

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550119

研究課題名(和文) 脂質二分子膜による光エネルギー変換機能の高効率化に関する研究

研究課題名(英文) Study in the development of light energy conversion system using lipid bilayer membranes

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

研究成果の概要(和文)：植物が営む光合成の人工的模倣に関する研究の一環として、水中に形成させた球状の脂質二分子膜を反応場とする光誘起電子輸送反応の高効率化のために、新規増感剤の開発、および反応の諸条件の検討を行った。さらに、光誘起電子輸送系に白金微粒子、あるいは白金(II)錯体を用いた触媒反応系を連結することによって、可逆的に酸化還元反応を行う電子供与体を用いる新規な光水素発生系の構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order for light energy conversion to mimic natural photosynthetic system, we have developed the photoinduced electron transport system in vesicles, in which an electron is transferred with the aid of light energy in the energetically uphill direction across lipid bilayer membranes. To enhance the efficiency of the system, design and syntheses of novel sensitizers and optimization of various reaction conditions were carried out. Moreover, a novel hydrogen generation system using electron donors capable of undergoing reversible redox cycles was constructed by linking the electron transport system with a colloidal platinum catalyst or Pt(II) complexes acting as a molecular catalyst.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：有機光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光エネルギー変換、脂質二分子膜、光誘起電子移動、光水素発生反応、白金分子触媒、人工光合成

1. 研究開始当初の背景

緑色植物の光合成は、脂質二分子膜を反応場に用いて、クロロフィルが吸収した光エネルギーにより二酸化炭素と水からグルコースと酸素を生産する反応である。その化学的な意義は、増感剤が吸収した光エネルギーを電荷分離エネルギーに変換し、発生した正孔と電子によって、自由エネルギー変化が正の

酸化還元反応を起こすことに要約される。近年、色素増感太陽電池の実用化に向けた研究が進行するなど、人工光合成に対する関心は高まっているにもかかわらず、光合成の本質である光エネルギーの化学エネルギーへの固定を志向した研究は決して多くない。このような状況を背景に、緑色植物の光合成システムを可能な限り忠実に模倣した人工的な

反応系を用いて、光エネルギーを化学エネルギーに効率よく変換できるシステムを構築しようと考え、本研究に着手した。

2. 研究の目的

本研究は、緑色植物が営む光合成の本質を理解し、それをできるだけ忠実にモデル化することによって、物質変換に有効な光エネルギー変換システムを構築することを目指している。このために、申請者が開発したベシクル、すなわち水中に分散させたリン脂質が自己集合化することによって形成する球状二分子膜を反応場とする光誘起電子輸送系を利用する。この反応系では、ベシクル疎水場に取り込まれた増感剤に光照射することにより、内水相の電子供与体（アスコルビン酸イオン、Asc⁻）から外水相の電子受容体（メチルビオロゲン、MV²⁺）へのエネルギー蓄積型の光誘起電子輸送反応が進行する。この反応系では、ベシクル疎水場によって電荷再結合過程が効果的に抑制されるため、生成した電荷分離状態は安定に存在する。このベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の効率を高め、さらに生成した電荷分離状態を用いて物質変換を行う系を構築することが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の高効率化と高機能化のために、以下の方法により研究を行う。

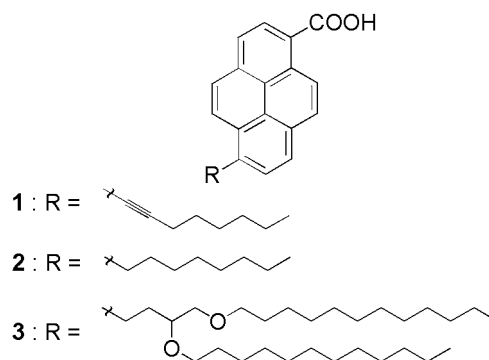
(1) 光誘起電子輸送反応に用いる新規増感剤の開発 これまでの研究により、短いアルキル基で連結された親水基をもつピレン誘導体が光誘起電子輸送反応の増感剤として有用であることがわかっている。ピレン骨格に導入した様々な置換基の効果、および他の骨格をもつ増感剤の検討により、電子輸送反応の高効率化を図るとともに、用いる光の長波長化を目指す。また、2種類の増感剤を併用すると反応効率が增大することが予備的に知られており、この効果についても検討を加える。

(2) 光誘起電子輸送系と触媒反応系の連結による光エネルギー変換システムの構築 光誘起電子輸送系によって生成したメチルビオロゲン還元体 MV⁺は、白金触媒を経由して水を水素に還元できることが知られている。そこで、光誘起電子輸送系と様々な白金触媒系との連結を試み、光誘起電子輸送系を、光エネルギー変換システムとしての意義をもつ新規光水素発生系へと進化させることを試みる。

4. 研究成果

(1) ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応に用いる新規増感剤の開発に関する

研究の一環として、1-ピレンカルボン酸誘導体に注目し、様々な誘導体を設計・合成してその増感剤としての性能を評価した。特に、母体の1-ピレンカルボン酸はベシクル疎水場に取り込まれないため、疎水性を高めるために6位に長鎖アルキル基を導入した新規1-ピレンカルボン酸誘導体 **1-3** を設計し、これらを合成した。



1-3 は POPC を構成成分とするベシクルの二分子膜に対して良好な溶解性を示し、光誘起電子輸送反応の増感剤として良好な性能を示すことが判明した。たとえば、疎水場に **1** を取り込ませ、内水相に Asc⁻ (1 M)、外水相に MV²⁺ (10 mM) を含む POPC ベシクル溶液に光照射 (366 ± 15 nm) すると、604 nm に吸収極大をもつメチルビオロゲン還元体 (MV⁺) の生成と蓄積が観測された (図 1)。

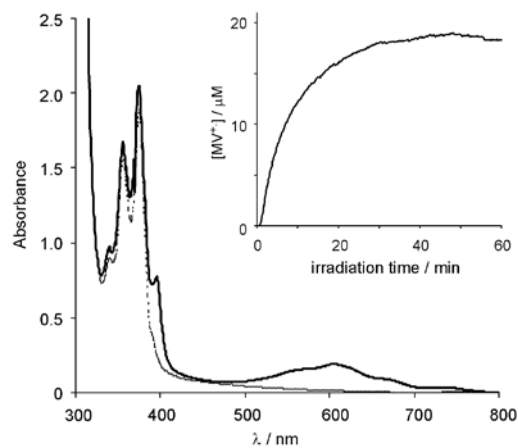


図 1. **1** を疎水場、Asc⁻ を内水相に含む POPC ベシクル溶液の光照射に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化と MV⁺ の蓄積

MV⁺ 生成初速度は 2.6 μM min⁻¹ であり、この値は、これまで用いられてきた 1-ヒドロキシメチルピレン (PyCH₂OH) を増感剤とする同条件下の MV⁺ 生成初速度の 3.2 倍の大きさであった。さらに、飽和炭化水素基をもつ **2** では、吸収光量を考慮した MV⁺ 生成の量子収率が PyCH₂OH の 1.4 倍を示すことが判明した。こうして、1-ピレンカルボン酸を適切に分子修飾することによって、ベシクルを反応場とす

る光誘起電子輸送反応に対して高い増感機能をもつ増感剤を得ることに成功した。

(2) ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系を、光エネルギー変換系へと進化させるために、様々な触媒反応系との連結を試みた。その結果、以下の成果が得られた。

① 白金微粒子を触媒とする光水素発生系の構築 白金微粒子は、メチルビオロゲン還元体 MV^+ を電子供与体とする水の還元による水素発生反応の触媒になることがよく知られている。そこで、増感剤となる $PyCH_2OH$ を疎水場に、また内水相に Asc^- 、外水相に MV^{2+} を含む DPPC ベシクル溶液に、ポリビニルアルコールを保護剤としてアルコール還元法により調製した白金微粒子溶液を添加して光照射した。しかし、これまで用いてきた光誘起電子輸送反応の条件では、ほとんど水素の発生が見られなかった。白金微粒子の保護剤とベシクルとの相互作用や、高い塩濃度による白金微粒子の凝集などが原因と推察されたため、白金微粒子の調製方法や、ベシクル調製の諸条件の検討を行った。この結果、Tris-HCl 緩衝液 (pH 7.5) の濃度と内水相の Asc^- 濃度をいずれも 0.2 M、外水相の MV^{2+} 濃度を 20 mM とし、レーザー蒸発法で調製した白金微粒子を 10 μM になるように添加して光照射 (366 \pm 15 nm) すると、再現性よく水素が発生することを見出した。こうして、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系と水素発生触媒系の連結による光水素発生系の構築に成功した (図 2)。

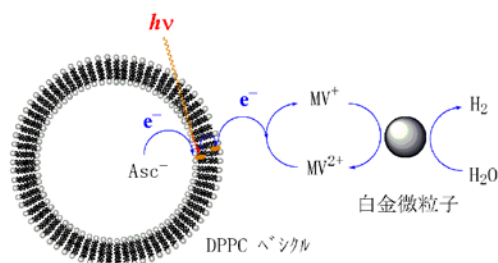
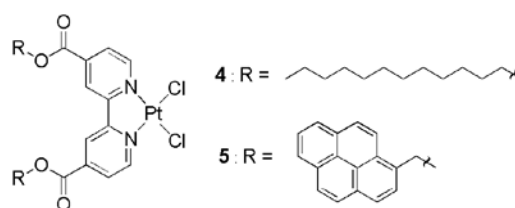


図 2. ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系と、白金微粒子を用いる水素発生触媒系の連結による新規光水素発生系の模式図

この光水素発生系は、これまでに多数報告されているトリエチルアミンや EDTA を犠牲的な電子供与体とする光水素発生系とは異なり、ベシクルを反応場に用いることによって、可逆的な酸化還元反応を行う電子供与体の利用を可能にしている点に特徴がある。従って、電子供与体の不可逆的な分解を含まないため、真の光エネルギー変換系と見ることができる。この反応系における MV^+ の H_2 への変換効率は 2.9%、水素発生の量子収率は 0.16%程度と推定された。反応効率は十分なものではないが、前述の通り、ベシクルと白

金微粒子が共存できる反応条件が限られているため、この系の反応効率を向上させることは困難であると判断した。

② 白金(II)錯体を分子触媒とする光水素発生系の構築 白金微粒子を触媒として用いることによる反応条件の制限を回避するために、水素発生反応に対する触媒機能をもつ白金(II)錯体に注目した。ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系に利用するために、ベシクルとの親和性を高めたアルキル鎖連結型白金(II)錯体 **4**、および増感剤連結型白金(II)錯体 **5** を設計し、これらの合成を行った。



増感剤 $PyCH_2OH$ と白金(II)錯体 **4** を疎水場に、また内水相に Asc^- (1.0 M)、外水相に MV^{2+} (10 mM) を含む DPPC ベシクル溶液 (Tris-HCl 緩衝液、pH 7.5) を調製して光照射 (>350 nm) すると、水素の発生が確認された。16 時間の光照射による触媒回転数は 30、 MV^+ から H_2 への変換効率は 65%程度と、いずれも白金微粒子を用いた場合と比較して格段に向上した。水素発生効率に対する MV^{2+} 濃度を調べた結果、電子伝達体となる MV^{2+} の不在下でも微量の水素が発生するが、数 mM の MV^{2+} の添加により発生効率は著しく向上し、さらに MV^{2+} 濃度を増加させると、発生効率は減少に転じることが判明した。また、ベシクルに取り込ませる **4** の濃度を変化させたところ、水素発生量と MV^+ 生成量がいずれも、**4** の濃度の増加とともに減少することが明らかになった (図 3)。

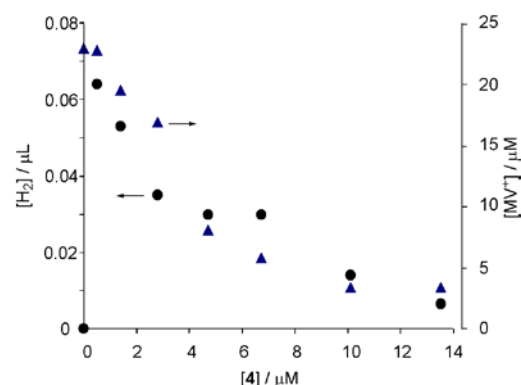


図 3. $PyCH_2OH$ と白金(II)錯体 **4** を疎水場、 Asc^- を内水相に含む DPPC ベシクル溶液の光照射 (2 時間) に伴う水素発生量 (●) と MV^+ 生成量 (▲) の **4** の濃度依存性

一方、増感剤連結型白金(II)錯体 **5** は、光水素発生反応の触媒作用をもつことは確認されたものの、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤としては機能しないことが判明した。図3に示すように、ベシクル疎水場の白金(II)錯体の濃度が高いと水素発生効率とともに電子輸送効率も低下することから、増感剤連結型錯体 **5** では、増感部位の励起状態が電子供与体による還元的消光を受けるよりも速く白金部位によって消光が起こったものと推定される。

以上のように、新規に合成したアルキル鎖連結型白金(II)錯体 **4** を水素発生反応の触媒に用いることにより、図2に示す光水素発生系の効率を飛躍的に高めることに成功した。この系は、緑色植物の光合成を忠実に模倣した光エネルギー変換系と見ることができる。

③ コバルト(III)錯体を触媒とする二酸化炭素光還元系の検討 含窒素マクロサイクルを配位子とするコバルト(III)錯体は、二酸化炭素を一酸化炭素やギ酸へ還元する反応の触媒機能をもつことが知られている。そこで、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系をこの触媒反応系と連結するために、ベシクル疎水場へ溶解性をもつコバルト(III)錯体の設計と合成、および *p*-ターフェニル誘導体を増感剤に用いた二酸化炭素光還元反応の検討を行った。現段階では、触媒機能をもつ錯体をベシクルに取り込ませることに成功したが、ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応の確認には至っていない。今後、コバルト以外の金属錯体の利用も含め、反応の諸条件を検討していく予定である。

以上のように、本研究の結果、緑色植物の光合成の本質的な理解に基づく光エネルギー変換システムとしての光水素発生系の構築に成功し、さらなる展開への手掛かりを得ることができた。

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6件)

- ① Aggregation of Amphiphilic Pyranines in Water: Facile Micelle Formation in the Presence of Methylviologen R. Sasaki and S. Murata, *Langmuir*, **24**, 2387-2394 (2008). 査読有
- ② 人工光合成とは何か? 実現するにはどうしたらよいか? 村田 滋 化学と教育, **57**, 24-25, (2009). 査読有
- ③ Amphiphilic Pyrenecarboxylic Acids: Incorporation into Vesicle Membrane and Ability as Sensitizer for Electron Transport Reactions.

R. Sasaki, Y. Nako, and S. Murata, *Tetrahedron*, **65**, 7364-7371 (2009). 査読有

④ 化学の視点からみた光合成 - 人工光合成研究の現状と将来 - 村田 滋 光合成研究, **20**, 169-177, (2010). 査読有

⑤ Hydrogen Generation Using a Photoinduced Electron Transport System with a Molecular Catalyst in Vesicles K. Watanabe, S. Takizawa, S. Murata, *Chem. Lett.*, **40**, 345-347 (2011). 査読有

[学会発表] (計32件)

① ピレン誘導体によるベシクル二分子膜を介した光誘起電子輸送反応の高効率化 守谷公雄、村田 滋 (2008年光化学討論会 2P52、堺、2008.8) .

② ベシクルに取り込ませたピレン連結白金分子触媒による光化学的水素発生 渡邊賢太郎、村田 滋 (日本化学会第89春季年会 3PB-169、船橋、2009.3) .

③ ベシクルを反応場としたピレンジカルボン酸誘導体を増感剤とする光誘起電子輸送反応 名古裕輝、村田 滋 (2009年光化学討論会 1P035、桐生、2009.9) .

④ 二種類のピレン誘導体間の相互作用を利用したベシクル中の光誘起電子輸送反応 佐藤洋一、滝沢進也、村田 滋 (日本化学会第90春季年会 2PA-176、東大阪、2010.3) .

⑤ 化学の視点からみた光合成 - 人工光合成研究の現状と将来 - 村田 滋 (第1回日本光合成学会大会、東京、2010.6) .

⑥ 新規白金分子触媒によるベシクル中におけるピレン増感光水素発生 渡邊賢太郎、滝沢進也、村田 滋 (2010年光化学討論会 3P081、千葉、2010.9) .

⑦ *p*-ターフェニル誘導体を増感剤としたベシクル中の二酸化炭素光還元反応 生田直也、滝沢進也、村田 滋 (日本化学会第91春季年会 1PC-210、横浜、2011.3) .

[その他]

ホームページ等

<http://maildbs.c.u-tokyo.ac.jp/~smurata/>

6. 研究組織

(1) 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