

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007-2008  
 課題番号：19550149  
 研究課題名 (和文) 光応答型化合物の水および環境有害物質分解システムの構築とその反応機構の解明  
 研究課題名 (英文) Construction of decomposition systems and elucidation of reaction mechanisms of water and environment toxic substances with the photo-response compounds  
 研究代表者  
 阿部 百合子 (ABE YURIKO)  
 奈良女子大学・理学部・准教授  
 研究者番号：30031701

研究成果の概要：光応答型化合物の水および環境有害物質分解システムの構築のために、Mn, Pt, Mg 錯体を合成して錯体の反応性と発光特性を検討し、それらの錯体を用いて可視光照射による酸素発生系の反応機構を解明した。さらに、これらの錯体を ITO 基板上に化学修飾することなく粘土単層膜による無機-有機ハイブリッド多層膜を形成させた電極を作製し、可視光応答型システムによる水および環境有害物質である ETDA・2Na 分解電池の構築を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：低環境負荷物質，光合成類縁錯体，膜・界面，可視光応答電池

## 1. 研究開始当初の背景

光合成は、十数億年前に完成したシステムであり無駄の無いエネルギー変換を行っているが、21世紀に予想される炭酸ガスによる地球温暖化、化石燃料の枯渇によるエネルギー問題、急激な人口増加による食料問題が包含されている反応システムである。このシステムから多くの情報を得ることにより、人工光合成の研究に役立つ試みが盛んに行われている。現在までに Photosystem II (PSII) の光合成4核 Mn クラスターのように水を酸化出来る合成 Mn 錯体は数例にすぎず、ターンオーバー数も10以下と少ない。これらの

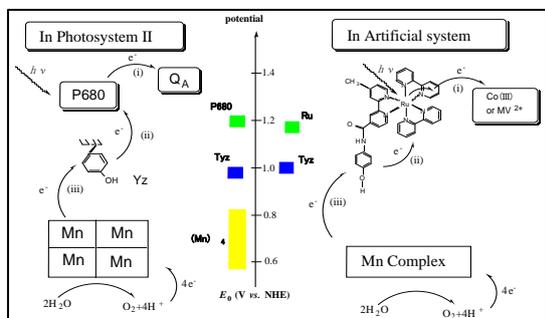
酸素発生系は Mn を高原子価にして水を酸化出来るように試薬や電極酸化が使われている。

## 2. 研究の目的

本研究は、光合成システムと類似した可視光応答型システム(Scheme 1)を構築するために、光合成類縁錯体による水を分解触媒する機能性 Mn 錯体と Pt 錯体の開発、さらに、それらを用いたシステムの反応機構の解明を行う。また、光合成はチラコイド膜(2分子膜)に触媒が順序よく埋め込まれていることから、これらの錯体を ITO 基板上に化学修飾

することなく粘土単層膜による無機-有機ハイブリッド多層膜を形成させた電極を作製し、可視光応答型システムによる酸素発生および環境有害物質である ETDA・2Na 分解電池の構築を行う。

Scheme 1



### 3. 研究の方法

(1) Mn錯体の合成と精製は報告されている方法で行った(Fig. 1)。光照射はWランプ(100W, 380-700nm)を用い、吸収スペクトル変化は島津分光光度計UV2400PCを使った。酸素発生の経時変化はDKK社の酸素メーターDO-24PとM-2000形日立二重収束質量分析計を用いた。

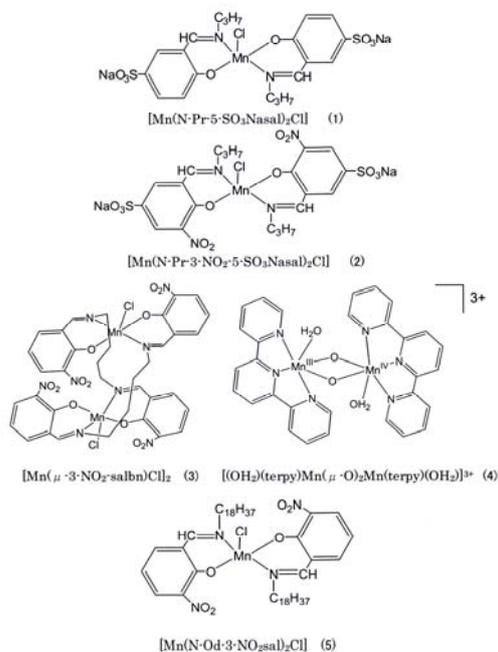
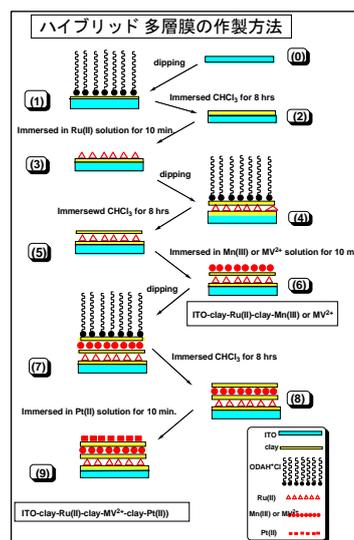


Fig. 1 合成Mn錯体

(2) 合成したMn錯体とPt錯体を用いて、ITO

基板上に化学修飾することなく、LB膜作成装置により、粘土単層膜による無機-有機ハイブリッド多層膜を形成させた電極を作製し(Scheme 2)、可視光応答電池を構築した。電流値の測定には、北斗電工のポテンショスタット・ガルバノスタットHA-151を用い、隔膜にはネフィオン膜を用いた。

Scheme 2



### 4. 研究成果

(1) 光照射下、酸素発生Mn錯体が不在でも光増感剤である[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>と電子受容体の[CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>が反応して酸素を発生することが報告されているが、今回、H<sub>2</sub><sup>18</sup>O(92%)から主に<sup>36</sup>O<sub>2</sub>の発生(Fig.2)が認められ水の酸化によるものと結論出来た。そこに、Mn<sub>2</sub>(III,IV)錯体(4)を入れて反応させると全く異なったスペクトル変化が見られ、Mn<sub>2</sub>(IV,IV)

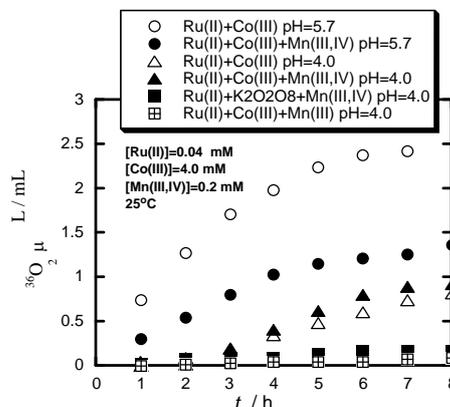
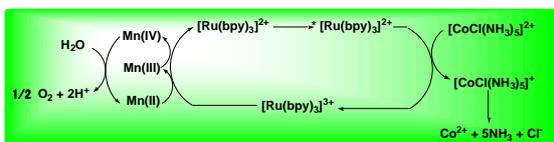


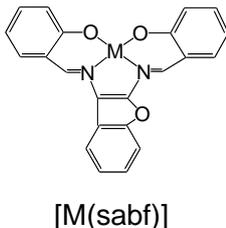
Fig. 2 Time course of <sup>36</sup>O<sub>2</sub> evolution

の生成が認められた。酸化されたRu(III)によってさらにMn<sub>2</sub>(IV,V)になり、水を酸化して<sup>36</sup>O<sub>2</sub>が発生したと思われる。電子受容体にK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を用いても<sup>36</sup>O<sub>2</sub>を確認出来た。[CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>に較べて酸素発生量が少ないのは、Mn錯体にK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>が配位して水の酸化を抑制したと考えられる。Mn(III)錯体(1)からも僅かに<sup>36</sup>O<sub>2</sub>が発生した。発生量が少ないのは、2座配位子のため分解しやすいのが一因であると思われる (Scheme 3)。

Scheme 3 (単核錯体の場合)

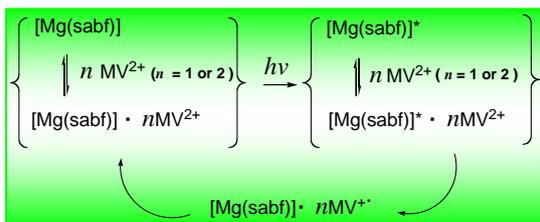


(2) PS II に存在する P680 は Mg 錯体であるので、合成 Mg(II)錯体と電子受容体であるメチルビオローゲン(MV<sup>2+</sup>)との間の消光反応機構を検討した。その結果、Mg 錯体と MV<sup>2+</sup>の会合体が消光し、励起状態で速い会合体の解離が認められた(Scheme4)。

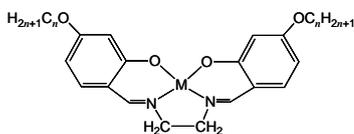


Scheme 4

Fig. 3 (M=Mg Mg(II)錯体

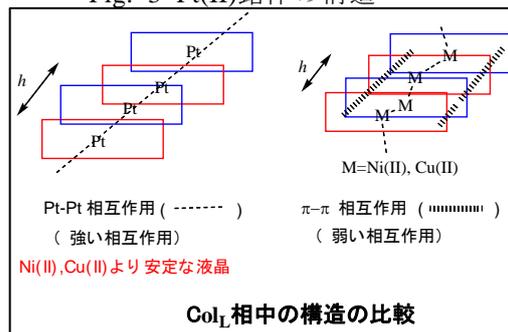


(3) PSIIは液晶性と発光性を示すことからモデル錯体としてPt(II)錯体を合成し、その液晶特性と溶液内挙動を検討した。その結果、nが8以上で発光する液晶性錯体であることが認められた。液晶構造の同定を行い、Col<sub>L</sub>相であることが分かり、同じCol<sub>L</sub>相をとる Ni(II)やCu(II)と異なり、Pt-Pt相互作用に基づくCol<sub>L</sub>相であることが分かった。



Structures of [M(4-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O)<sub>2</sub>salen]  
M = Pt, Ni, Cu, VO,  
n = 3,4,6,8,10,12,14,16,18,20

Fig. 3 Pt(II)錯体の構造



(4) 成した錯体をLB膜作製装置により粘土単層無機—有機ハイブリッド多層膜電極を作製し (Fig. 4) , 光応答水分解電池 (Fig. 5) と環境有害物質であるETD A · 2Na分解電池 (Fig. 6) を作製した。

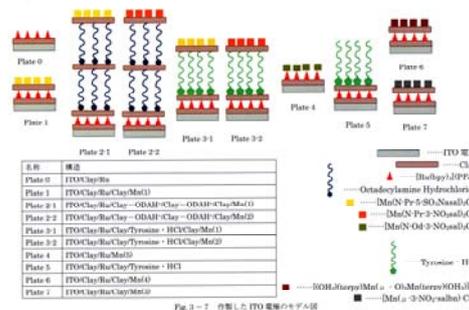


Fig. 4 粘土単層無機—有機ハイブリッド多層膜電極

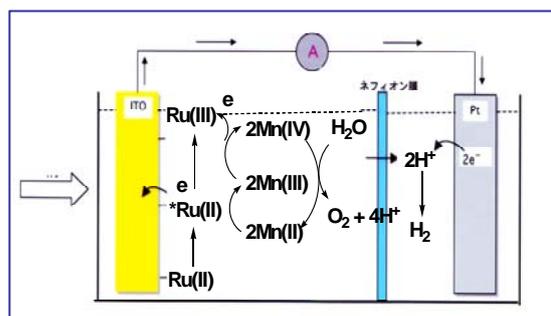


Fig. 5 可視光応答水分解電池

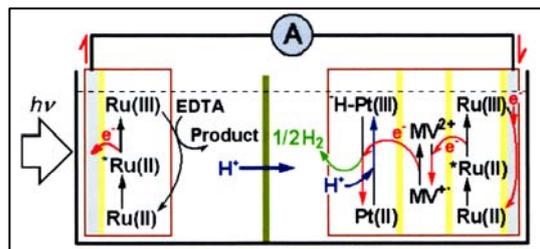


Fig. 6 可視光応答 EDTA 分解電池

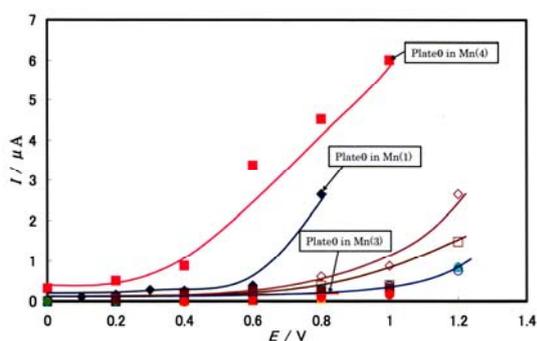


Fig. 3-15 新規に作製した ITO 電極を用いた場合の平均電流値プロット  
Plate0 in Mn(1) (◆) Plate0 in Mn(3) (■) Plate0 in Mn(4) (▲) Plate1 (●) Plate2-1 (◇)  
Plate2-2 (□) Plate3-1 (△) Plate3-2 (○) Plate4 (◆) Plate5 (■) Plate6 (▲) Plate7 (●)

Fig. 7 水分解電池の電流値と電圧の関係

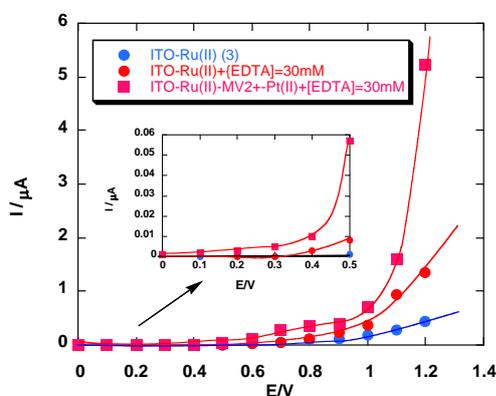


Fig. 8 EDTA 分解電池の電流値と電圧の関係

(1) 水分解電池 Fig. 7 で示すように、電圧をかけなくても Mn(III)錯体が存在する反応セルに光を照射すると光電流が流れた。外部電圧を加えた場合、0.4 V 以上で電圧を加えることにより Ru(II)から Ru(III)の酸化電流が観測された。0.2 V 以下では、ITO 電極上の Ru(II)が光励起されて $^*Ru(II)$ になり、電極に電子を与えて Ru(III)になった後、単核錯体の場合、Mn(III)を Mn(IV)に酸化し、生成した Mn(IV)が水と反応して酸素を発生して Mn(II)になる反応機構で電流が流れたと思われる。これにより、光応答型電池が構築され、犠牲試薬の存在なしに水の光分解が実現できた。しかし、Mn 錯体を積層させた電池では、0.2 V 以下では、光電流が観測されなかった。この原因として、粘土に積層すると Mn 錯体の配向が固定されてしまい、効率の良い酸素の発生が阻害されたと考えられる。

(2) EDTA 分解電池 Fig. 8 の還元側に Pt

電極を用いた場合、EDTA が存在する反応セルに光を照射すると、0.3 V 以下では光電流が観測されなかったが、0.3 V 以上で電流が流れ、EDTA が存在しない場合より大きな電流値を示した。還元側の電極を Ru(II)を含む多層膜にした電池では、電圧を加えない場合から微小電流 (Fig. 8 の挿入図) が得られ、電圧の増加とともに電流値に開きが見られた。この結果は、水分電池も還元側を Ru(II)を含む多層膜にすることにより、電流値の増加が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Yuriko Abe, Ayako Iyoda, Kanako Seto, Ayano Moriguchi, Tomoaki Tanase, Haruhiko Yokoyama, 《Synthesis, Structures, and Ion-association Properties of a Series of Schiff Base Oxidovanadium(V) Complexes with 4-substituted Long Alkoxy Chains》, 《*Eur. J. Inorg. Chem.*》, **2008**, 2148-2157, 査読有
- ② 阿部百合子, 日下部千尋, 中尾いつみ, 田中裕美, 山辺信一, 《Triethylphosphine Oxide と溶媒分子の 1:1 溶媒和に関する理論的研究》, 《*J. Comput. Aided Chem.*》, **8**, 59-68, 2007, 査読有
- ③ Yuriko Abe, Naomi Nakazima, Tomoaki Tanase, Hidetomo Mukai, Kazuchika Ohta, 《Syntheses, Structures, and Mesomorphism of a Series of Cu(II) Salen Complexes with 4-substituted Long Alkoxy Chains》, 《*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*》, **466**, 129-146, 2007, 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① 阿部百合子, 児玉祥子, 竹内孝江, 本城国明, 木内正人, 《光合成光中心PS II モデル化合物の均一系による酸素発生系の構築》, 日本化学会第89春期年会, 2009年3月28日, 日本大学
- ② 阿部百合子, 藤本美咲, 吉見真耶, 塚原敬一, 神崎亮, 石黒慎一, 《種々の溶媒中における光増感剤[Mb(sabf)]の消光反応に及ぼすメチルピオローゲンの

効果》，第58回錯体化学討論会，2008年9月22日，金沢大学

③ 阿部百合子，高木裕子，中村美由希，横川美保，向井秀和，太田和親，《長鎖アルコキシ鎖を持つPt(salen)系錯体の液晶性と発光特性》，第58回錯体化学討論会，2008年9月21日，金沢大学

④ Yuriko Abe, Tomoaki Tanase, Kazuchika Ohta, 《Crystal structures and mesomorphism of metal-salen complexes with 4-substituted long alkoxy chains》，IUCr2008, 2008年8月23日，大阪国際会議場

⑤ Yuriko Abe, Erika Sakuragi, Masako Kato, Rie Aoki, 《Effects of the Substituents and Solvents on Luminescent Properties of Terbium Complexes with Hexahomotriazacalix[3]arene Frameworks》，2007年11月22日，福岡大学

⑥ 阿部百合子，森口綾乃，棚瀬知明，ニルカ・アベワルダナ，金森寛，岡崎正博，下田達也，石黒慎一，《水溶液中におけるVO(O<sub>2</sub>)(V)錯体の構造とVBrPO様反応の触媒効果》，2007年9月26日，名古屋工業大学

⑦ 阿部百合子，桜木恵理香，加藤昌子，青木理恵，《アザカリックス[3]アレーン誘導体を有するTb(III)錯体の発光に及ぼす置換基および溶媒の効果》，2007年9月25日，名古屋工業大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿部 百合子 (ABE YURIKO)  
奈良女子大学・理学部・准教授  
研究者番号：30031701

### (2) 研究分担者

竹内 孝江 (TAKEUCHI TAKAE)  
奈良女子大学・理学部・准教授  
研究者番号：80201606

### (3) 連携研究者

木内 正人 (KIUCHI MASATO)  
産業技術総合研究所関西産学官連携センター連帯研究体長  
研究者番号：50356862