

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620147

研究課題名(和文) 光エネルギー変換機能をもつベシクル反応系への流動システムの導入

研究課題名(英文) Introduction of flow system to vesicular reaction systems capable of converting light energy to chemical potential

研究代表者

村田 滋 (MURATA, Shigeru)

東京大学・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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、人工的に形成させた球状脂質二分子膜(ベシクル)を反応場を使用し、さらに流動システムを導入することによって、反応効率と拡張性を高めた光化学エネルギー変換システムを構築することを目的としている。当初の計画に従って目的とする流動システムの製作には成功したが、これを二酸化炭素の光還元系に適用するには、送液による圧力変化で溶液中の二酸化炭素濃度が不安定になるなどの問題点があることが判明した。並行して検討したベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元系の高効率化に関する研究では顕著な成果が得られ、水中でアスコルビン酸を電子供与体とした可視光を用いる一酸化炭素発生系の構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to construct efficient and extensible artificial systems capable of converting light energy to chemical potential, the introduction of flow system to the photochemical redox reaction systems using spherical bilayer membranes (vesicles) as reaction fields was examined. Although the flow system was successfully prepared according to the design, several problems arose in application of the flow system to the photochemical CO₂ reduction in vesicular solutions, including fluctuation of CO₂ concentration derived from feeding of the solution with a gear pump. The studies were also done to construct a vesicular system in which CO₂ is reduced photochemically with high efficiency, and a construction of the visible-light-driven CO generation system using ascorbate as an electron donor in an aqueous vesicular solution was achieved.

研究分野：有機光化学

キーワード：光エネルギー変換 ベシクル 二酸化炭素光還元 光水素発生

1. 研究開始当初の背景

緑色植物が営む光合成を人工的に模倣しようとする研究は、昨今のエネルギー問題および環境問題に対する関心の高まりから、大きな注目を集めている。この分野の研究の多くは半導体を用いたものであり、植物のような分子システムを模倣した研究はほとんど行われていない。我々は水中に構築した球状の脂質二分子膜(ベシクル)が、光化学エネルギー変換系、すなわち光によって駆動されるエネルギー蓄積型の酸化還元反応系の反応場として有用であることに注目し、様々な研究を行ってきた。本研究の開始当初には、ベシクルの内部水相から外部水相への方向性をもった光誘起電子輸送反応系や、それを用いたアスコルビン酸を電子供与体とする光水素発生系の構築に成功していた。この反応系では、ベシクルの疎水性膜が内部水相に発生した酸化性化学種と外部水相に生じた還元性化学種との逆電子移動を抑制しており、ベシクルが反応効率の増大に本質的な寄与をしている。

しかし、この反応系は内部水相に封入した電子供与体が消費されると機能しなくなり、しかも電子供与体を供給する適切な方法がないことが致命的な欠陥として指摘されていた。このため、ベシクルを反応場とする光化学エネルギー変換系に持続性をもたせるためには、水を最終的な電子供与体とする反応系を構築するか、あるいは電子供与体を連続的に供給するシステムを設計するかのいずれかを達成する必要がある。

2. 研究の目的

上述の状況を背景として、生化学の実験で使用されている細胞培養装置にヒントを得て、電子供与体を連続的に供給するために流動システムを導入することを着想した。本研究の目的は、ベシクルを反応場とする光化学反応に使用することができる流動システムを備えた反応セルの製作を行い、それが設計通りに作動するかを確認することである。それとともに、流動システムを備えた光反応装置の性能を評価するために、ベシクルを反応場とする反応効率の高い光水素発生系や二酸化炭素光還元系を探索することも、本研究の目的の一つとした。

3. 研究の方法

(1) 流動システムを導入した光反応セルの設計と製作 ベシクルは半透膜を透過できないので、反応セルは透析用のセルロース膜で仕切った二層構造とし、下部にベシクル溶液を入れ、上部を電子供与体を供給するための流動溶液が流れる構造とする。セルの上部には送液のためのシリコンチューブを装着し、送液にはギアポンプを用いる。溶液の下部は石英ガラスとし、下方から光照射ができるようにする。製作した反応セルについて、流動溶液に含まれる溶質が半透膜を介して

十分に拡散できることを確認する。本研究の目的にあう反応セルが完成したら、アスコルビン酸水溶液を流動溶液とし、増感剤、および触媒を疎水場に取り込ませたベシクル溶液による光水素発生反応を試み、流動システムが期待通りに機能するかを確認する。

(2) ベシクルを反応場とする光水素発生反応系の高効率化 研究開始当初にはベシクルを反応場とする光水素発生系として、ピレン誘導体を増感剤に用いてアスコルビン酸(AscNa)を電子供与体、白金()錯体を分子触媒とする系が報告されているだけであった。この反応の効率は低く、また再現性も悪いため、流動システムを備えた光反応セルを適切に評価するには、さらに効率のよい光反応系の探索が必要である。このため、水の還元機能をもつ分子触媒として近年活発に研究されているコバルト()錯体に注目した。特に、合成が比較的容易であるコバルトキシム錯体を白金()錯体に替わる光水素発生系のための触媒として採用し、均一系における反応条件の最適化を行い、ベシクル系への展開を試みた。

(3) ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元系の構築 光水素発生反応とともに二酸化炭素の光還元反応もまた、光合成の人工的模倣研究において目標とすべき課題である。しかし、分子システムによって二酸化炭素を光化学的に還元する反応系に関する研究は皆無といってよい。我々は反応場にベシクルを用いることによって、水溶性に乏しい二酸化炭素還元触媒を水中で機能させることに着目し、ベシクルを反応場とする新規な二酸化炭素の光還元系の構築を試みた。まず、ベシクル疎水場に増感剤と二酸化炭素還元触媒を取り込ませ、外部水相に電子供与体となる AscNa を添加する系の構築を行った。この系は、消費される電子供与体が外部水相にあるため、本研究で製作する流動システムを評価するために適した反応系である。増感剤には可視光を用いることが可能なようにルテニウム()錯体を使用し、また二酸化炭素還元触媒には最も良好な触媒作用をもつことが報告されているレニウム()錯体を用いることとした。

4. 研究成果

(1) 流動システムを導入した光反応セルの製作と評価 すでに若本らは、ジャイアントベシクルを半透膜で仕切ったセルに封じ外部水相を流動させることによって、非平衡下におけるベシクルの形態変化を顕微鏡を用いて観察することに成功している(引用文献)。この研究で用いられたセルを参考として、本研究で目的とする流動システムを備えた光反応セルの製作を試みた。

本研究の流動システムを導入した反応セルは固定相と流動相を半透膜で仕切った二

層構造をもつ。セルを構成する枠型にはポリジメチルシロキサンを使用し、固化させた後に適切な形に成形して用いた。固定相と流動相を仕切る半透膜にはセルロース膜を使用し、純水で十分に洗浄したものをを用いた。ポリジメチルシロキサンの枠型の間に 0.3 mm 程度の厚さのフレームシールを用いて半透膜を挟み込むことによって二層構造とし、流動相側には送液のためのシリコンチューブを装着した。製作したセルの構造を図 1 に示す。

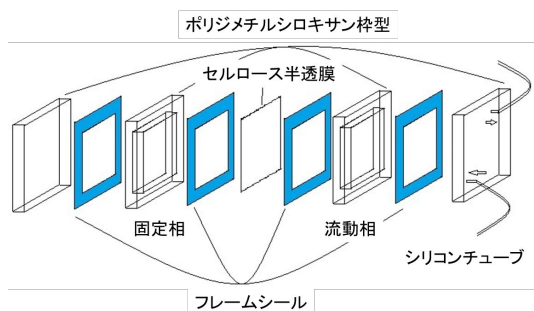


図 1 流動システムを備えた光反応容器の構造

固定相、流動相の幅は 4~5 mm、高さは 3 cm 程度である。なお、申請時の計画では固定相を下方、流動相を上方とする縦型の二層構造を考えていたが、吸収スペクトルの測定を容易に行えるように図 1 のような横型の二層構造に変更した。また、照射には可視光を用いることから、申請時で計画していた石英ガラスの装着は行わないこととした。ギアポンプによりシリコンチューブを通して送液し、液漏れがないことを確認した。

次に、固定相に 1-オクチルピレンを疎水場に取り込ませた DPPC ベシクルを含む Tris-HCl 緩衝液 (pH 7.5, 以下 Tris 緩衝液) を入れ、流動相に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ を含む Tris 緩衝液を送液した。吸収スペクトル測定の結果、流動相のルテニウム錯体は半透膜を通して固定相に拡散すること、また固定相に封じたベシクルは送液しても固定相に保持されることが確認された。こうして、目的とする流動システムを備えた光反応容器の製作に成功した。

(2) 流動システムを導入した反応セルを用いるベシクル溶液の光反応 製作した反応セルがベシクルを反応場とする光反応に使用できるかどうかを、新たに構築した二酸化炭素の光還元反応系を用いて検討した。なお申請時には、白金錯体を触媒とする光水素発生系によって製作した反応セルを評価する計画であったが、発生する水素が微量であることから反応系の評価には適切ではないと判断した。

様々な検討により、増感剤は外部水相に配して流動させ、固定相のベシクル溶液にあらかじめ増感剤と電子供与体を溶かしておくこととした。固定相に二酸化炭素の還元機能

をもつルテニウム錯体 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ を疎水場に取り込ませた DPPC ベシクルを含む Tris 緩衝液を入れ、増感剤となるルテニウム錯体と電子供与体となる AscNa を加え、二酸化炭素を十分に吹き込んだ。流動相に二酸化炭素で飽和させたルテニウム錯体と AscNa を含む Tris 緩衝液を送液し、Xe ランプを用いて固定相側から光照射 ($> 440 \text{ nm}$) を行った。固定相の上部の気相部分をガスタイトシリンジで採取し、GC を用いて成分を分析したところ、4 時間の光照射により $1.3 \mu\text{L}$ の水素の発生が確認されたが、一酸化炭素は検出されなかった。

用いたルテニウム錯体は二酸化炭素を一酸化炭素に還元する選択性の高い触媒機能をもつが、水中では水の還元反応も進行し、水素が副生する。本実験では水素が検出されていることから、流動システムを備えた反応セルは、ベシクルを反応場とする光反応において目的通り機能しているものと推測される。一酸化炭素が検出されなかった理由は、ポンプによる送液によって溶解させた二酸化炭素が気泡となり、溶液中の二酸化炭素濃度が低下したことが考えられる。様々な検討を行ったが、現在のところ改善には至っていない。

以上の結果から、本研究で製作した流動システムを導入した反応セルは、ベシクルを反応場とする光反応に利用できることが明らかになった。しかし、反応物が気体である二酸化炭素の光還元反応に用いるには問題があり、むしろ光水素発生などの反応物が溶液中にある光反応系に適していることが示唆された。今後、ベシクルを反応場とする効率のよい光水素発生系が構築されれば、本研究で製作した流動システムがより有効に利用できることが期待される。

(3) コバルト錯体を触媒に用いたベシクルを反応場とする光水素発生反応系の構築 ベシクルを反応場とする光水素発生系の効率を向上させるために、水の還元反応に対して高い触媒活性をもつことが知られているコバルト錯体 $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ (引用文献) を用いた反応系の構築を検討した。この研究は、白金の代わりに天然存在量が豊富な金属を触媒に用いる点、および有機溶媒を用いることなくコバルト錯体を触媒とする光水素発生系を構築できる点でも意義がある。

コバルト錯体のピリジン配位子の置換基を種々検討した結果、エステル基が良好な結果を与えることが判明し、ベシクル疎水場との親和性を高めるために長鎖アルキル基を導入した新規コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{pyCO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}]$ を合成した。なお、ベシクル調製時の超音波処理の際に Co-N 結合の解離が起こり、それによってベシクル膜内へのコバルト錯体の取り込み量が著しく低下することが判明したが、超音波処理の際に過剰の $[\text{Co}(\text{dmgH})(\text{dmgH}_2)\text{Cl}_2]$ を添加

することにより解離を抑制することができた。様々な条件検討の結果、長鎖アルキル基をもつルテニウム錯体を増感剤、コバルトキシム錯体を触媒として疎水場に取り込ませた DPPC ベシクルを含む Tris 緩衝液に、電子供与体となる AscNa を加えて光照射 (> 390 nm, 3 h) することにより、触媒回転率 6.4 で水素を発生させる反応系の構築に成功した(図 2)。しかし、触媒の取り込み濃度が低いため水素発生量の増大が期待できず、また増感剤の光安定性も十分ではないため、光水素発生効率の向上を目指してさらなる検討が必要である。

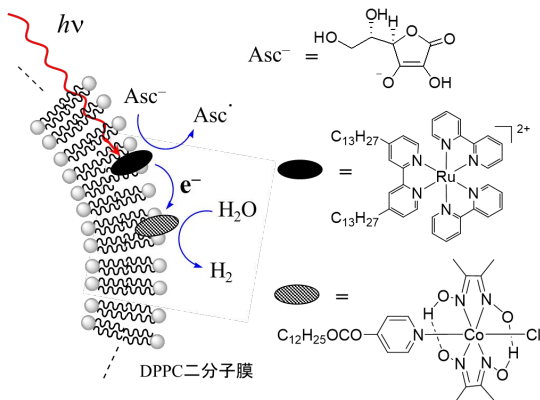


図 2 コバルトキシム錯体を触媒としたベシクルを反応場とする光水素発生系の模式図

(4) ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応系の創出 二酸化炭素の一酸化炭素、あるいはギ酸への光還元については様々な反応系が提案されているが、水溶液中で進行するものはほとんどない。二酸化炭素を一酸化炭素に還元する高い触媒機能をもつルテニウム錯体に、ベシクル膜との親和性を高めるために長鎖アルキル基を導入した新規ルテニウム錯体 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ を合成し、水溶液中における二酸化炭素の光還元系の構築を試みた。

増感剤となる長鎖アルキル基をもつルテニウム錯体と触媒となる $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ をベシクル疎水場に取り込ませた DPPC ベシクルの水溶液を調製し、外部水相に電子供与体 AscNa を添加した系について検討を行った。増感剤や触媒、あるいは電子供与体の濃度を変え、また溶媒の pH や緩衝液の種類を変えて光照射 (> 390 nm) を行い一酸化炭素の発生初速度を求め、反応の最適条件を検討した。この結果、Tris 緩衝液 (pH 6.5) 中で、15 時間の光照射において触媒回転数 190 で一酸化炭素を生成する反応系の構築に成功した(図 3)。副生する H_2 に対する一酸化炭素の物質質量比は 50 程度であり、きわめて選択性の高い二酸化炭素の光還元系といえる。一酸化炭素の発生初速度に対する触媒や電子供与体濃度依存性などに基づいて、反応機構についても詳細に議論した。本研究の結果は英国の光化学の専門誌に投稿し、査読委員から高い評価

を得た。

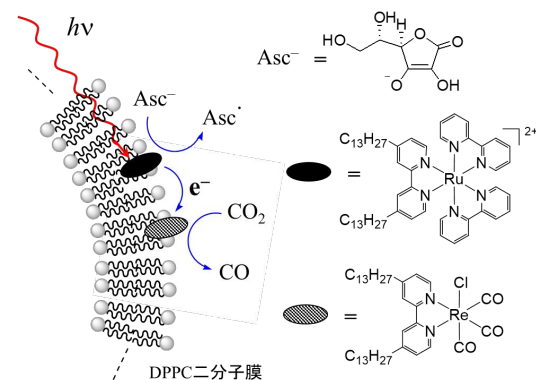


図 3 ルテニウム錯体を触媒としたベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応系の模式図

<引用文献>

- T. Tomita, T. Sugawara, Y. Wakamoto, Multitude of Morphological Dynamics of Giant Multilamellar Vesicles in Regulated Nonequilibrium Environments, *Langmuir*, **2011**, 27, 10106-10112.
- P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, A Homogeneous System for the Photogeneration of Hydrogen from Water Based on a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore and a Molecular Cobalt Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12576-12577.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

- R. Aboshi, S. Takizawa, S. Murata, Visible-light-driven Electron Transport across Vesicle Membrane Sensitized by Cationic Iridium Complexes, *Chem. Lett.*, 査読有, **44**, 2015, 563-565.

- N. Ikuta, S. Takizawa, S. Murata, Photochemical reduction of CO_2 with ascorbate in aqueous solution using vesicles acting as photocatalysts, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 査読有, **13**, 2014, 691-702.

[学会発表](計 7 件)

- 生田 直也, 滝沢 進也, 村田 滋, アニオン性コバルト錯体を触媒とした光水素発生反応のベシクル系への展開, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学(京都府京田辺市)。

- 小池 桃代, 松島 聡子, 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光水素発生反応の高効率化, 2015 年光化学討論会, 2015 年 9 月 9 日, 大阪市立大学(大阪府大阪市住吉区)。

滝沢 進也, 生田 直也, 村田 滋, トリス

シクロメタレート型イリジウム錯体を増感剤とするベシクル中における二酸化炭素光還元, 2015年光化学討論会, 2015年9月9日, 大阪市立大学(大阪府大阪市住吉区).

松島 聡子, 滝沢 進也, 村田 滋, アスコルビン酸を電子供与体に用いたベシクルを反応場とするコバルト錯体を触媒とした光水素発生, 2014年光化学討論会, 2014年10月11日, 北海道大学(北海道札幌市).

松島 聡子, 滝沢 進也, 村田 滋, コバルト錯体を触媒とするベシクル中の光水素発生反応の効率向上, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).

生田 直也, 滝沢 進也, 村田 滋, ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応と反応効率に及ぼす増感剤の置換基効果, 2013年光化学討論会, 2013年9月11日, 愛媛大学(愛媛県松山市).

松島 聡子, 生田 直也, 滝沢 進也, 村田 滋, ベシクルを反応場とする新規コバルト錯体を触媒とした光水素発生反応, 2013年光化学討論会, 2013年9月11日, 愛媛大学(愛媛県松山市).

〔その他〕

ホームページ等

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

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

(2) 研究協力者

滝沢 進也 (TAKIZAWA, Shin-ya)

生田 直也 (IKUTA, Naoya)