を築いている人類の責務である。1968年の本多 藤嶋効果の発見以来、半導体を用いた水の光分解システムや二酸化炭素の光還元システムはいくつか報告されているが、まだ多くの研究が必要である。特に、緑色植物の光合成を忠実に模倣した分子システムによる光エネルギー変換に関する研究は皆無といってよく、その可能性すら検討されていない状況である。我々はこれまで緑色植物の光合成の反応場をベシクル(球状の脂質二分子膜)でモデル化することにより、光合成の人工的模倣に関する研究に取り組んできた。本研究の開始当初には、ベシクルを反応場を用いて可視光によって駆動する光エネルギー変換システムとして、アスコルビン酸を電子供与体とする水、および二酸化炭素の光還元反応系、さらに過硫酸イオンを酸化剤とする水の光酸化反応系の構築に成功していた。

### 2. 研究の目的

本研究は、水の還元触媒、および酸化触媒を含む混合ベシクルを用いて、これまでにまったく研究例のない分子システムによる水の光分解システムを構築することを目的としたものである。我々はこれまでに、水の還元機能、および酸化機能をもつベシクルをそれぞれ独立に開発することに成功した。本研究ではそれらを混合し、添加した増感剤に電子伝達体としての役割を担わせることによって、水の光分解を達成する反応系として完成させることをめざす。水の光分解反応は本多 藤嶋効果の発見以来、半導体を用いた反応系が研究されているが、分子システムによる反応系は未だ報告例がない。目的が達成されれば、新たな概念に基づく人工的な光エネルギー変換システムの創出としての意義をもつ。

### 3. 研究の方法

目的とする混合ベシクルによる水の光分解システムを構築するために、まず酸素発生側に我々がすでに開発したベシクル反応系を用いることを想定して、ベシクルを反応場とする光水素発生系を改良する。可視光を吸収する水溶性増感剤には基本的にルテニウム錯体  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  を用いることとし、電子供与体はアスコルビン酸イオン  $Asc^-$  や第三級アミンを用いる。ベシクル構成分子には DPPC (ジパルミトイル-L- $\alpha$ -ホスファチジルコリン) を使用する。本研究の反応系に適した水の還元機能をもつ金属錯体を探索するために、コバルト錯体を中心に様々な金属錯体を設計・合成し、ベシクル疎水場に取り込ませて光照射を行い、水素の発生量により反応系を評価する。

また、我々が開発した酸素発生機能をもつベシクルと連結するためには、増感剤の励起状態が水素発生触媒によって酸化的消光を受けることが必須である。このため、開発した水素発生触媒の電気化学的性質の調査や増感剤の発光の消光実験を行い、光水素発生機構を詳細に検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) ベシクルを反応場とする光水素発生系の改良

水の還元機能をもつ触媒として従来は白金錯体を用いていたが、安価で、様々な分子修飾が可能な観点からコバルト Co 錯体とニッケル Ni 錯体に注目し、それぞれ反応の効率化とベシクル系への展開を検討した。

#### Co 錯体を触媒とする光水素発生系の効率化

水の還元機能をもつ Co 錯体はいくつか知られているが、本研究では分子修飾が可能なコバルトオキシム誘導体に注目した。まず、均一溶液系でアスコルビン酸イオン  $Asc^-$  を電子供与体を用いて、種々の置換基をもつコバルトオキシム誘導体を触媒とし、ルテニウム錯体  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  の配位に種々の置換基を導入した Ru 錯体を増感剤とする光水素発生系を検討した。この結果、アルキル基が置換したコバルトオキシム錯体を触媒として、電子求引基を導入した Ru 錯体を増感剤とする組み合わせが最も良好な結果を与えることが判明した。これをベシクル系に展開するために、長鎖アルキル基であるヘプタデシル基をもつコバルトオキシム誘導体 1 と、配位子のピフェニルにメトキシカルボニル基をもち塩化物イオンを対イオンとする水溶性 Ru 錯体 2 を新たに合成した。Ru 錯体 2 (100  $\mu$ M) と電子供与体となる AsNa (100 mM)、および触媒安定剤のジメチルグリオキシム (680  $\mu$ M) を含む Tris (トリス(ヒドロキシメチル)アミン) -HCl 緩衝液 (pH 7.5) を溶媒として、Co 錯体 1 を含む DPPC ベシクル溶液を調製した。Co 錯体 1 は DPPC

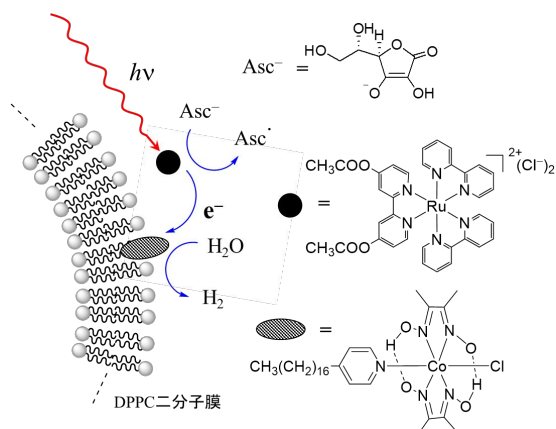


図 1 増感剤を外水相に配置したベシクルを反応場とする光水素発生系の模式図

ベシクル疎水場に良好に取り込まれ、ベシクル溶液の触媒濃度は 21.8  $\mu\text{M}$  となった。この溶液 3 mL に、 $>390$  nm 光を照射すると 3 時間で 185  $\mu\text{L}$  の水素が発生した。Co 触媒に関する触媒回転率 (TON) は 116 であり、この値はこれまでに当研究室で検討したベシクルを反応場とする光水素発生系のうちで最も高い値である。こうして、触媒となる Co 錯体と増感剤となる Ru 錯体の置換基を検討することにより、最良の水素発生効率をもつ反応系の構築に成功した (図 1)。照射を継続すると約 8 時間で水素の発生は停止したが、TON は 308 を記録した。水素発生反応の停止は、Co 触媒 1 の失活によるものと推察される。

反応機構を推定するために、Co 錯体 1 と Ru 錯体 2 の電気化学的測定を行ったところ、Ru 錯体 2 の励起状態の酸化電位は  $-0.96$  V (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  以下同様) であり、Co 錯体 1 の第一還元電位 ( $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $-1.04$  V) と第二還元電位 ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ ,  $-1.50$  V) よりも正側にあることが判明した。この結果は、Ru 錯体 2 の励起状態の 1 による酸化的消光が困難であり、光水素発生反応は還元的消光過程で進行していることを示唆している。Ru 錯体 2 の発光の消光実験も行ったが、この考察と矛盾しない結果が得られた。こうして、当研究室で開発した既存の光酸素発生系と連結するためには、増感剤が水素発生触媒によって消光される必要があるため、本研究で得られた反応系を直ちに水の光分解システムに利用できないことが判明した。

#### Ni 錯体を触媒とする光水素発生系の開発

近年、優れた水の還元機能をもつ水溶性の Ni 錯体 3 が報告されたため、この錯体のベシクルを反応場とする光水素発生系への適用を検討した。水溶性触媒を用いる場合には、増感剤をベシクル疎水場に取り込ませることになるが、すでに  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  誘導体と酸素発生機能をもつ  $\text{Ru}(\text{pda})(\text{py})_3$  (pda = ピリジン-2,6-ジカルボキシレート) 誘導体をベシクルに取り込ませた系において  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  を酸化剤とする光酸素発生が報告されているので、それとの連結を考えることにより水の光分解システムに発展させることは可能である。

本研究における増感剤には、クマリン 6 を主配位子とするイリジウム Ir 錯体 4 を用いることにした。Ir 錯体 4 は当研究室で開発した可視光領域に大きな吸収極大をもつ錯体であり、すでに DPPC ベシクルの疎水場に良好に取り込まれることが見出されている。酢酸緩衝液 (pH 4.5) を溶媒として、外水相に電子供与体となる  $\text{AscNa}$  (100 mM) と Ni 触媒 3 (50  $\mu\text{M}$ ) を配置し、ベシクル疎水場に Ir 錯体 4 を取り込ませたベシクル溶液を調製した (Ir 錯体濃度 8.38  $\mu\text{M}$ )。この溶液 3 mL に可視光 ( $> 440$  nm) を照射すると水素が発生し、3 時間照射後の発生量は 21.8  $\mu\text{mol}$ 、Ni 触媒に関する TON は 145 を記録した。この結果、Ni 錯体 3 は、Ir 錯体 4 を増感剤とするベシクルを反応場に用いた光水素発生反応の触媒として機能することが判明した (図 2)。

この光水素発生反応では比較的  $\text{AscNa}$  の濃度が高いため、反応は Ir 錯体 4 の励起状態の  $\text{AscNa}$  による還元的消光を経て進行していると推定される。しかし、電気化学的測定の結果、Ni 触媒 3 の第一還元電位 ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ ) と第二還元電位 ( $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{0}}$ ) はそれぞれ  $-1.04$  V、 $-1.17$  V であり、Ir 錯体 4 の励起状態の酸化電位は  $-1.60$  V であることから、この光水素発生反応は酸化的消光で進行する可能性もあり、水の光分解システムを設計する上で有用な知見である。

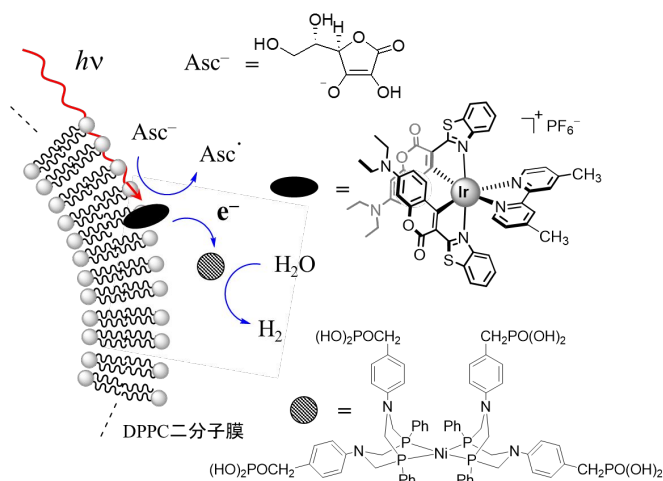


図 2 水溶性水素発生触媒を外水相に配置したベシクルを反応場とする光水素発生系の模式図

#### (2) 効率のよい光水素発生反応に用いる新規増感剤の設計

当研究室では、ピレン誘導体を増感剤として DPPC ベシクル疎水場に取り込ませ、ベシクルの内水相に  $\text{Asc}^-$  を配置し、電子伝達体となるメチルピオロゲン、および水の還元機能をもつ白金錯体を取り込ませたベシクルを外水相に配置した系において、紫外光照射による光水素発生に成功している。この反応系を、可視光を用いた水の光分解システムに利用するために、クマリンを主配位子としてもち、ピレン部位を連結させた新規 Ir 錯体 5 を設計・合成し、その光化学的挙動を検討した。Ir 錯体 5 は 400-500 nm 付近にクマリンに由来する強い吸収を示し (吸収極大 483 nm /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、その吸収を励起すると 584 nm に発光を示した。発光量子収率は 0.053 であり、ピレン部位をもたない Ir 錯体と比較して著しく小さい値であり、Ir 錯体部位の励起状態がピレン部位によって効率よく消光を受けていることが示唆された。発光寿命の測定では、4.6 ns と著しく短い成分に加えて、ピレン部位をもたない Ir 錯体よりも長い 16.4  $\mu\text{s}$  の成分が観測された。これらの実験事実は、三重項励起状態の Ir 錯体部位とピレン部位が相互作用し、励起エネルギー移動が起こっていることを示している。



CH<sub>3</sub>CN-酢酸緩衝液 (pH 4.5, 1:1) を溶媒として、電子供与体として AscNa (100 mM)、水素発生触媒としてコバルトキスチン錯体 (200 μM) の存在下、ピレン連結 Ir 錯体 **5** (20 μM) を増感剤とする均一溶液中の光水素発生反応を行った。その結果、溶液 2 mL に可視光 (> 440 nm) を照射すると、3 時間で 18.7 μmol の水素が発生し、触媒に関する TON として 45.5 を記録した。この反応条件下では、ピレン部位をもたない Ir 錯体の増感機能と比較して著しい効率化は観測されなかったが、Ir 錯体 **5** が光水素発生反応の増感剤として機能することが確認された。

さらに、ピレンを連結した Ir 錯体 **5** は、酢酸緩衝液 (pH 4.5) を溶媒として DPPC ベシクルの疎水場に取り込まれることが判明した。このため、このベシクル溶液 3 mL の外水相に電子供与体として AscNa (100 mM)、水素発生触媒として Ni 錯体 **3** (50 mM) を添加し、可視光 (> 440 nm) を照射したところ、3 時間の照射により 170 μL の水素が発生した。この発生量はピレン部位をもたない Ir 錯体を用いた場合に比べて少なかったが、増感剤の分解が抑制される傾向が観測された。また、1 M の AscNa を内水相に内包させ、ベシクル疎水場に Ir 錯体 **5** を取り込ませたベシクル溶液に Ni 錯体 (50 μM) を添加して可視光照射を行ったところ、12 μL と少量ではあったが水素の発生が観測された。これはベシクル疎水場に取り込まれた増感剤が吸収した光エネルギーを用いて、内水相から外水相へ輸送された電子によって水が還元されたものであり、緑色植物の光合成を忠実に模倣した人工的な光合成系として注目に値する。また、内水相に水の酸化触媒を配置することにより、本研究の最終目的である水の光分解システムが実現できることが示された点でも有用な結果である。

### (3) 光酸素発生系の効率化の試み

当研究室ではすでに、水の酸化機能をもつ Ru(bda)(pyCO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> (bda = 2,2'-ビピリジン-6,6'-ジカルボキシレート) の 1 個のメチル基をオクタデシル基に置換した新規錯体を DPPC ベシクル疎水場に取り込ませ、外水相に配置した [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> を増感剤、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> を酸化剤とする光酸素発生系の構築に成功している。これまでの研究により、ベシクルを反応場とする様々な光水素発生系をつくることができたが、この光酸素発生系と組合せて水の光分解システムへと展開できる系は見つかっていない。このため、光酸素発生系もさらなる研究が必要と考え、増感剤として Ir 錯体を用いる可能性について検討を行った。一般に Ir 錯体は Ru 錯体に比べて光安定性に優れ、また励起状態の還元力が強いいため、Ir 錯体を増感剤とする光酸素発生系が構築できれば、それと組み合わせることができる光水素発生系の可能性も広がるものと考えられる。

当研究室で増感剤としての研究が進んでいる Ir(btp)<sub>2</sub>bpy (btp = 2-(2-ピリジル)ベンゾ[b]チオフェン) を基本骨格として、btp のピリジル基あるいは bpy に種々の電子求引基をもつ Ir 錯体を合成した。それらの電子 Ir 錯体を増感剤として、MeCN-ホウ酸緩衝液 (pH 8.0, 1:1) 中、酸素発生触媒として Ru(bda)(pyR)<sub>2</sub> (R = CO<sub>2</sub>Me, OMe)、酸化剤として S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> を用いた光酸素発生反応を試みた。しかし、増感剤と触媒のいずれの組み合わせにおいても、酸素の発生は確認されなかった。また、Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy (ppy = 2-フェニルピリジン) を基本構造として ppy と bpy に CF<sub>3</sub> を導入した Ir 錯体についても検討を行ったが、水の酸化反応の増感剤としての機能は確認できなかった。検討した錯体はいずれも [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> と比較して、同等か、より正側に移動した酸化電位をもち、多くの錯体ではその励起状態は Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> により効率よく消光されることが確認された。以上の結果から、これらの Ir 錯体が増感剤として機能しなかったのは、これらの錯体の 1 電子酸化体は十分な酸化力をもつものの、導入された電子求引基によって不安定化したために、触媒サイクルに含まれる化学種の酸化過程が効率よく進行しなかったことによるものと推察される。

Ir 錯体を増感剤とする光酸素発生系は未だ報告例がなく、本研究で得られた結果は、新たな光酸素発生系を構築するために有用な知見となるものと思われる。

## 5 . 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 2 件)

S. Takizawa, R. Kano, N. Ikuta, S. Murata, An anionic iridium(III) complex as a visible-light absorbing photosensitizer, *Dalton Trans.*, 査読有, 47, 2018, 11041-11046. (DOI: 10.1039/c8dt02477d)

S. Takizawa, N. Ikuta, F. Zeng, S. Komaru, S. Murata, Impact of Substituents on Excited State and Photosensitizing Properties in Cationic Iridium(III) Complexes with Ligands of Coumarin 6, *Inorg. Chem.*, 査読有, 55, 2016, 8723-8735. (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01279)

### [学会発表](計 10 件)

富永将弘, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, 2-(2-ピリジル)ベンゾ[b]チオフェンを配位子とする新規トリスシクロメタレート型イリジウム錯体の合成と光物性, 日本化学会第99春季年会, 2019年.

榎本貴允, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ピレンが置換した 2,2'-ビピリジン配位子とするカチオン性イリジウム錯体の光化学的挙動と水素発生における増感効果, 日本化学会第99

春季年会, 2019 年.

富永将弘, 古山 啓, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ピリジル部位をもつトリスクロメタレート型イリジウム錯体の合成と光化学的挙動, 2018 年光化学討論会, 2018 年.

榎本貴允, 瀬端 凌, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ピレンが置換した 2,2'-ビピリジン配位子とするカチオン性イリジウム錯体の合成と光化学的挙動, 2018 年光化学討論会, 2018 年.

滝沢進也, 瀬端 凌, 生田直也, 村田 滋, ベシクル膜を活用した Ir 錯体の光機能：水溶液中における長寿命励起状態と光増感特性, 日本学会第 98 春季年会, 2018 年.

瀬端 凌, 滝沢進也, 村田 滋, クマリン 6 を配位子とするイリジウム錯体の光化学的挙動およびベシクル系への展開, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年.

瀬端 凌, 滝沢進也, 村田 滋, Photophysical and photosensitizing properties of iridium complexes with ligands of coumarin 6, Applications of Photoactive Coordination Compounds, 2017 年.

小勝竣太, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ルテニウム錯体を触媒に用いた光酸素発生系における増感剤の検討, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.

小勝竣太, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ルテニウム錯体を触媒とする光酸素発生系における反応条件の最適化, 2016 年光化学討論会, 2016 年.

小池桃代, 生田直也, 滝沢進也, 村田 滋, ベシクルを反応場とするコバルト錯体を用いた効率的な光水素発生系の構築, 2016 年光化学討論会, 2016 年.

〔その他〕

ホームページ等

<http://webpark1866.sakura.ne.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

なし

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：滝沢 進也

ローマ字氏名：TAKIZAWA, Shin-ya

研究協力者氏名：生田 直也

ローマ字氏名：IKUTA, Naoya

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。