

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410076

研究課題名(和文) 新規なペプチド連結ルテニウム二核錯体の合成と光化学的CO₂還元反応への応用研究課題名(英文) Synthesis of Novel Diruthenium-Peptide Complexes: Application to Photocatalytic CO₂ Reduction

研究代表者

石田 斉 (Ishida, Hitoshi)

北里大学・理学部・准教授

研究者番号：30203003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ルテニウム-ピリジン錯体は、二酸化炭素(CO₂)を一酸化炭素(CO)あるいはギ酸(HCOOH)へと二電子還元できる高活性な触媒である。還元反応に必要な電子を、光増感分子を利用する光反応で供給することによって、光化学的CO₂還元触媒反応系を構築することができる。特に光増感分子と触媒分子を結合することによって高効率な電子供給が実現すると期待されるが、合成上の難しさから研究例は多くない。本研究では、合成上の自由度が高い人工ペプチド鎖でこれらの分子を連結することによって、高効率な光化学的CO₂還元触媒系を構築した。

研究成果の概要(英文)：Ruthenium-bipyridyl complexes are excellent catalysts for reduction of carbon dioxide (CO₂) to carbon monoxide (CO) or formic acid (HCOOH) as the two-electron reduction product. We can construct a photochemical CO₂ reduction catalytic system by utilizing a photo-sensitizer. Binding the photosensitizing molecule with the catalyst seems to realize an efficient electron transfer system, however there are a few of works on systematic syntheses because of their synthetic difficulties. In this work, we have successfully synthesized novel supramolecular photocatalysts in which these molecules bind together with an artificial peptide.

研究分野：錯体化学、光化学、生体機能関連化学

キーワード：CO₂還元 光触媒 人工光合成 ルテニウム ペプチド 非天然アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

大気中の CO₂ 濃度増大による地球温暖化等の環境問題、化石燃料の大量消費による資源枯渇の問題、それに付随するエネルギー問題に関連して、CO₂ を有効利用しようとする CO₂ 資源化が注目を集めている。大気中の CO₂ 濃度増大は地球温暖化の原因とされているだけでなく、海洋の pH を低下させ生態系に深刻な問題をもたらしている。CO₂ 資源化研究のなかでも CO₂ 還元反応は反応の単純さから電気化学的方法を中心に古くから研究されてきた。例えば、CO₂ を二電子還元することにより一酸化炭素 (CO) あるいはギ酸 (HCOOH) が生成する (式(1)(2))。



これらの反応の熱力学的平衡電位はそれぞれ -0.53 V および -0.61 V vs. NHE (pH 7) であるが、実際にはこれより負側の電位をかける必要がある。この平衡電位と実際に必要な電位の差を過電圧といい、反応の活性化エネルギーに対応するが、触媒を用いることにより活性化エネルギーを下げ、平衡電位に近づけることができることから、これまでに様々な触媒が研究されている。ルテニウム-ピピリジン錯体は優れた CO₂ 還元触媒であり、共存するプロトンの還元に伴う水素発生より、CO₂ 還元を選択的に行うことが知られている。その還元生成物である CO またはギ酸の選択性は反応条件によって異なるが、CO 生成については CO₂ が炭素原子で金属に配位した ¹-CO₂ 付加錯体を経由する機構が、ギ酸生成はプロトンが金属に配位したヒドリド錯体に CO₂ が挿入反応を起こす機構が一般的に支持されている (図 1)。しかし微妙な反応条件

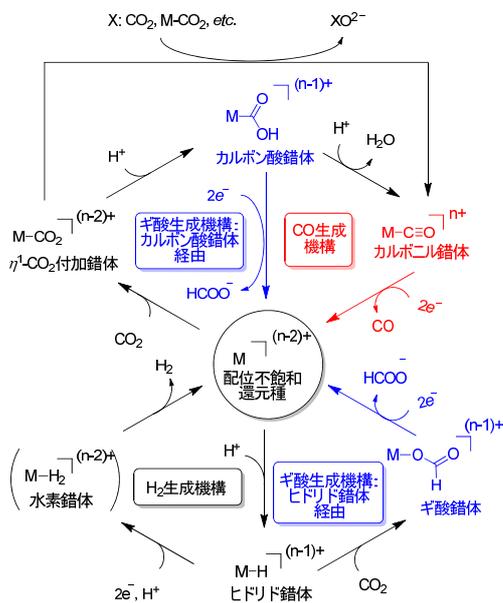


図 1. 金属錯体を触媒とする CO₂ 還元反応において提唱されている一般的反応機構。

の違いによる生成物選択性 (CO/HCOO⁻) を説明するために、カルボン酸錯体からギ酸が生成する機構や、逆にギ酸錯体からカルボン酸錯体が生成する機構などが提案されているが、電気化学的還元反応では電極上に吸着したわずかな触媒が反応することから、活性種を捉えることが難しく、研究者の間でも議論が続いている。

一方、光 (誘起) 電子移動反応を用いて、電極からの代わりに光化学的に電子を供給することができる。例えば、ルテニウムトリス (ピピリジン) 錯体 ([Ru(bpy)₃]²⁺) と電子源として 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) を共存させ、可視光 (> 400 nm) をあてると、[Ru(bpy)₃]²⁺ が励起状態になり BNAH から電子を受け取ることで還元体 [Ru(bpy)₃]⁺ が生じる。この還元体は触媒に電子を渡すことにより元の状態に戻る。触媒はこの電子移動を 2 回受けることで、CO₂ を二電子還元すると考えられる (図 2)。このように、電気化学的に CO₂ を二電子還元できる触媒を光化学的反応においても利用することができるが、電子供給の方法が異なるものの、電子を受け取った後の触媒反応機構は同じであると考えられている。またこの光触媒反応は均一系であることから触媒活性種の同定や捕捉が、電極表面などの不均一系に比べて容易であることから、反応機構を理解しやすいことが期待される。

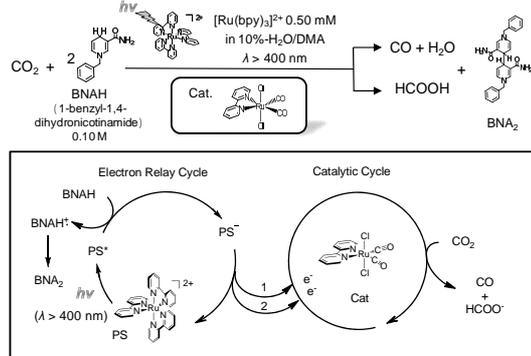


図 2. 光増感剤 (PS) と触媒 (Cat) を組み合わせた光化学的 CO₂ 還元触媒反応。

上記の系の [Ru(bpy)₃]²⁺ のように、光を吸収して電子を授受する分子を光増感分子という。光増感分子を利用する光触媒系では、光増感分子と触媒が結合しているほうが電子移動しやすくなると期待されることから、これらを共有結合で接続した分子が開発されており、「超分子光触媒」とよばれている。一般的な「超分子」の定義とは異なり、2 つ以上の別種の機能を一分子に備えている分子のことを指す。ここで、光増感部位と触媒部位を接続するリンカーの長さや種類の違いが光触媒反応に及ぼす効果を調べることは、高効率な超分子光触媒を開発する上で重要であると考えられるが、系統的に構造の異なる分子を合成することは一般的に難しく、研究は進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では *Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ 型錯体を触媒とする光化学的 CO₂ 還元反応について、均一系触媒反応である利点を生かして触媒反応機構に関する情報を得ること、さらに光増感分子と触媒分子をペプチド鎖で連結した新規な超分子光触媒を開発することによって、光増感部位と触媒部位のリンカーを系統的に変化させることが可能であることを示すことを目的とする。

ここでは、以下の4点について報告する。

- (1) *Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂による光化学的 CO₂還元反応の触媒濃度依存性
- (2) 5,5'-ジアミド-2,2'-ビピリジン配位子とするルテニウム錯体触媒による光化学的 CO₂還元反応
- (3) 光増感部位と触媒部位をペプチド鎖で連結した超分子光触媒による光化学的 CO₂還元反応
- (4) メソポーラス有機シリカを担体とするルテニウム錯体触媒の開発と光化学的 CO₂還元反応

3. 研究の方法

Trans(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂型錯体は、ビピリジン配位子とルテニウム(カルボニル)ポリマー [Ru(CO)₂Cl₂]_n をメタノール中、反応させることにより合成した。光化学的 CO₂還元反応は、[Ru(bpy)₃]²⁺ (光増感剤)、*Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ (触媒)、BNAH (電子源)を溶解した10%-水/*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMA)溶液に、CO₂をバブリングすることにより飽和溶液をつくり、メリーゴーラウンド型光照射装置を用いて400 W 高圧水銀ランプにより可視光照射 (> 400 nm)を行った。生成物であるCOおよびギ酸は、ガスクロマトグラフを用いて分析、定量した。

4. 研究成果

- (1) *Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂による光化学的 CO₂還元反応の触媒濃度依存性 (論文2, 5, 6)

光増感剤として [Ru(bpy)₃]²⁺ 5 × 10⁻⁴ M、電子源として BNAH 0.10 M、触媒として *Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ を溶解した CO₂ 飽和-水/DMA (1:9)溶液に可視光を照射することによって光化学的 CO₂還元反応を行ったところ、水素発生はほとんど見られず、触媒的なCOおよびギ酸の生成が観測された。この反応条件では、ギ酸はギ酸イオン(HCOO⁻)として存在することから、以下、このように表記する。触媒濃度が 5.0 × 10⁻⁶ M (5.0 μM) のとき、光照射5h後にはCO₂還元生成物(CO + HCOO⁻)のターンオーバー数(TON)は約4,000に達した。ターンオーバー数とは触媒サイクルの回転数を表す数値で、触媒の耐久性を示している。図3には、反応初速度に対応する光照射30min後の反応生成物の触媒濃度依存性を示している。反応初速度は触媒濃度が高くなるにしたがって速くなるが、触媒

濃度 20 μM 程度以上では反応速度は一定になる。これは光増感剤からの電子供給速度が律速になるためである。興味深いことに、ギ酸生成は触媒濃度が高くなるに従い増加するのに対し、CO生成は反応速度が最速に達するとともに減少に転じる。このため、生成物選択性(CO/HCOO⁻)は触媒濃度が高くなるにしたがって低くなった。このような生成物選択性の触媒濃度依存性は、従来考えられてきたヒドリド錯体経由の機構や¹-CO₂付加錯体経由の機構では説明することができない。

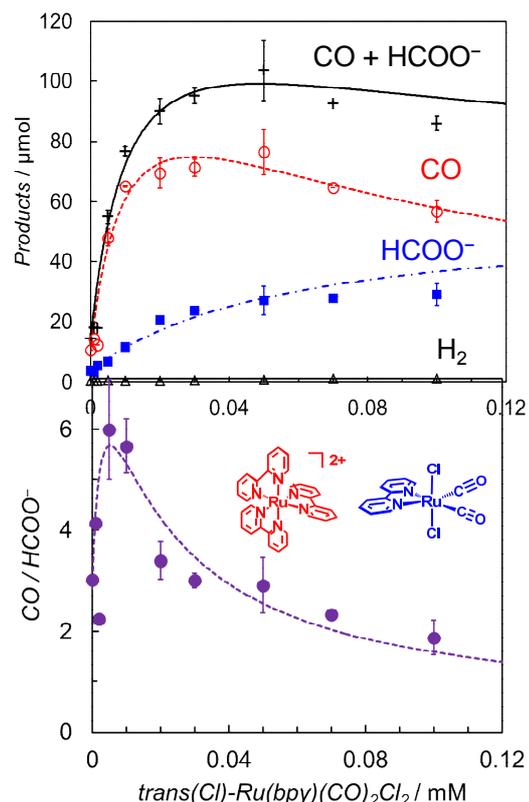


図3. 反応生成物量(30 min後)の触媒濃度依存性(フィッティングカーブは反応速度論解析に基づく)。

そこで我々は、触媒高濃度では触媒二量体を形成し、この二量体がCO₂を選択的にギ酸へと還元すると考え、図4のような反応機構を提案した。この触媒反応機構を基に反応速度式を検討し、反応速度の触媒濃度依存性を検討したところ、図3のフィッティングカーブが示すように、実測値とよい一致を示した。しかしながら、Ru(I)-Ru(I)ダイマーは共存する光増感剤の[Ru(bpy)₃]²⁺の吸収と重なることから、分光学的にその生成を確認することはできなかった。ここで我々は逆に立体障害により二量化できないルテニウム錯体として5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを配位子とする*Trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂型錯体を合成し、その光化学的CO₂還元触媒活性を検討した(図5)。その結果、わずかにギ酸生成が見られるが、触媒濃度に依存せず触

媒非存在下においても生成することから、この少量のギ酸生成は光増感剤である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 由来の反応であると考えることができ、かさ高い置換基を有するルテニウム錯体は選択的に CO を生成することを示すことによって図4の反応機構の妥当性を証明することができた。

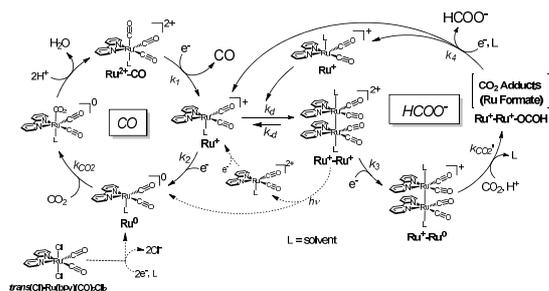


図4. 触媒高濃度条件下においてRuダイマーが生成する CO_2 還元触媒反応機構.

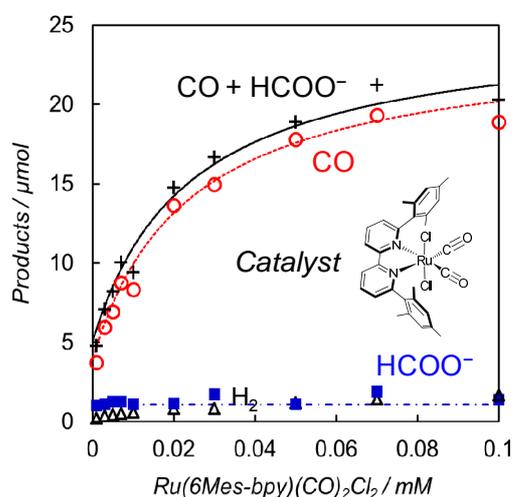


図5. 2,2'-ピピリジン配位子の5,5'位にかさ高い置換基を有する触媒による光化学的 CO_2 還元反応.

この触媒濃度依存性は、10%-水/DMA 中では観測されたが、プロトン源として水の代わりにエタノール(EtOH)を用いた場合には観測されず、強い溶媒依存性を示すことが明らかとなった。EtOH/DMA 中におけるギ酸生成は単核錯体触媒からの生成と考えられるが、40%-EtOH/DMA 中、触媒反応の温度依存性(-30 - 40 °C)を調べることによって、 CO 生成とギ酸生成の活性化エネルギー差が約 3.06 kJ mol^{-1} (298 K)であることが示された。

(2) 5,5'-ジアミド-2,2'-ピピリジンを配位子とするルテニウム錯体触媒による光化学的 CO_2 還元反応 (論文4)

ペプチド鎖を接続したルテニウム錯体の開発に先立って、2,2'-ピピリジン配位子の5,5'位にアミド基を有する *Trans(Cl)*- $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 型錯体の CO_2 還元触媒活性を検討した(図6)。非対称ピピリジンが配位する場合、*Cis(Cl)*錯体が副生すると異性体混

合物となることから *Trans(Cl)*体を選択的に得る必要がある。我々は、原料の $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ を反応前にメタノール中で加熱することにより副反応を起こす不純物を分解させ、5,5'-ジアミド-2,2'-ピピリジンとの反応を比較的温和な条件で行うことにより、目的物を高い収率で得ることができることを見出した。得られたルテニウム錯体を触媒とする光化学的 CO_2 還元反応を行い、照射30 min後の CO_2 還元反応のターンオーバー数で評価したところ、5,5'-ジアミノ-2,2'-ピピリジン誘導体が最も活性が高く、ジカルボン酸誘導体の活性が最も低くなり、5'-アミノ-2,2'-ピピリジン-5-カルボン酸(5Bpy)誘導体の活性がそれらの間になる結果が得られた。そこでこれらのルテニウム錯体の第一還元電位に対して触媒活性をプロットしたところ、還元電位が負側になるほど活性が高くなること示された(図7)。反応の遷移状態の活性化エネルギーが配位子の置換基の存在によってそれほど大きな電子的影響を受けないと仮定すると、この結果は還元電位が負側になるほど還元体のエネルギーは高くなることから活性化エネルギーが小さくなるためと理解できる。研究者の間では一般的に錯体触媒の還元電位が負側であるほど活性が高いことは知られていたが、本研究のようにきれいな相関を示した例はなく、論文発表にあたって Cover Picture に採択されるなど高い評価を得た。

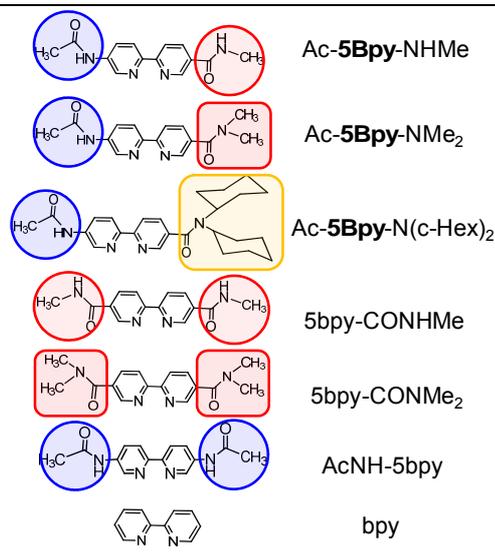
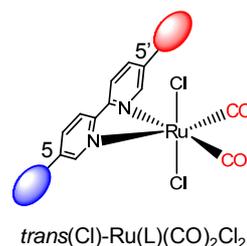


図6. 5,5'位にアミド基を有する2,2'-ピピリジンを配位子とするルテニウム錯体触媒.

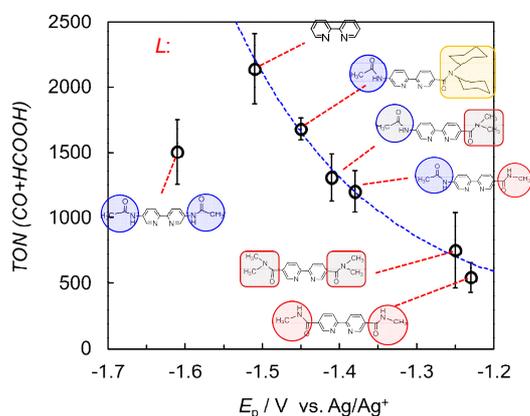


図 7. ルテニウム - アミド錯体の還元電位と CO_2 還元触媒活性との相関.

(3) 光増感部位と触媒部位をペプチド鎖で連結した超分子光触媒による光化学的 CO_2 還元反応 (論文準備中)

光増感部位と触媒部位をペプチド鎖で接続するために、ピペリジン型非天然アミノ酸 (5Bpy) と、それに $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$ (DMSO: ジメチルスルホキシド) を反応させて合成した光増感ユニット (PS) を用意し、Fmoc 固相法によるペプチド合成で順次アミノ酸を接続した後、 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ を反応させることで触媒部位 (Cat) を導入した (図 8)。PS と Cat を接続するリンカー部分には、フレキシブルなペプチド鎖として -GGGG- 配列を有するものと、ターン構造をとることが知られている -GPVG- 配列を選択した。また比較のために PS および Cat 錯体も合成し、混合系での光触媒作用も検討した。その結果、連結したルテニウム二核ペプチド錯体は混合系より活性が高く、連結により電子移動効率が高くなったことが示された。また -GPVG- 配列を有するペプチド錯体は、フレキシブルな -GGGG- 配列より触媒活性が高くなり、リンカー部分がターン構造をとることによって PS-Cat 間距離が近接したためと考えられる。

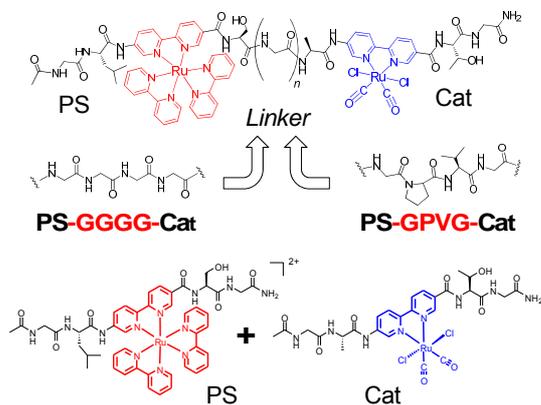


図 8. 光増感部位 (PS) と触媒部位 (Cat) をペプチド鎖で連結したルテニウム二核錯体.

(4) メソポーラス有機シリカを担体とするルテニウム錯体触媒の開発と光化学的 CO_2 還元反応 (論文 1)

光増感部位と触媒部位を担体に導入し、不均一触媒を得ることで、反応物・生成物との分離・触媒回収が容易になることが期待できる。我々は、豊田中央研究所の稲垣伸二博士のグループとの共同研究により、ピペリジン骨格を有するメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) に光増感部位と触媒部位を順次導入した触媒 $\text{Ru}(\text{PS})_x\text{-Ru}(\text{Cat})_y\text{-PMO}$ を合成した (図 9)。光増感部位導入率 x は導入後にエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により定量し、触媒部位導入率 y は光脱カルボニル化反応により生成した CO を定量することにより行った。得られた触媒を用いて光化学的 CO_2 還元反応を行ったところ、 $\text{Ru}(\text{PS})$ 導入率が高いほど触媒活性が高いことが示された。また反応後、触媒を回収して再利用したところ、触媒活性はほとんど低下しないことも確認できた。本研究結果も論文発表にあたって高い評価を得、Cover Picture に採択された。

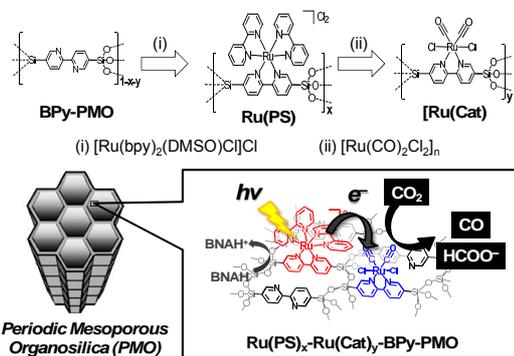


図 9. 光増感部位 ($\text{Ru}(\text{PS})$) と触媒部位 ($\text{Ru}(\text{Cat})$) を修飾した BPy-PMO 触媒.

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 8 件、全て査読有)

Yusuke Kuramochi, Masato Sekine, Kyohei Kitamura, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Soichi Shirai, Shinji Inagaki* and Hitoshi Ishida*, "Photocatalytic CO_2 Reduction by Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) Containing Two Different Ruthenium Complexes as Photosensitizing and Catalytic Sites" *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, accepted article, DOI: 10.1002/chem.201701466. 【selected as Cover Picture】

Hitoshi Ishida* and Akihiko Sakaba, "Temperature Dependence of Photocatalytic CO_2 Reduction by *Trans*(Cl)- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$

(CO)₂Cl₂: Activation Energy Difference between CO and Formate Production”, *Faraday Discussions*, **2017**, *198*, 263 – 277, DOI: 10.1039/c6fd00242k.

Hitoshi Ishida*, Jean-Claude Bünzli, and Andrew Beeby, “Guidelines for Measurement of Luminescence Spectra and Quantum Yields of Inorganic Compounds, Metal Complexes and Materials”, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*(7), 701–711, DOI 10.1515/pac-2014-0706. 【Open Access】

Yusuke Kuramochi, Kyohei Fukaya, Makoto Yoshida, and Hitoshi Ishida*, “*Trans*(Cl)-Ru(5,5’-diamide-2,2’-bipyridine)(CO)₂Cl₂: Synthesis, Structure and Photocatalytic CO₂ Reduction Activity”, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(28), 10049–10060, DOI:10.1002/chem.201500782. 【selected as Cover Picture】

Yusuke Kuramochi, Jun Itabashi, Kyohei Fukaya, Akito Enomoto, Makoto Yoshida, and Hitoshi Ishida*, “Unexpected effect of catalyst concentration on photochemical CO₂ reduction by *trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂: new mechanistic insight into the CO/HCOO⁻ selectivity”, *Chemical Science*, **2015**, *6*, 3063 – 3074, DOI: 10.1039/C5SC00199D. 【Open Access】

Yusuke Kuramochi, Masaya Kamiya, and Hitoshi Ishida*, “Photocatalytic CO₂ Reduction in *N,N*-Dimethylacetamide/Water as an Alternative Solvent System” *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 3326–3332, DOI: 10.1021/ic500050q.

Wade B. Wilson, Kevin Stark, Dean B. Johnson, YiXin Ren, Hitoshi Ishida, David L. Cedeño,* and Lisa F. Szczepura* “Photophysical Properties of a Series of Rhenium Selenide Cluster Complexes Containing Nitrogen Donor Ligands” *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 2254–2261, DOI:10.1002/ejic.201301626.

Hitoshi Ishida*, Yusuke Kuramochi, Tokushi Sato, Shunsuke Nozawa and Shin-ichi Adachi, “XAFS Measurements for the reaction intermediate in carbon dioxide reduction catalyzed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺” *Photon Factory Activity Report 2013 PART B Users' Report*, 369 (2014).

〔学会発表〕(計 59 件)

国際会議での招待講演 6 件、依頼・一般講演 12 件、他 国内学会での講演 41 件

Hitoshi ISHIDA, “Supramolecular Ruthenium Complexes Bridged with Peptides for

Photochemical CO₂ Reduction Catalysts”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Inorganic Session #239, December 18, 2015, Honolulu, Hawaii, USA 【招待講演】など

〔図書〕(計 7 件)

石田 斉、「CO₂ 資源化への化学的・生物学的アプローチ 研究者はどう戦い、何を狙うのか?」, *化学と工業* Vol. 69, No. 11 特集 CO₂ 資源化: 研究者たちの挑戦, pp. 948-950 (2016).

石田 斉、「タンパクの蛍光ラベル化」, *光と生命の事典* (日本光生物学協会 光と生命の事典編集委員会 編) 朝倉書店 2016 年 02 月 25 日 (ISBN978-4-254-17161-7 C3545) .

石田 斉、「金属錯体触媒による CO₂ 還元反応: 一酸化炭素 / ギ酸生成選択性に関する最近の議論」, *新学術人工光合成 ニュースレター* 第 3 巻 第 10 号 (2016.01.05) .

石谷 治・野崎浩一・石田 斉編著、「人工光合成: 光エネルギーによる物質変換の化学」(複合系の光機能研究会選書 2) 三共出版、2015 年 9 月 10 日出版 (ISBN 9784782707104) .

『光化学の事典』 7.3 光化学とエネルギー 「2 人工光合成」 石田 斉 朝倉書店 (2014 年 6 月) ISBN 978-4-254-14096-5.

石田 斉、「金属錯体の発光測定における最近の動向 (Recent Trend in the Measurements of Luminescence Spectra and Quantum Yields of Metal Complexes)」, *錯体化学会誌 Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, Vol. 64, pp. 14-24 (2014) (Nov. 2014; ISSN: 1882-6954).

石田 斉、「ルテニウム錯体を利用した人工光合成システムの構築」, p. 277-285、『生体模倣技術と新材料・新製品開発への応用』第 3 章 第 2 節、田崎裕人・文部科学省 (著)、技術情報協会 (2014) (ISBN: 978-4861045363).

〔その他〕

ホームページ等

<http://kerid-web.kitasato-u.ac.jp/Profiles/35/0003489/profile.html>

6. 研究組織

研究代表者

石田 斉 (ISHIDA HITOSHI)

北里大学・理学部・准教授

研究者番号: 30203003