

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05531

研究課題名(和文)膜酵素を模倣した金属ペプチド錯体の開発と水中における光化学的CO₂還元触媒反応研究課題名(英文)Development of Novel Metal-Peptide Complexes Mimicking Membrane Enzymes and Their Photocatalytic CO₂ Reduction Activity

研究代表者

石田 斉 (Ishida, Hitoshi)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：30203003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、光化学的CO₂還元触媒反応に注目が集まっているが、そのほとんどは有機溶媒中で行われており、環境負荷への観点から水中での反応が望まれている。しかしながら、水中では光増感分子から触媒分子への電子移動効率の低下が指摘されている。本研究では、ミセル界面を反応場とした光化学的CO₂還元触媒反応について検討した。具体的には、ビピリジン型非天然アミノ酸を利用した両親媒性ペプチド配位子を設計・合成し、そのルテニウム錯体を触媒としてミセル内に導入した。可視光照射により行った光化学的CO₂還元反応について、触媒分子の構造、ミセルの種類、溶液のpHなど反応条件の違いによる影響を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素還元は、近年の大気中の二酸化炭素濃度増大などの環境問題だけでなく、二酸化炭素の資源化としても重要であり、その社会的意義は大きい。特に、光化学的CO₂還元反応を利用した人工光合成の開発は、太陽エネルギーの有効利用にも関連して極めて重要である。

金属錯体を触媒として用いる光化学的CO₂還元反応に関する研究は、分子レベルで触媒を設計・合成し、その触媒活性・耐久性などの構造相関に関する情報を得られる点で重要である。本研究のように、触媒として十分な活性をもっているにもかかわらず、電子移動効率を向上させる分子設計指針が知られていないことなどから、その学術的意義は高い。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic CO₂ reduction have attracted much attention in recent years, but most of these reactions are carried out in organic solvents. From the viewpoint of environmental impact, reactions in water are desired. However, it has been pointed out that the efficiency of electron transfer from the photosensitizer to the catalyst dramatically decreases in water. In this study, we researched the photocatalytic CO₂ reduction using the micellar interface as a reaction field. Specifically, the amphiphilic peptide ligands containing a bipyridine-type unnatural amino acid were designed and synthesized. The ruthenium complexes were introduced into the micellar systems as the catalysts. The photochemical CO₂ reduction performed by visible light irradiation was examined for the effects of different reaction conditions, such as the structure of the catalytic molecules, the type of micelle, and the pH of the solution.

研究分野：錯体化学・光化学

キーワード：二酸化炭素還元 金属錯体 ペプチド 光触媒 ミセル 人工光合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーを利用する光化学的 CO₂ 還元反応は、化石燃料の枯渇、大気中の CO₂ 濃度増大などの資源・エネルギー・環境問題と関連して、近年、活発に研究されている。特に分子触媒を組み合わせて人工光合成系を創ることは大きなチャレンジであるとともに、触媒をはじめとする機能性分子の開発、全反応機構の理解が天然光合成の作用機序の理解につながるなど、科学的知見の集積が期待できることから、多くの化学者の興味を引きつけている。しかしながら、現状ではその研究のほとんどは高活性な触媒の探索・開発に向けられており、触媒活性を評価するために犠牲試薬が電子源として用いられている。近い将来、人工光合成を利用可能な技術とするためには、天然光合成のように、水の酸化触媒系と組み合わせることによって、水を電子源とする光化学的 CO₂ 還元反応を構築することが望まれている。このことから、光化学的 CO₂ 還元反応を水中で行うことは必要不可欠と考えられるが、その研究例は極めて少ない[1]。

研究代表者はこれまでに、高い CO₂ 還元活性を有するルテニウム錯体 *trans*-(Cl)-[Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] を触媒、[Ru(bpy)₃]²⁺ を光増感分子、NADH モデル化合物である 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) を電子源として、水 / *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 中、可視光照射により CO₂ が触媒的に一酸化炭素(CO)およびギ酸(HCOO⁻)へと還元されることを報告してきた(図 1)[2]。この反応は、光増感分子の励起状態(PS*)が電子ドナーから電子を受け取って還元体(PS⁻)となり、この光増感分子還元体が触媒分子へ電子を供給することによって起こる。ここで、反応溶液の水比率を変化させると、10%-水 / DMA 中で触媒活性は最大となるが、それ以上、水比率を高くすると触媒活性は低下し、50%以上ではほぼ起こらないことが明らかとなった[3]。このルテニウム錯体触媒は、水中での電気化学的 CO₂ 還元反応も触媒できることがわかっており、光化学的 CO₂ 還元反応では触媒に電子を供給する光増感分子還元体と触媒分子との間の電荷分離効率が、水中では低下するためであると考えられる。

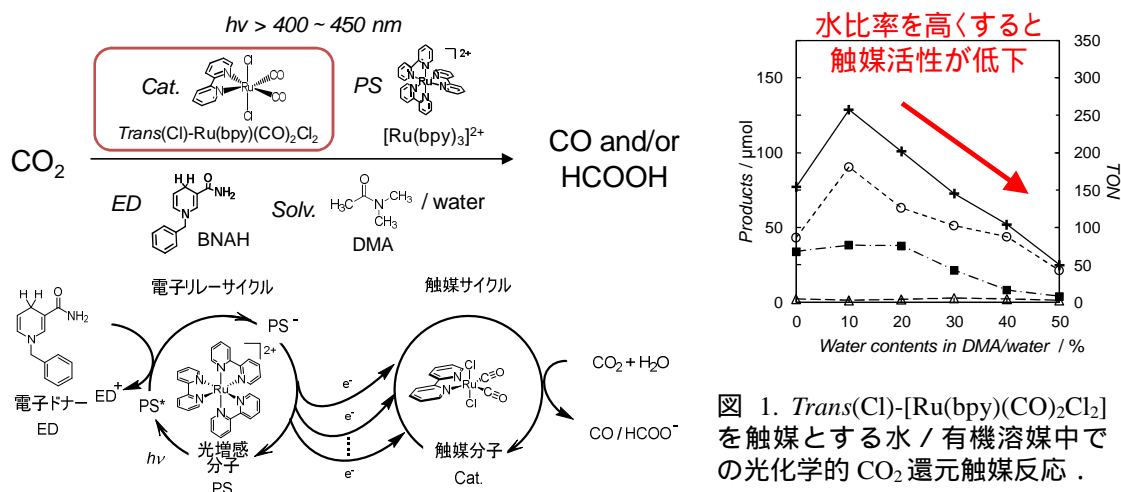


図 1. *Trans*-(Cl)-[Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] を触媒とする水 / 有機溶媒中での光化学的 CO₂ 還元触媒反応。

2. 研究の目的

本研究では、水中での光化学的 CO₂ 還元反応の実現を目的として、電荷分離効率の向上が期待できるミセル界面を反応場として用いる。このために長鎖アルキル基を導入した両親媒性ルテニウム錯体触媒を新規に合成する。また、膜酵素を模倣して触媒活性に関わるアミノ酸残基を触媒活性部位近傍の第二配位圏に配置する。これらのルテニウム錯体触媒をミセル内に取り込ませ、光化学的 CO₂ 還元触媒反応を検討することで、光触媒活性と錯体触媒の構造、ミセルの種類、反応溶液の pH など反応条件との関連について検討することを目的とする。

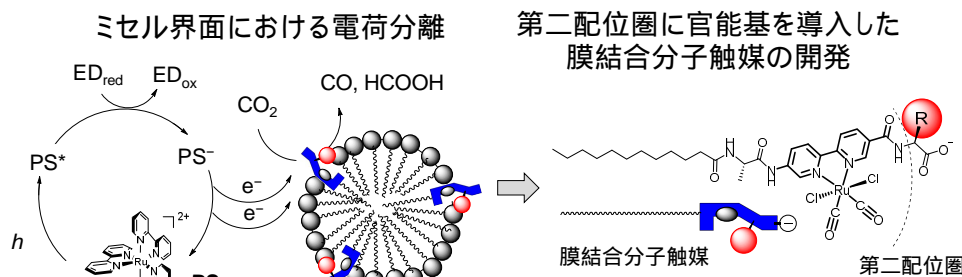


図 2. 本研究で検討する光化学的 CO₂ 還元触媒反応の模式図。

3. 研究の方法

ピペリジン型非天然アミノ酸 5'-アミノ-2,2'-ピペリジン-5-カルボン酸 (H-5Bpy-OH)は、既報の方法により合成した[4]。ピペリジン型非天然アミノ酸を含むペプチド配位子は、Fmoc-Gly-Alko resin を用いた Fmoc 固相法により合成した。得られたペプチド配位子を、ルテニウムカルボニルポリマー $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ とメタノール中、反応させルテニウム錯体触媒を合成した。同定は ^1H NMR および ESI-MS で行った。

これらの錯体触媒を、Triton X-100 (中性)、SDS (アニオン性)、CTAB (カチオン性) などのミセル水溶液に導入し、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ を光増感分子、アスコルビン酸を電子源とし、可視光照射することにより光化学的 CO_2 還元触媒反応を行った。光照射はセルシステム社 LED メリーゴーランド型 光照射装置 Iris-MG-mini (λ : 430 nm)を用い、還元生成物は島津製作所 ガスクロマトグラフ GC-2014 および大塚電子 キャピラリー電気泳動システム Agilent 7100 を用いて分析した。

4. 研究成果

触媒である $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ 型錯体は、異なるアシル鎖長($n=1\sim 5$)をもち、C末端アミノ酸をGlyとしたCat(Gly)と、HisとしたCat(His)を合成した(図3左上)。光化学的 CO_2 還元触媒反応は、水溶性の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (5.0×10^{-4} M)を光増感分子、アスコルビン酸ナトリウム(AscNa)を電子源として、3種類のミセル(セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、*t*-オクチルフェノキシポリエトキシエタノール(Triton X-100))を用いて行った。ミセル濃度は臨界ミセル濃度(cmc)より1.0 mM 高く設定し、触媒濃度は20 μM とした。錯体触媒はC末端が親水性のカルボン酸であり、N末端側に疎水性のアシル基を有するため、アシル鎖をミセル内に、C末端側をミセル界面に出すように取り込まれていると考えられる。 CO_2 飽和反応溶液を、LEDランプ(430 nm)により20時間光照射し、生成物である一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)および水素(H_2)を定量した。pH 4.15の水溶液においてアシル鎖長($n=1\sim 5$)の異なる触媒を用いて、各ミセル溶液中での全ての生成物の合計を比較した(図3中央上)。その結果、Triton X-100においては良好に反応がすることが認められたが、カチオン性ミセルであるCTABや、アニオンミセルであるSDSでの生成量は少なく、Triton X-100 \gg SDS > CTABの傾向がみられた。光増感分子から触媒分子への電荷分離効率を評価する上では、還元生成物の全量で比較する必要があるが、この実験では生成物のほとんどが水素であり、 CO_2 還元生成物は少なかった。またアシル鎖長の違いによる差も比較的小さかった。

次に、触媒のアシル鎖長(n)が5であるCat(Gly)を用いて、各ミセル系におけるpH依存性を調べた(図3下)。いずれのミセル系においてもpHが高くなるにつれて還元生成物量が增大したが、 CO_2 飽和水溶液では上限となるpH 5.50においては、水素の生成量が減少し、還元生成全量が飽和したことから、相対的に CO_2 還元生成物の生成量の増大が認められた。そこで、Cat(Gly) ($n=5$)を触媒、Triton X-100を用いた水溶液(pH 5.50)中、光化学的 CO_2 還元反応の経時変化を調べた(図3右上)。20時間照射後は生成量が横ばいになったが、時間経過に伴って、 H_2 、 CO 、 HCOOH の生成量が增大しており、 CO_2 還元生成物としては CO のほうが HCOOH より多く生成することが確認できた。最後に同条件で、ヒスチジンをC末端にもつ錯体触媒Cat(His)の活性を検討したが、Cat(Gly)と同様の結果が得られた。

これらのことから、ミセル界面を用いて電荷分離効率を向上させるという当初の目的はある程度、達成されたが、 H_2 発生を抑えるため、より深くミセル内部に挿入し、活性点近傍の疎水性を高めるとともに、第二配位圏の効果を期待して、様々な配列のペプチド鎖を連結する必要があると考えられる。

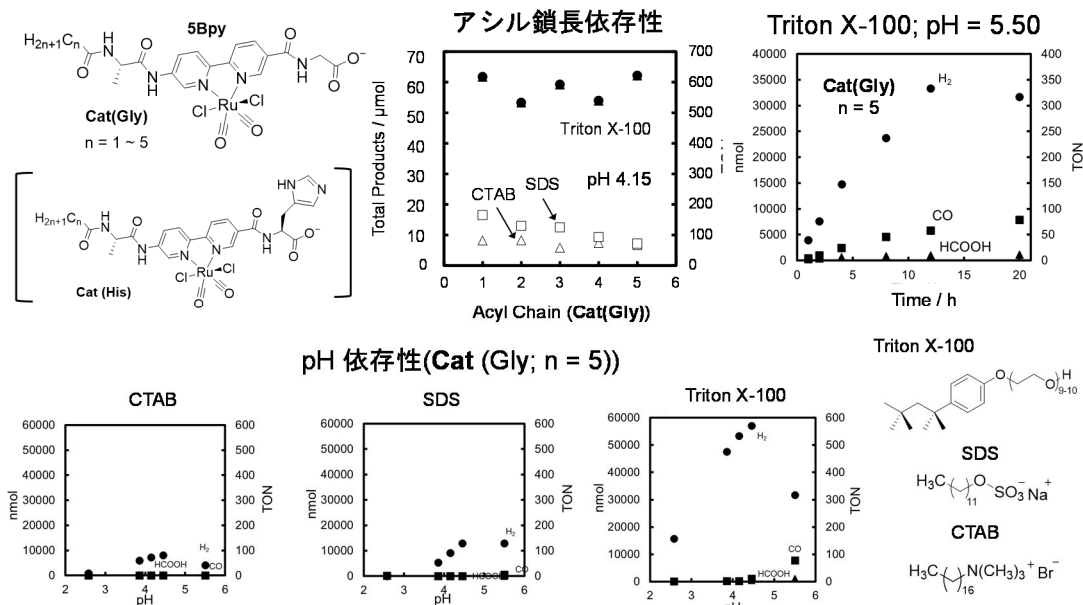


図3. Cat(Gly) ($n=1\sim 5$)を用いたミセル水溶液中における光化学的 CO_2 還元触媒反応。

1. Nakada, A.; Koike, K.; Nakashima, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 1800-1807; Ikuta, N.; Takizawa, S.-y.; Murata, S., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2014**, *13*, 691-702.
2. Ishida, H. *et al.*, *ChemPhotoChem*, **2018**, *2*, 314-322; *Faraday Discussions*, **2017**, *198*, 263-277; *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 10301-10309; *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 3063-3074; *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 10049-10060.
3. Kuramochi, Y.; Masaya Kamiya, M.; Ishida, H. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 3326-3332.
4. Ishida, H.; Kyakuno, M.; Oishi, S. *Biopolymers (Peptide Science)*, **2004**, *76*, 69-82.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 石田 斉	4. 巻 52
2. 論文標題 ルテニウムトリス(ピピリジン)錯体の光増感作用：フォトレドックス触媒反応と人工光合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光化学協会誌	6. 最初と最後の頁 145-148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itoh Kenosuke, Takashino Atsushi, Ohtsuka Atsushi, Kobe Mizuki, Sawamura Shunsuke, Kato Ryo, Hirayama Shigeto, Karaki Fumika, Mizuguchi Takaaki, Sato Noriko, Tokunaga Ken, Toda Yasunori, Suga Hiroyuki, Ishida Hitoshi, Fujii Hideaki	4. 巻 4
2. 論文標題 Cover Feature: Synthesis of 1,2,5 Oxadiazinane Derivatives by Photochemical Cycloaddition of Nitrones with Diaminomethanes (ChemPhotoChem 6/2020)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 382 ~ 382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202000105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 安藤光希、横山鈴奈、矢島辰雄、石田 斉
2. 発表標題 2,2'-ピピラジン配位子を有する新規なルテニウム錯体の合成と光物性
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 定見捷治、石田 斉
2. 発表標題 5,5'位にアミド基を有する 2,2'-ピピリジン配位子をもつルテニウム錯体の光物性・触媒作用
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 陸斗、神戸瑞季、石田 斉
2. 発表標題 両親媒性ペプチド配位子を有するルテニウム錯体の合成とミセル系における光触媒作用
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三宅佑弥、富原大貴、山下晃一、石田 斉
2. 発表標題 RuおよびMnピリジンカルボニル錯体の光化学的還元二量化反応
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川北海斗、石田 斉
2. 発表標題 ピリジン型非天然アミノ酸を含むペプチド配位子による鉄(II)イオンの錯形成
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 陸斗、神戸 瑞季、石田 斉
2. 発表標題 両親媒性ペプチド配位子を有するルテニウム錯体によるミセル系における光化学的CO ₂ 還元反応
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三宅佑弥、富原大貴、山下晃一、石田 斉
2. 発表標題 ルテニウムピピリジンカルボニルダイマーの近赤外吸収
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安藤光希、矢島辰雄、石田 斉
2. 発表標題 電位の異なるルテニウム錯体の合成: Z スキーム型人工光合成を目指して
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 定見捷治、石田 斉
2. 発表標題 ルテニウム(5,5'-ジアミド-2,2'-ピピリジン)錯体による光化学的 CO ₂ 還元触媒反応
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田 斉
2. 発表標題 ペプチドと金属錯体の融合: ペプチド折り紙から人工光合成へ
3. 学会等名 第37回関西地区ペプチドセミナー(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hitoshi Ishida
2. 発表標題 Photocatalytic CO2 Reduction by Ruthenium Complexes towards Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 2nd OUS Frontier Symposium: Functional Complexes and Their New Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hitoshi ISHIDA
2. 発表標題 Ruthenium-Bipyridyl Complexes: from Peptide Origami to Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 15th International Symposium on Science and Technology 2021 (ISST 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 徐 晔・中井 美早紀・矢島 辰雄・石田 斉
2. 発表標題 ジチオジピリジル配位子を有するルテニウム錯体の合成と光反応挙動
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hitoshi ISHIDA
2. 発表標題 Photoredox catalysis: from asymmetric photoreaction to artificial photosynthesis
3. 学会等名 4th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPPCS2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hitoshi ISHIDA
2. 発表標題 Ruthenium-peptide conjugates for photocatalytic carbon dioxide reduction
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Inorganic #237 Photocatalytic Carbon dioxide Reduction (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 謙之介、高篠 諄史、原 彩、水口 貴章、唐木 文霞、平山 重人、長井 賢一郎、佐藤 倫子、鈴木 光明、橋本 雅司、石川 春樹、石田 斉、藤井 秀明
2. 発表標題 イリジウム(III)錯体光増感剤存在下における1,2,5-オキサジアジナン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hitoshi Ishida, Atsushi Ohtsuka, Chiaki Kojima, Jun Itabashi and Masaya Kamiya
2. 発表標題 Peptide Origami toward Artificial Synthesis: Photocatalytic CO2 Reduction by Ruthenium-Peptide Complexes
3. 学会等名 The 18th Akabori Conference (German-Japanese Symposium on Peptide Science) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Hitoshi Ishida	4. 発行年 2022年
2. 出版社 IntechOpen	5. 総ページ数 226
3. 書名 Ruthenium - An Element Loved by Researchers	

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 光エネルギー変換における分子触媒の新展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科 錯体機能化学研究室 https://wps.itc.kansai-u.ac.jp/sakutai/
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------