

# 博士論文

論文題目 人工光合成系の構築を目的とした  
ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応

氏名 生田 直也

# 博士学位論文

## 人工光合成系の構築を目的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

第1章 序論	1
1.1 自然界における光合成	1
1.1.1 アンテナ複合体による光エネルギーの捕集	1
1.1.2 反応中心における電荷分離状態の形成	4
1.1.3 電荷分離状態が持つエネルギーの化学エネルギーへの変換	6
1.2 光合成の人工的な模倣系	10
1.2.1 光エネルギー捕集系	10
1.2.2 電荷分離状態の形成	12
1.2.3 化学エネルギーの固定	18
1.3 二酸化炭素の光還元反応	22
1.3.1 レニウム錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応	22
1.3.2 ルテニウム錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応	23
1.3.3 コバルト錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応	23
1.4 本論文の構成	24
参考文献	25
第2章 ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応	27
2.1 序	27
2.1.1 レニウム錯体を触媒、ルテニウム錯体を増感剤とした二酸化炭素の光還元反応	27
2.1.2 反応系の設計	29
2.2 結果と考察	34

2.2.1	金属錯体の合成	34
2.2.2	金属錯体の光物性と電気化学的特性	36
2.2.3	金属錯体のベシクルへの取り込み	40
2.2.4	二酸化炭素の光還元反応	45
2.2.5	ルテニウム錯体の光吸収と錯体濃度依存性	47
2.2.6	光強度依存性	51
2.2.7	アスコルビン酸イオンの濃度依存性と反応による消費	52
2.2.8	ルテニウム錯体の濃度依存性	54
2.2.9	緩衝液の効果	57
2.2.10	光反応に伴う吸収スペクトルの変化	59
2.2.11	増感剤の発光のアスコルビン酸イオンによる消光実験	60
2.2.12	二酸化炭素の光還元反応機構	62
2.3.	結論	68
2.4.	実験の部	69
2.4.1	使用機器および試薬	69
2.4.2	合成実験	70
2.4.3	ベシクル調製	72
2.4.4	消光実験	72
2.4.5	光還元反応	73
2.4.6	Stern-Volmer プロットの補正	73
	参考文献	75

### 第3章 二酸化炭素の光還元反応における増感剤の置換基効果 77

3.1	序	77
3.1.1	増感剤の置換基効果	77
3.1.2	増感剤の分子設計	79
3.2	結果と考察	81
3.2.1	増感剤の合成	81
3.2.2	増感剤の光化学、電気化学的特性	82
3.2.3	二酸化炭素の光還元反応における増感剤の置換基効果	87

3.3	結論	93
3.4	実験の部	94
3.4.1	使用機器および試薬	94
3.4.2	合成実験	95
3.4.3	DPPC ベシクルの調製および増感剤の取り込み濃度の算出	97
3.4.4	二酸化炭素の光還元反応	97
3.4.5	相対吸収光量の算出	97
	参考文献	99
第4章	総括	100

# 第1章 序論

本論文は、自然界で行われている光合成を人工的に模倣することを目的とした二酸化炭素の光還元反応に関する論文である。本章では自然界における光合成について概観した後、光合成を人工的に模倣した系として、電荷分離状態の形成や光水素発生および二酸化炭素の光還元系に関するこれまでの研究を紹介し、本研究の目的と本論文の構成を述べる。

## 1.1 自然界における光合成

自然界における光合成は、(1)アンテナ複合体による光エネルギーの捕集、(2)反応中心における電荷分離状態の形成、(3)電荷分離状態が持つエネルギーの化学エネルギーへの変換、という三つの過程をたどり、太陽光エネルギーを用いて二酸化炭素を糖へ還元的に変換している<sup>1,2</sup>。この過程においては、光化学的な反応によって水を酸素に酸化し、強い還元力を持つ NADPH が合成されるとともに、プロトン濃度勾配を形成しそのエネルギーを用いて ADP から ATP が合成される。このようにして形成された NADPH と ATP を用いて、カルビン回路と呼ばれる酵素反応により二酸化炭素をグルコースに還元している。これは、光エネルギーを化学エネルギーに変換する過程と見ることができ、その効率は非常に高い。

これらの過程の詳細は非常に複雑なシステムであるが、先に述べた(1)-(3)の三つの過程で理解することができる。以下にそれぞれの過程について詳しく述べる。

### 1.1.1 アンテナ複合体による光エネルギーの捕集

光捕集系は色素タンパク質により構成されている。多数の色素が集積した構造を持つアンテナ複合体によって光エネルギーが吸収されると、色素間での励起エネルギー移動を繰り返し、最終的にエネルギーは反応中心へ移動する。アンテナ複合体はクロロフィル *a* などの種々の色素により可視光領域の広い範囲に強い吸収を持ち、これらの色素の配置と配向が最適化されていることで、最小限の損失で反応中心への励起エネルギーの移動が行われている。また、異なる生物間においても反応中心の基本的な構造が類似し

ているのに対し、アンテナ複合体は多種多様であることが知られている。この多様性により、それぞれの生物の環境に応じた高効率な光エネルギーの捕集、励起エネルギーの移動が行われている。

この光捕集アンテナ分子についてよく研究されているものとして、紅色光合成細菌が挙げられる。1995年、McDermottらにより、紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas acidophila* の光捕集複合体 B800-B850(LH2)の構造が、X線構造解析により 2.5 Å の分解能で決定された(Fig. 1-1)<sup>3</sup>。光捕集をする色素バクテリオクロフィル *a*(Bchl-*a*)は、アンテナ複合体の表層部に存在し、二つのグループを形成している。一つのグループは18個の Bchl-*a* 分子が重なりながら膜に対して垂直に配置され、円形の構造体を成している。これらは、分子同士が重なり合うことで互いに強く相互作用しており、アンテナ複合体における 850 nm 付近の光の吸収を行っている。もう一方のグループは、その外側に 9 個の Bchl-*a* 分子が膜に対して平行に配置されている。これらの分子の間に相互作用はほとんどなく、800 nm 付近の光を吸収している。また、1997年、Walz と Goshにより、光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* 由来の LH1-RC 複合体の結晶が調製され、電子顕微鏡像が得られた。これにより、反応中心が LH1 の柱の中にあることがわかった<sup>4</sup>。さらに、Huらはバクテリアの光合成ユニットについて、Fig. 1-2 のようなモデルを提唱した<sup>5</sup>。LH1 複合体はタンパク質に組み込まれたクロロフィルとカロテノイドから構成されており、反応中心を取り囲むように存在している。同様の環状の集合体が反応中心からさらに離れた位置に存在し、LH2 を形成している。これらのアンテナ捕集系によって吸収されたエネルギーは、環状の LH1 や LH2 を経由しつつ最終的に反応中心へ移動する。ここではよく研究されている紅色光合成細菌の例を挙げたが、前述のように、アンテナ複合体は生物により多種多様な構造を持つ。しかし、それらのシステムは理想的な形をしており、多数の色素によって吸収された光エネルギーは、非常に高い効率で反応中心に移動する。

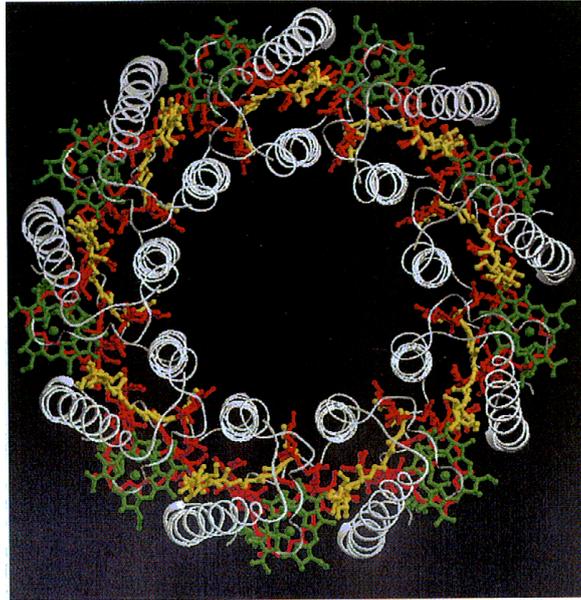


Fig. 1-1 B800-B850 光捕集複合体のイメージ<sup>3</sup>。外周部に Bchl-*a* による B800 光捕集系の環(緑)が形成され、内部に Bchl-*a* による B850 光捕集系(赤)が形成されている。

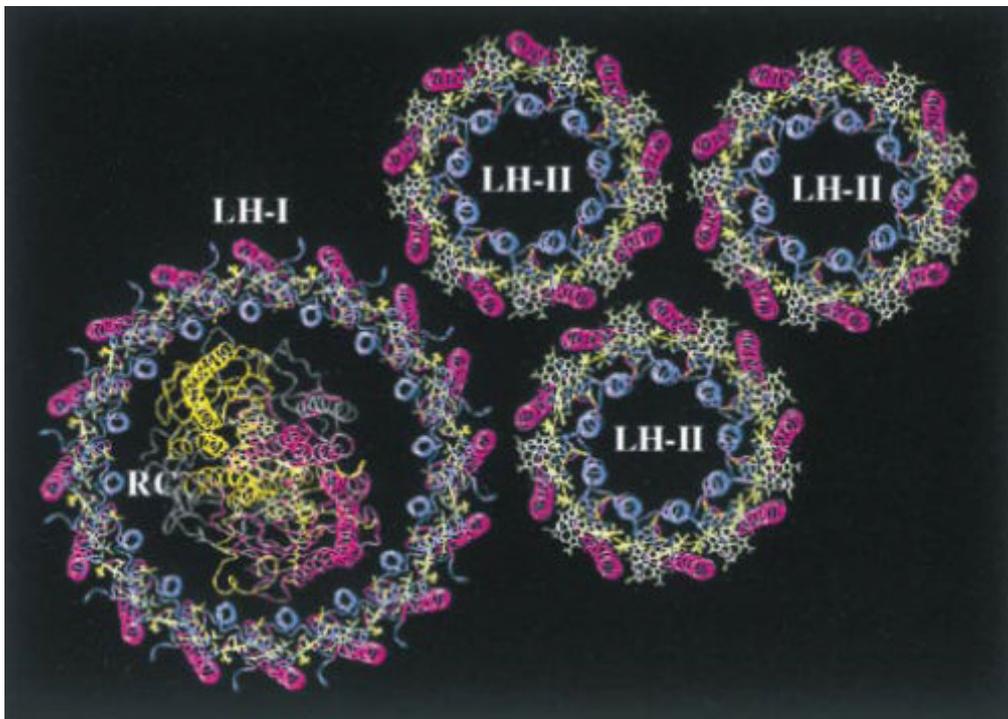


Fig. 1-2 光合成細菌の光捕集系のモデル<sup>5</sup>

### 1.1.2 反応中心における電荷分離状態の形成

緑色植物において、光捕集系によって反応中心に移動した励起エネルギーは、Fig. 1-3 に示す電子移動過程によって電荷分離状態を形成するとともに、チラコイド膜内外にプロトン濃度勾配を作る。この電子移動過程に関わる種々の分子の酸化還元電位を示したものが Fig. 1-4 であり、この図は Z-スキームと呼ばれる。

これらの図から、光捕集系によって P680、P700 という二種類のクロロフィル二量体に移動した光エネルギーにより多数の酸化還元化学種の中の電子移動過程が進行し、その結果、水から NADP<sup>+</sup> への電子移動とともに、膜の内外にプロトン濃度勾配が形成されることがわかる。また、これらの酸化還元化学種は、効率のよい電子移動が進行するために適切な酸化還元電位を持っている。

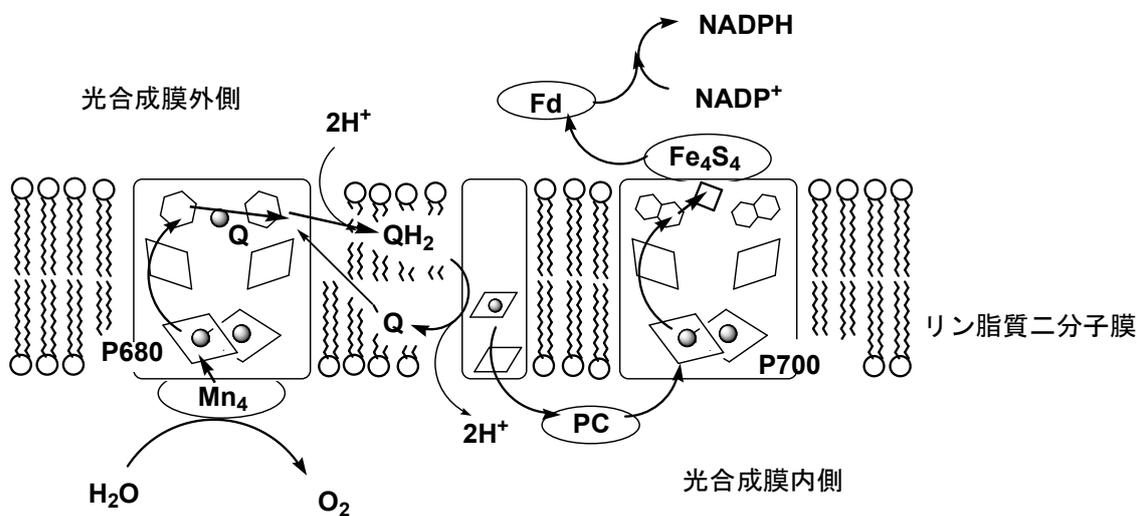


Fig. 1-3 緑色植物の光合成における電子移動過程の模式図

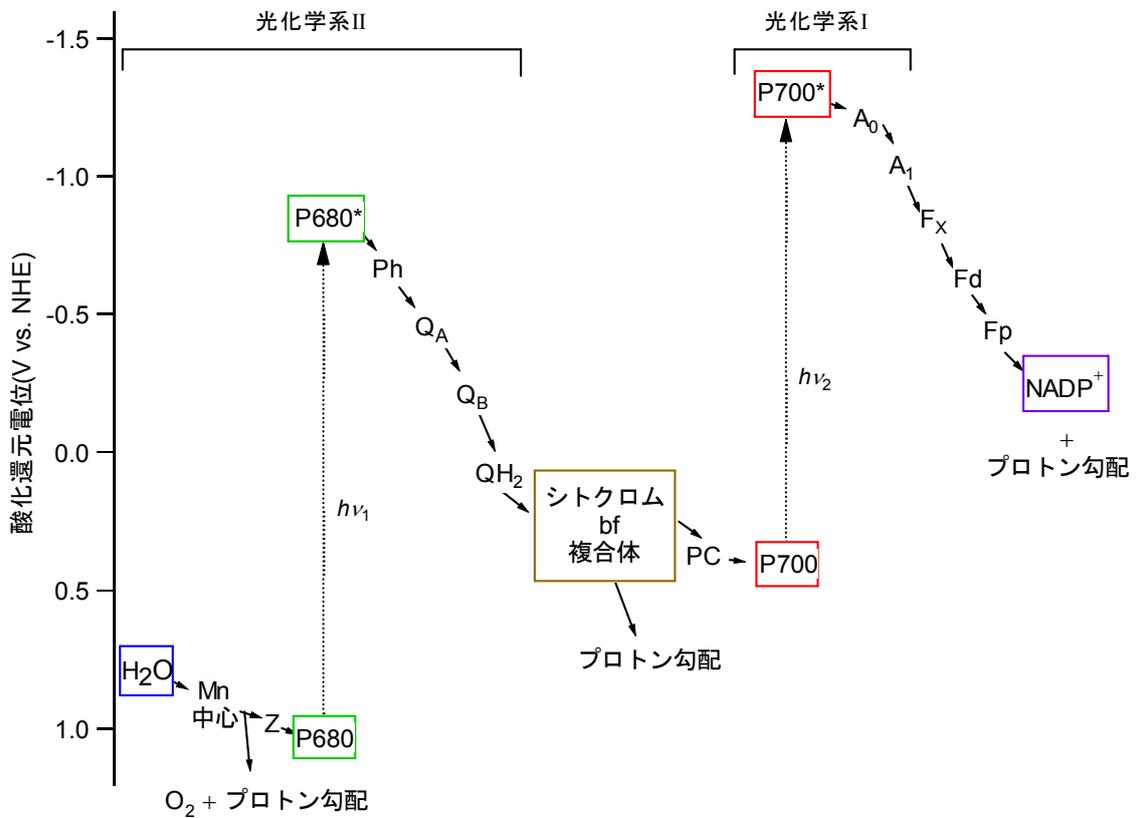


Fig. 1-4 緑色植物における光合成に関わる酸化還元化学種の酸化還元電位を示した Z-スキーム

X 線結晶構造解析によって明らかにされた、紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas viridis* の反応中心の構造を Fig 1-5 に示す<sup>7</sup>。励起エネルギーは、 $D_A$ 、 $D_B$ で表されるスペシャルペアと呼ばれるクロロフィル二量体に移動する。そこから  $D_A$ からバクテリオフェロフィチン  $B\Phi_A$ に電子移動反応が起こり、電荷分離状態  $D_A^+ \cdot B\Phi_A^-$ が形成され、励起エネルギーが電荷分離状態の持つエネルギーに変換される。 $B\Phi_A^-$ の電子は  $D_A^+$ との電荷再結合よりも速い速度で  $Q_A$ 、さらに  $Q_B$ と移動し、長寿命の電荷分離状態が形成される。この反応中心の全体の構造は、スペシャルペアおよび電子移動に関与しないバクテリオクロロフィル  $B$  を含めほぼ二回対称になっている。光捕集系の構造が多種多様なのに対し、この反応中心の構造は光合成を行う多くの生物において類似していることが知られている。

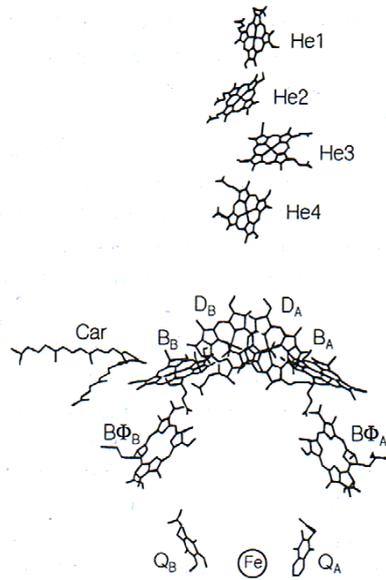
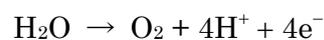
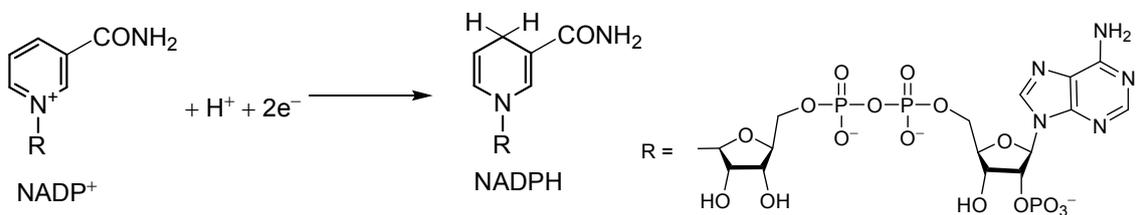


Fig. 1-5 光合成細菌の反応中心における構成分子の三次元的な配置 7。(骨格を形成するタンパク質は省略。 D;スペシャルペア、B;バクテリオクロロフィル、BΦ;バクテリオフェオフィチン、Q;キノン誘導体)

### 1.1.3 電荷分離状態が持つエネルギーの化学エネルギーへの変換

緑色植物では、1.1.1 および 1.1.2 で述べた過程により光エネルギーが電荷分離状態の持つエネルギーに変換された後、二電子還元反応により安定化学種である NADPH が形成され、四電子酸化反応により水が酸素に変換される。これらは次の二つの半反応式で表される。これらの過程においては、金属元素を含む触媒が重要な役割を果たしている。



NADPH の形成には少なくとも一つの鉄-硫黄クラスター(Fig. 1-6)を含む水溶性タンパク質であるフェレドキシンが用いられており、反応中心からの多段階の電子移動を経てフェレドキシンが還元される。こうして生成した二つの還元型フェレドキシンから、フェレドキシン-NADP<sup>+</sup>還元酵素に触媒されて二電子が一分子の NADP<sup>+</sup>に渡り、NADPH が生成する。

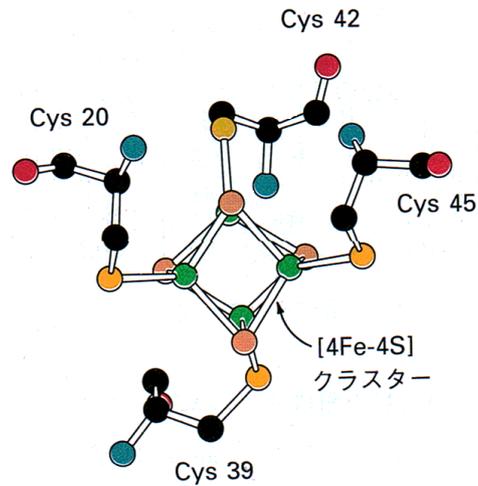


Fig. 1-6 フェレドキシンの酸化型の、鉄-硫黄クラスターの構造<sup>6</sup>。鉄原子を緑色、硫黄原子を橙色で示している。

一方、水を酸素に酸化する反応においては、四個のマンガンイオンからなるクラスターが触媒となっており、2011年、X線結晶構造解析により 1.9 Åの分解能でこの構造が明らかにされ、Fig. 1-7に示すようなゆがんだいす型構造をとっていることが示された<sup>8</sup>。

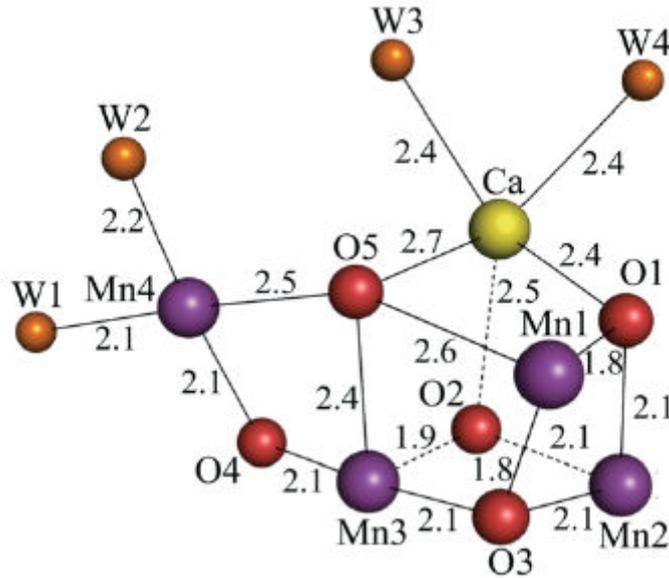
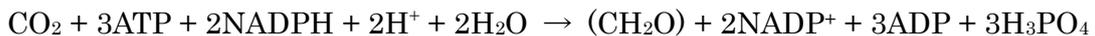


Fig. 1-7 マンガンクラスターの原子配置および原子間距離(Å)。W は水分子を示す<sup>8</sup>。

光捕集から NADPH の形成までの反応は光反応が伴う過程であり、光合成において明反応と呼ばれる。これに対して、明反応において生成した NADPH および ATP を用いて二酸化炭素から糖を合成する過程は暗反応と呼ばれ、次の式で表すことができる。



この反応の詳細は Fig. 1-8 のように表され、この多段階の酵素反応は、大きく分けると二酸化炭素の固定、還元、リブローズ-1,5-ビスリン酸(RuBP)の再生の 3 つの部分に分けられる。まず、RuBP と二酸化炭素が反応し、二分子の 3-ホスホグリセリン酸(3-PGA)が生成する。3-PGA は、ATP を消費しリン酸化された後に、NADPH によって還元され、グリセルアルデヒド 3-リン酸(GAP)が生じる。GAP は、縮合および転移反応を繰り返し、3,4,6,7 炭糖を経由し 5 炭糖であるリブローズ-5-リン酸に変換され、さらに ATP によるリン酸化を通して RuBP が再生する。この過程の中に現れるフルクトース-6-リン酸の一部はグルコースに変換され蓄積される。この反応サイクルにおいては、上の式で示されているように、1 分子の二酸化炭素に対して 3 分子の ATP と 2 分子の NADPH が消費される。

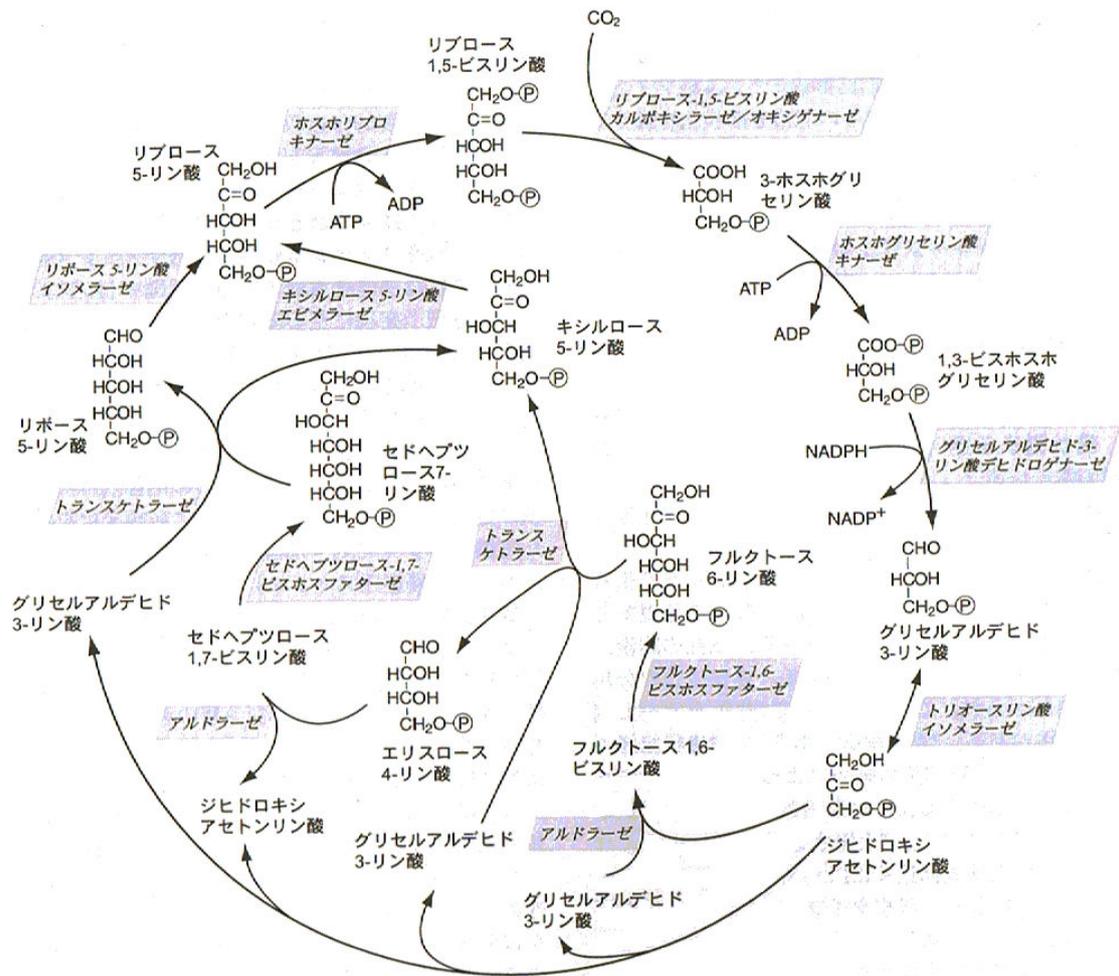


Fig. 1-8 カルビン回路<sup>9</sup>

## 1.2 光合成の人工的な模倣系

前節で述べたように、自然界における光合成においては、光を吸収しそのエネルギーを反応中心に伝達する分子、反応中心において電子のやり取りを行い触媒の酸化還元を行う分子、安定化学種を形成させる触媒分子、さらにそれらの反応における場を提供するリン脂質二分子膜やタンパク質などの種々の分子が共同的に働くことで高効率な光-化学エネルギーの変換が行われている。このような自然界の光合成を人工的に模倣しようとする研究は、さまざまな観点から行われており、「人工光合成」という言葉もさまざまな意味で用いられている。そこで、本論文では、光合成の光エネルギー変換システムとしての意義を重視し、「光-化学エネルギー変換系を人工的に構築すること」を「人工光合成」とよぶことにする。自然界における光合成を人工的に模倣することが人工光合成を達成するための近道であるが、自然界における光合成のシステムは非常に高度かつ複雑であるため、その本質を抜き出したモデル化が必要となる。本節では光合成における(1)-(3)のそれぞれの過程に着目し、人工的に構築した光合成の模倣系についての研究例を紹介する。

### 1.2.1 光エネルギー捕集系

前節で述べたように、植物の光合成において、光捕集系は多数の色素により光エネルギーを吸収し、反応中心に効率よくそのエネルギーを移動させている。そのような系を人工的に構築する研究は多数ある。たとえば Fig. 1-9 に示すペリレン部位を中心にフェニルアセチレン dendrimer を組み合わせ、312 nm の光により励起したフェニルアセチレン部位から中心のペリレン部位へのエネルギー移動を起こしたものがある<sup>10</sup>。またポリマーを用いた例として、Fig. 1-10 のような、ポリスチレン骨格を持つポリマーに導入したルテニウム錯体からオスミウム錯体へのエネルギー移動を起こしたものなどがある<sup>11</sup>。

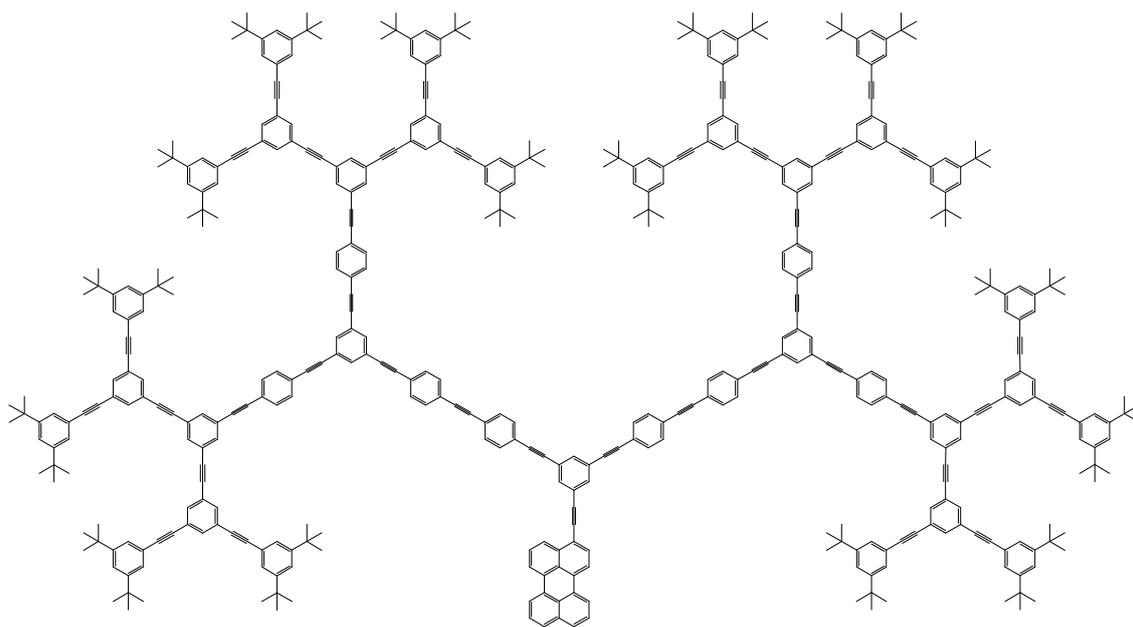


Fig. 1-9 光合成における光捕集系を模倣した、ペリレン修飾されたフェニルアセチレンデンドリマーの構造。

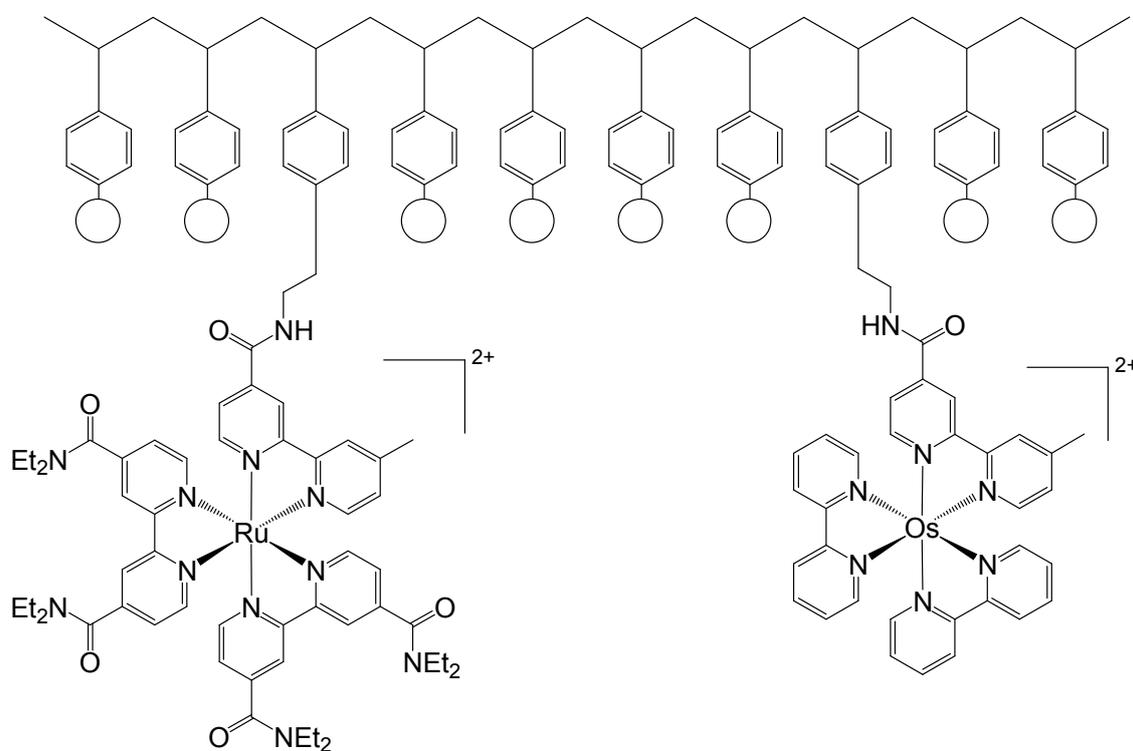


Fig. 1-10 光捕集系を模倣したポリマーの模式図。ルテニウム(II)錯体とオスミウム(II)錯体が共有結合によりポリスチレン骨格につながっている。円は金属錯体を示す。

## 1.2.2 電荷分離状態の形成

植物の光合成においては、光捕集系によって集められた光エネルギーはまず電荷分離状態の持つエネルギーに変換される。そのため、光合成の模倣系の研究として、光を用いて高エネルギーの電荷分離状態を形成させる研究が多数行われており、単分子において、分子内に電荷分離状態を形成させるものと、反応場を用いて分子間の電荷分離状態を形成させるものがある。それぞれについて、いくつかの研究例を述べる。

### 分子内における電荷分離状態の形成

分子内の電荷分離状態の形成は、電子供与体-電子受容体(D-A)型、あるいは電子供与体-増感剤-電子受容体(D-S-A)型分子によるものがあり、これらの分子に光照射を行うことで、電子供与体から電子受容体へ電子が移動した長寿命の電荷分離状態を形成させている。これらの研究によって、光合成の電子移動過程に関する光化学的、および光物理的な知見を得るための重要な手がかりが得られた。それらの研究の一例として、Fukuzumiらは、D-S-A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>型分子に当たるフェロセン(Fc)-亜鉛ポルフィリン(ZnP)-ポルフィリン(H<sub>2</sub>P)-フラーレン(C<sub>60</sub>)超構造分子(Fc - ZnP - H<sub>2</sub>P - C<sub>60</sub>)を合成し、この分子に光照射することで、フェロセニウムイオン- C<sub>60</sub> ラジカルアニオン(Fc<sup>+</sup>-C<sub>60</sub><sup>-</sup>)として、非常に長い電荷分離状態(0.38 s)を形成させた(Fig. 1-11)<sup>12</sup>。フラーレンは、固い球状の分子全体に広がるπ電子系により C<sub>60</sub><sup>-</sup>が安定に存在するため、長寿命の電荷分離状態を形成させるための電子受容体として有用である。さらに、逆電子移動過程が非常に発熱的であるため、深いマーカスの逆転領域にある。この結果、逆電子移動過程が効果的に抑制され、非常に長い電荷分離状態が形成されている。

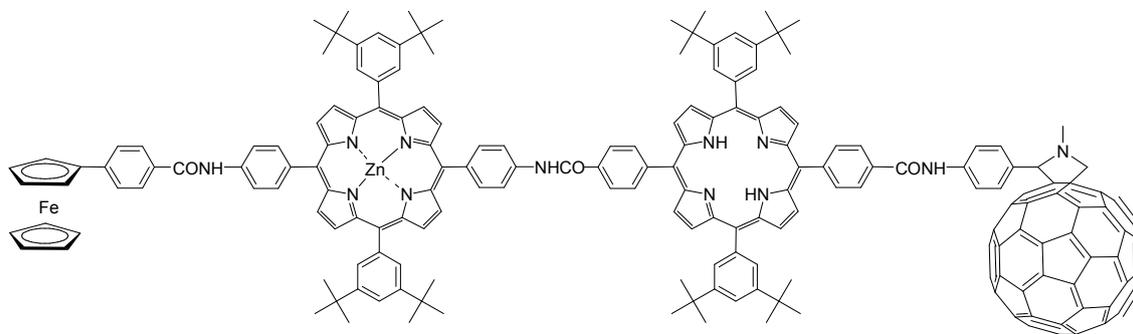


Fig. 1-11 Fc - ZnP - H<sub>2</sub>P - C<sub>60</sub> の構造式

### 反応場を用いた電荷分離状態の形成

1.1 で示したように、緑色植物の光合成においては、光エネルギーを用いて脂質二分子膜を介した電子輸送反応が進行し、電荷分離状態が形成される。しかし、電子供与体から電子受容体への電子移動によって生成した電荷分離状態には、逆電子移動による失活過程が存在する。Grätzel らはミセルを用いることにより、その失活過程を抑制できることを見出した<sup>13</sup>。その詳細は、Fig. 1-12 に示すように、トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体 ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) から非対称的な界面活性剤型ビオロゲン  $\text{C}_{14}\text{MV}^{2+}$  への光化学的な電子移動により生成する  $\text{C}_{14}\text{MV}^{+\bullet}$  が、セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)ミセルに取り込まれることにより  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  から空間的に引き離されるため、CTAC 不在下と比べ電荷分離状態の逆電子移動速度が 200 倍程度遅くなる、というものであった。こうして、ミセルが光誘起電子移動反応に有利な場を提供することが示された。

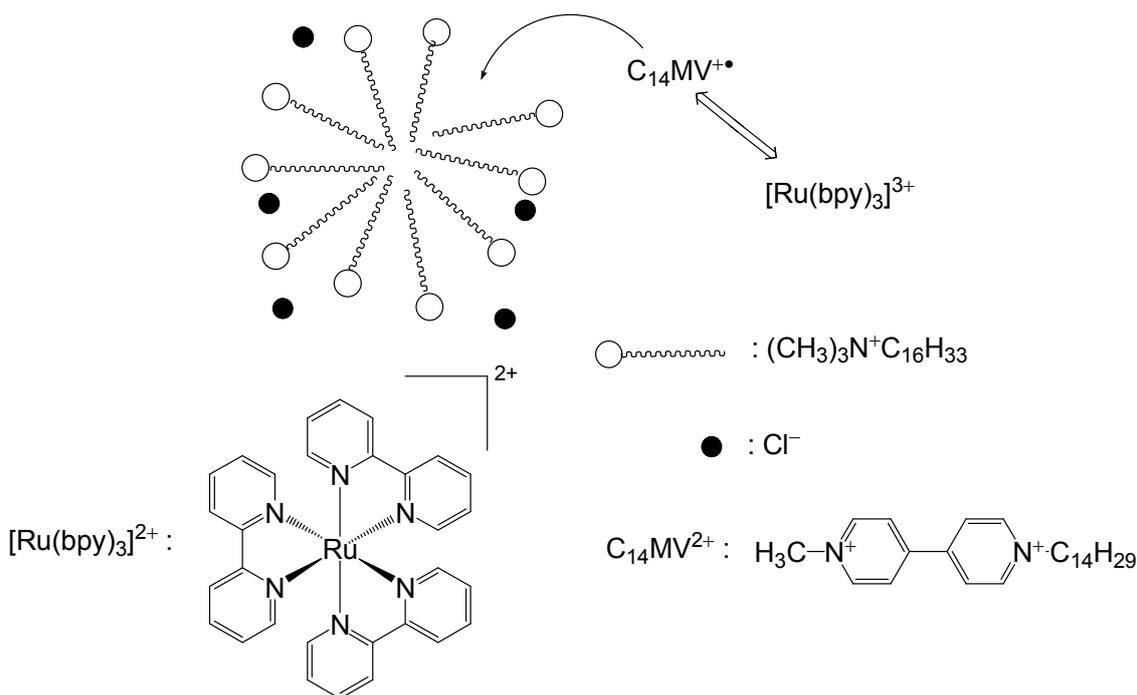


Fig. 1-12 ミセルを利用した電荷分離状態の長寿命化の模式図

しかし、この系においても、生成する一電子酸化体と還元体のイオン対は不安定な高エネルギー状態にあり、ミセル内外に隔離されたイオン対の衝突により、失活が起きてしまう。またミセルの可溶化能力が小さく、機能性分子を十分に固定できないなどの欠

点から、より高次の集合体の二分子膜系であるベシクルが用いられるようになっていった。

ベシクルは両親媒性分子が形成する球状の二分子膜であり、内部に外部水相から隔離された水相を持つ。ベシクルの内外の水相に酸化体と還元体を発生させることが出来れば、二分子膜が逆電子移動の障壁となり、長寿命の電荷分離状態が生成することが期待される(Fig. 1-13)。そのような、ベシクルを反応場とする電荷分離状態の生成の例として、1979年、Mangelらにより報告された系がある<sup>14</sup>。この系においては、卵黄ホスファチジルコリン(EPC; Egg Yolk Phosphatidylcholine, Fig 1-14)が形成するベシクルの疎水場に増感剤となるクロロフィル、電子伝達体として $\beta$ -カロテンを取り込ませ、光照射することで、内水相のアスコルビン酸イオン(HAsc<sup>-</sup>, Fig. 1-14)から外水相のFe<sup>3+</sup>への電子移動を引き起こした。これは、光照射により膜を横断する電子移動を引き起こすことに成功した系であるといえる。しかし、この系では、反応前後の自由エネルギー変化は負となるので、光エネルギーを電荷分離状態が持つエネルギーに変換した系であるということはいえない。

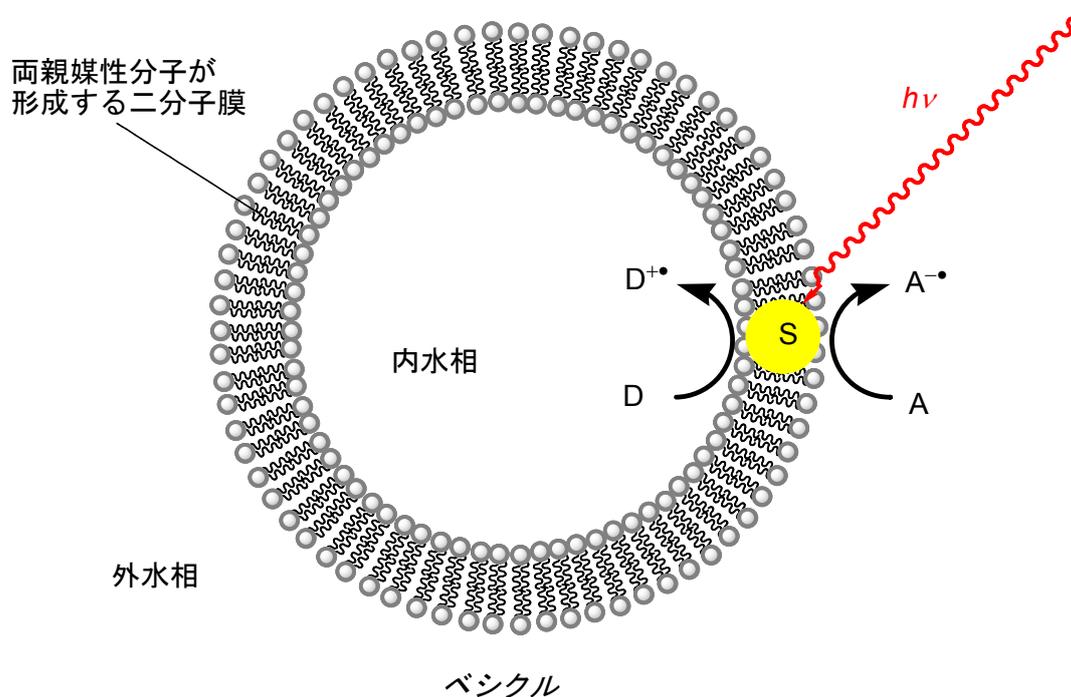


Fig. 1-13 ベシクルを反応場とした光による電荷分離状態の形成の模式図。Sは増感剤、Dは電子供与体、Aは電子受容体を示す。

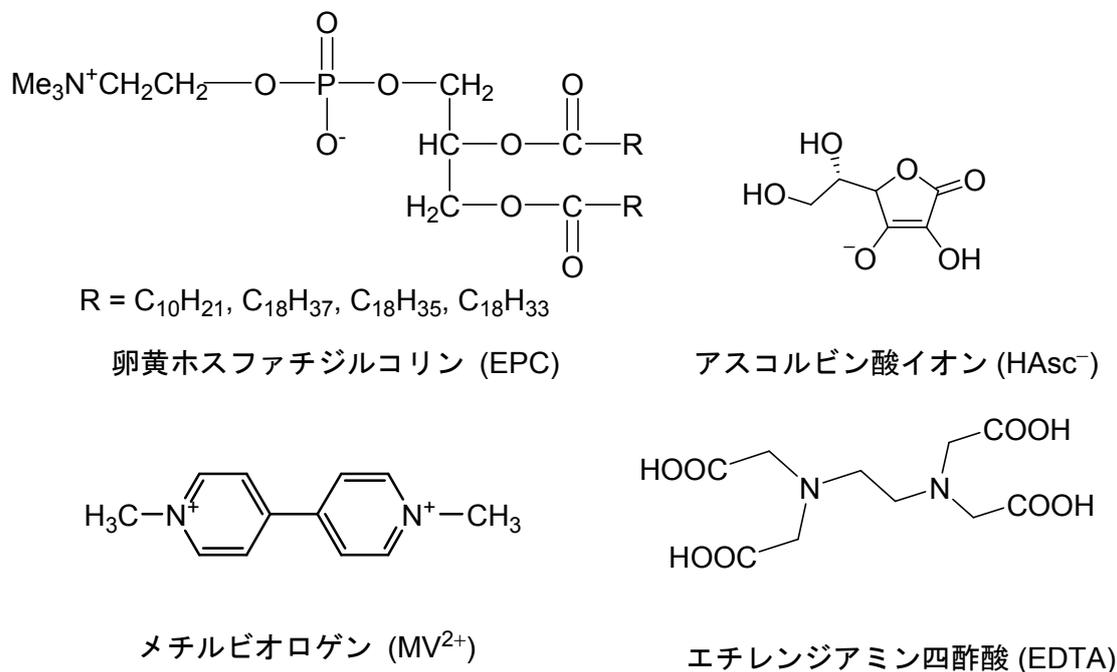


Fig. 1-14 卵黄ホスファチジルコリン、アスコルビン酸イオン、エチレンジアミン四酢酸、メチルビオロゲンの構造。

1979年、Calvinらは反応前後の自由エネルギー変化が正となる系として、エチレンジアミン四酢酸(EDTA, Fig. 1-14)からメチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>, Fig. 1-14)へのベシクルの脂質二分子膜を横断する光誘起電子移動反応を、ルテニウム錯体(RuC<sub>16</sub>B<sup>2+</sup>, Fig1-15)を増感剤として引き起こすことに成功した<sup>15</sup>。しかし、この系においてはEDTAが犠牲試薬と呼ばれる、電子移動後に不可逆的に分解する試薬であり、この分解過程により逆電子移動過程が効果的に抑制されている(Fig. 1-16)。そのため、この反応はベシクルを用いなくとも進行し、犠牲試薬の不可逆的な分解により大きなエネルギーが放出されていることを考えると、反応全体として光-化学エネルギー変換系といえるかどうかは大いに疑問である。これに対して、反応前後の自由エネルギー変化が正であり、かつ可逆的な電子供与体を用いている系として、Fig. 1-17に示したような、Todaらの系が報告されている<sup>16</sup>。この系ではアクリジンオレンジ(AOH<sup>+</sup>)を増感剤として、励起されたAOH<sup>+</sup>からMV<sup>2+</sup>への電子移動により外水相でMV<sup>2+</sup>の還元体MV<sup>•+</sup>が生成し、同時に生成したAOH<sup>2+</sup>が電子伝達体となり、内水相のアスコルビン酸(HAsc<sup>-</sup>)が酸化されHAsc<sup>•</sup>が生成する。こうして、EPCベシクルの内水相と外水相にそれぞれHAsc<sup>•</sup>とMV<sup>•+</sup>が生

成し、長寿命の電荷分離状態が形成される。HAsc<sup>-</sup>の酸化体である HAsc<sup>•</sup>が安定であるため、HAsc<sup>-</sup>は電子供与後に直ちに分解せず、可逆的な酸化還元体として利用可能である。なお、アスコルビン酸の酸化還元過程については第 2 章序論で述べる。

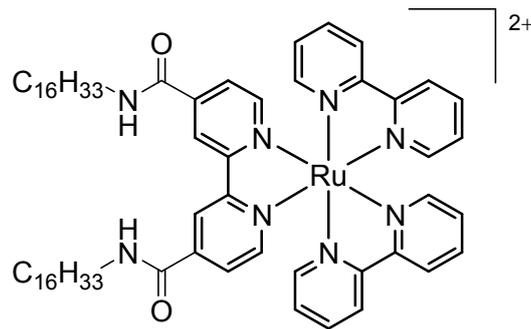


Fig. 1-15 RuC<sub>16</sub>B<sup>2+</sup>の構造式

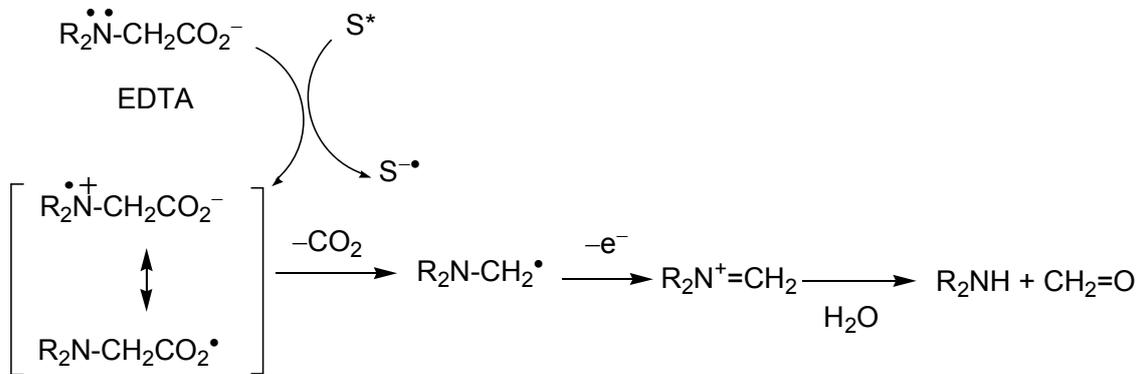


Fig.1-16 EDTA の一電子酸化体の不可逆的な分解過程; S は増感剤を示す。

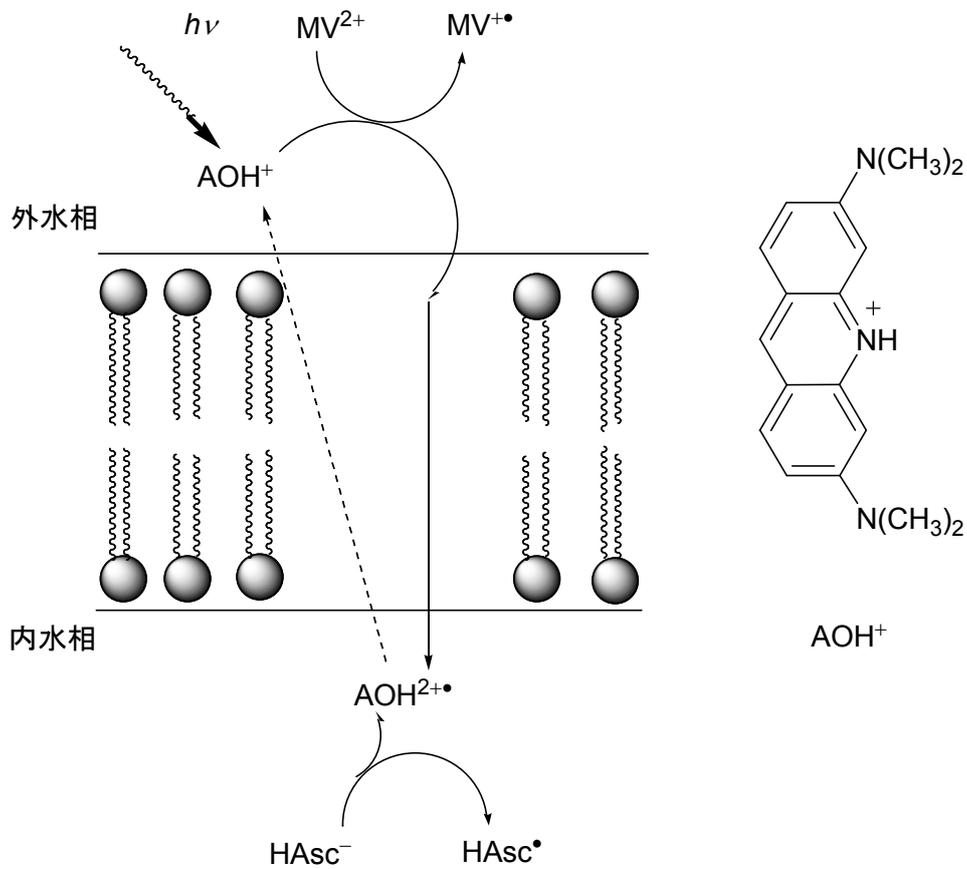


Fig. 1-17 Toda らのベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応

また、当研究室においても、一重項励起状態の寿命が長いピレン誘導体を増感剤として、EPC ベシクルの内水相の  $\text{HAsc}^-$  から外水相への  $\text{MV}^{2+}$  への正の自由エネルギー変化をもつ電子移動反応を光化学的に進行させることに成功し、反応効率に対する置換基の影響が調べられた(Fig. 1-18)<sup>17</sup>。

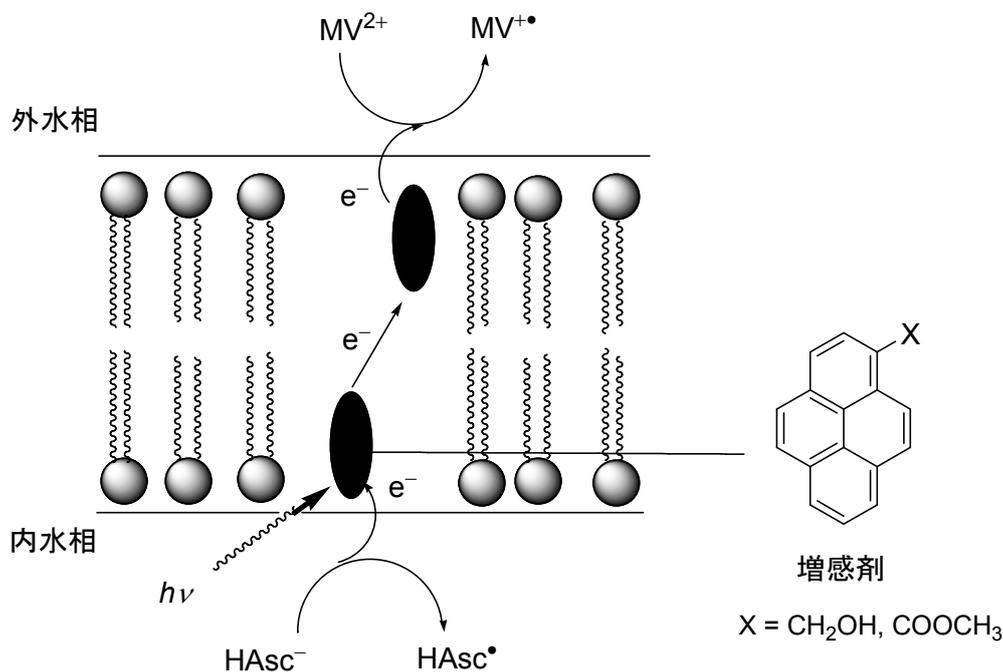


Fig 1-18 ピレン誘導体を増感剤に用いたベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応

### 1.2.3 化学エネルギーの固定

前項では、光エネルギーを電荷分離状態のエネルギーとして変換する過程を述べた。しかし、この電荷分離状態は一般に不安定であり、これらの系をより意義あるものとするためには、光により形成された電荷分離状態がもつエネルギーを、より安定な形の化学エネルギーとして取り出す必要がある。

その方法の一つとして、物質変換という手段が考えられる。これは植物が二酸化炭素を糖に変換しているように、光エネルギーを化学エネルギーに変換して固定するというものである。光エネルギーを利用して二酸化炭素を還元し、メタノールやメタンを作り出す。あるいは水を還元し水素を作り出すことができれば、それらを燃料としてエネルギーを取り出すことが可能である。こうした物質変換による光エネルギーの固定は、電気エネルギーへの変換に比べ保存、輸送が容易であるという利点を持つ。

こういった観点に基づいた光エネルギーによる物質変換については、すでにさまざまな研究が行われており、本項においては、そのうち最も広く行われている光による水の還元反応について、これまでの研究を述べ、本論文で着目する二酸化炭素の光還元反応については次節で述べる。

光エネルギーを用いた水の還元反応は、さまざまな研究がなされているが、主なものとして(1)無機半導体を用いたもの、(2)コロイド触媒を用いたもの、(3)分子触媒を用いたもの、がある。それぞれについてこれまでの研究例を簡単に述べる。

### 無機半導体を用いた光水素発生

二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に紫外光を照射すると電荷分離状態が形成され、光電流が取り出せることが知られている。これに白金電極を組み合わせることで、光により白金側で水素、 $\text{TiO}_2$ 側で酸素が発生する。これは光によって水が分解し、水素と酸素が発生する画期的な反応であり、本多・藤嶋効果と呼ばれている<sup>18</sup>。 $\text{TiO}_2$ の電子状態は価電子帯と伝導帯、および禁制帯からなるバンド構造をとっている(Fig. 1-19)<sup>19</sup>。光照射により価電子帯から伝導帯に電子が移動することで、酸化体として働く正孔と還元体として働く励起電子が生成する。これらが水の酸化、還元を行い、酸素と水素を発生させている。しかし、価電子帯から伝導帯への励起を行うためには、価電子帯と伝導帯のエネルギー差に相当するバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射する必要がある。そのため、 $\text{TiO}_2$ は紫外光しか利用することができず、可視光を利用するためバンドギャップの小さい半導体の模索、増感色素の利用、典型元素のドーピングなどの研究が行われている。

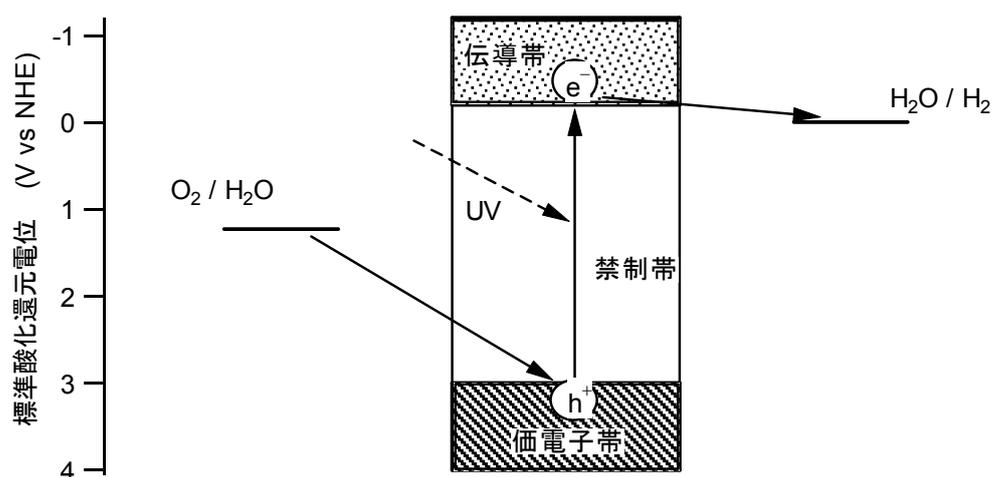


Fig. 1-19 二酸化チタン(IV)のバンド構造と水の分解反応

## コロイド触媒による光水素発生

水を水素に還元する反応は二電子反応である。しかし、一般に光化学的な電子移動反応は一光子につき一電子であり、そのため、光エネルギーを用いて物質変換を行うためには、光誘起電子移動反応によって生成する一電子還元体もしくは一電子酸化体を安定化し、多電子還元を可能にする触媒が必要となる。自然界における光合成では、すでに述べたように、フェレドキシン-NADP<sup>+</sup>-リダクターゼやマンガンクラスターがその機能を担っている。

無機半導体における水素発生では、無機半導体が増感剤と触媒の両方の役割を果たしている。これに対し、増感剤に、白金コロイドを触媒として組み合わせ、それらの間の電子移動を仲介する電子伝達体を用いた光水素発生反応が検討されている。具体例を挙げると、Ru(II)錯体[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>を増感剤として、電子伝達体に MV<sup>2+</sup>、水素発生触媒に白金コロイドを使い、犠牲的な電子供与体として EDTA を用いた水素発生系が報告されている(fig. 1-20)<sup>20</sup>。これは、光化学的に生成した MV<sup>+•</sup>から白金コロイドに電子が渡り、水素の発生が可能であるということを示した画期的な研究である。しかし、犠牲的な電子供与体である EDTA を用いており、反応の進行に伴い EDTA が化学量論的に消費されるため光-化学エネルギー反応系とはいえない。当研究室においては、1.2.2 節で述べたピレン誘導体を増感剤とする光誘起電子輸送反応に、水素発生触媒として白金コロイドを組み合わせた系の構築に成功している(Fig. 1-21)<sup>21</sup>。この反応系では、ベシクルを用いて HAsc<sup>•</sup>と MV<sup>+•</sup>を隔離することで、可逆的に酸化還元を行うことが可能な HAsc<sup>-</sup>を光水素発生電子供与体に用いることを可能にしている。

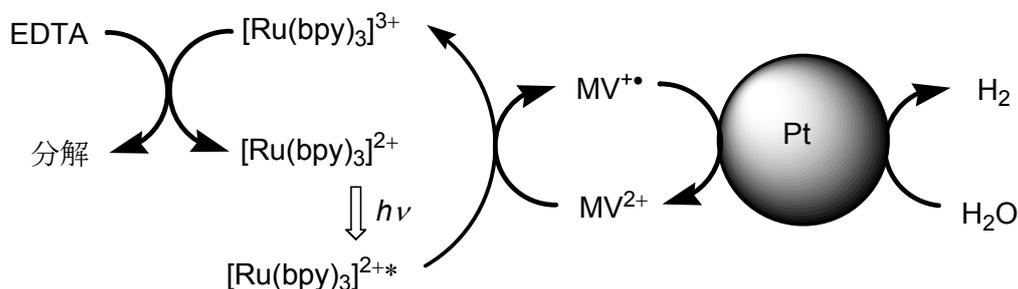


Fig. 1-20 [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>を増感剤、白金コロイドを触媒とした光水素発生反応機構

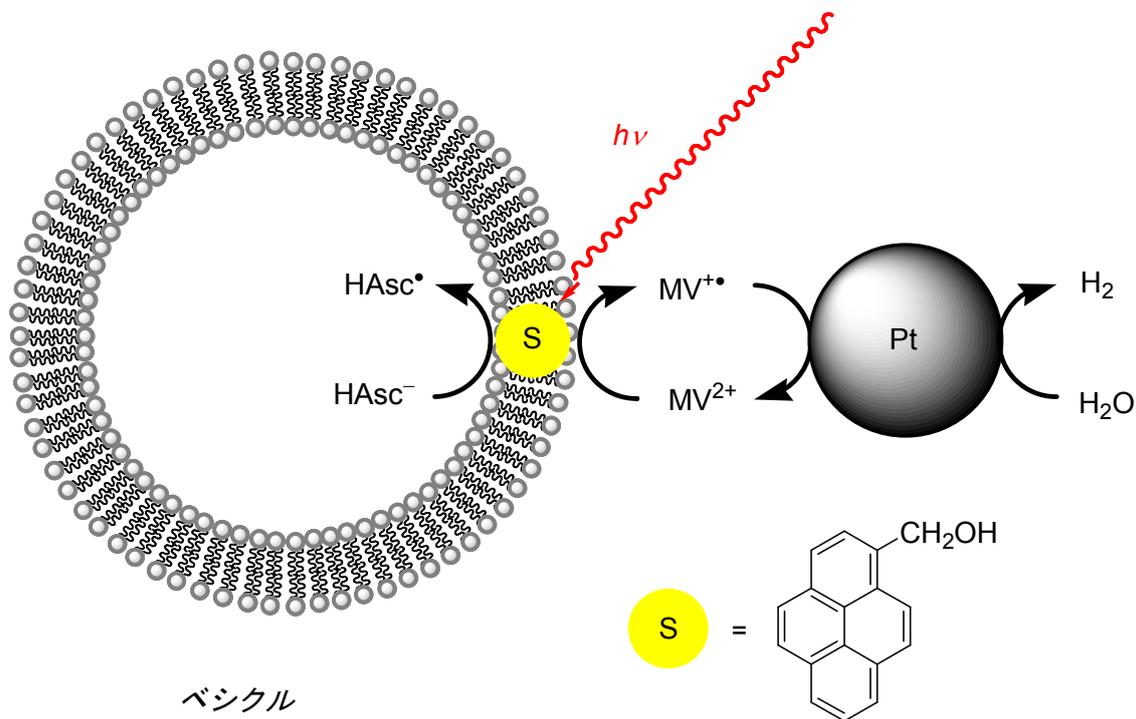


Fig. 1-21 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系を利用した水素発生系

### 分子触媒を用いた光水素発生

白金コロイドの代わりに、分子触媒を用いて光水素発生を行った系は非常に多くの研究がなされており、その触媒としては、コバルト、白金などを中心金属とした金属錯体が報告されている。たとえば、*cis*-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Fig. 1-22)が、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>を増感剤、EDTA を電子供与体とし、MV<sup>2+</sup>を電子伝達体とした光水素発生系の触媒となることが報告されている<sup>22</sup>。

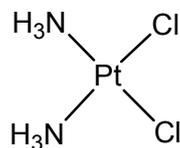
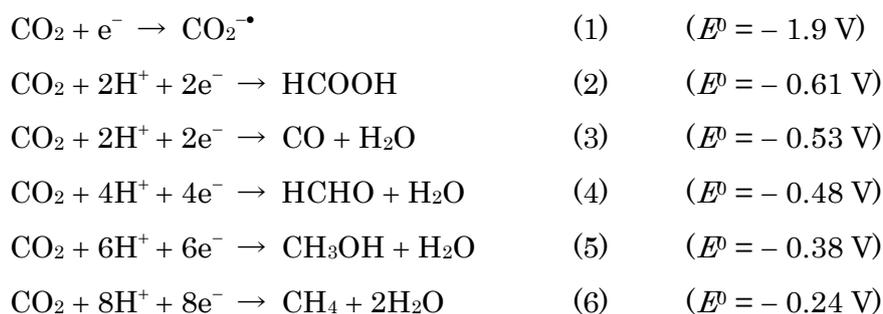


Fig. 1-22 白金分子触媒の構造

### 1.3 二酸化炭素の光還元反応

光-化学エネルギー変換系における物質変換の候補として、二酸化炭素を光によって還元することが考えられる。これは、光エネルギーを安定な化学エネルギーとして変換するという点においては光水素発生と同様であるが、光水素発生にはないメリットとして、化石燃料を用いたときに排出される二酸化炭素の再利用が可能となり、二酸化炭素排出量の低減ができること、二酸化炭素の還元体のうちギ酸およびメタノールは液体であり、気体である水素に比べ保存や輸送が容易であること、二酸化炭素の還元体は直接化学材料の原料とすることが可能であること、などがあげられる。また二酸化炭素の還元の特徴として、下の式(vs. NHE, pH 7)に示すように、多電子還元が進行するほど、還元電位が正側にシフトすることが挙げられる<sup>23</sup>。これは、多電子還元であるほど熱力学的には有利であるということである。光による二酸化炭素還元反応のいくつかの研究例を紹介する。



#### 1.3.1 レニウム錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応

1983年、Lehnらは二酸化炭素およびトリエタノールアミン(TEOA)を含むジメチルホルムアミド(DMF)中、 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ (Fig. 1-23)に光照射をすることで一酸化炭素が生成することを見出した<sup>24</sup>。この系においてはレニウム錯体が増感剤と触媒の両方の役割を担っており、TEOAを電子源として二酸化炭素の還元反応が進行している。この錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応の反応機構は、励起されたレニウム錯体にTEOAが還元的消光を起こし、レニウム錯体の一電子還元体が生成する。その後、ハロゲン配位子が外れ、あいたサイトで二酸化炭素と結合した後、もう一電子の還元を受け、一酸化炭素が放出されると考えられている<sup>25</sup>。また、類似のレニウム錯体を触媒として、

増感剤としてルテニウム錯体を用いた系も報告されている<sup>26</sup>。これらの系については第2章で詳しく述べる。

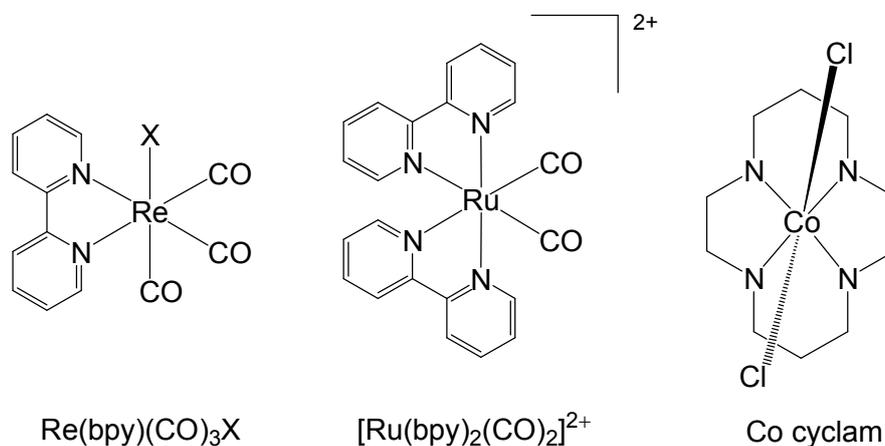


Fig. 1-23 二酸化炭素還元触媒の構造

### 1.3.2 ルテニウム錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応

光化学的な二酸化炭素の還元反応を触媒する機能を持つルテニウム錯体として、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  (Fig. 1-23)が知られている。この錯体は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を増感剤、TEOAを電子供与体とした二酸化炭素の光還元反応において、二酸化炭素をギ酸に還元することが報告された<sup>27</sup>。

### 1.3.3 コバルト錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応

コバルト錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元系の一例として、環状アミンを配位子に持つコバルト錯体(Co cyclam) (Fig. 1-23)が知られている。このコバルト錯体は、*p*-ターフェニルを増感剤、TEOAを電子供与体とした二酸化炭素の光還元反応の触媒として機能し、ギ酸と一酸化炭素があわせて25%の量子収率で生成する<sup>28</sup>。しかし、光励起された*p*-ターフェニルを還元的に消光することによって得られる*p*-ターフェニルラジカルアニオンは非常に強い還元力を持ち、二酸化炭素を直接一電子還元することが可能である。実際、この系はコバルト触媒を用いなくとも7.2%の量子収率でギ酸が生成することが知られている<sup>29</sup>。

## 1.4 本論文の構成

1.2 節では、光合成を人工的に模倣した系についてのこれまでの研究を述べた。1.1 節で述べた自然界の光合成の(1)-(3)の過程について、それぞれの過程を人工的に模倣する研究はよくなされているが、それらを組み合わせ、自然界の光合成により近づける研究は限られている。そこで筆者は、光による電荷分離状態の形成と物質変換過程を組み合わせるため、ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応に着目した。1.3 節で述べた二酸化炭素の光還元反応においては、電子供与体として犠牲試薬を用いている。このため、系の循環は不可能であり、真の光-化学エネルギー変換系ということはできない。

本論文の研究は「人工光合成系の構築を目的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」と題し、1.2 節で述べた光合成の模倣系と、1.3 節で述べた二酸化炭素の光還元反応を基に、ベシクルを反応場として用いた光-化学エネルギー変換系を構築することを目的として行ったものである。その研究の成果について、以下の二つの章にわたって述べる。

第2章では、DPPC ベシクル中に長鎖アルキル基を持つルテニウム錯体およびルテニウム錯体を取り込ませ、それぞれを触媒、増感剤とした二酸化炭素の光還元系を構築し、その反応機構を調べるため、種々の実験を行った結果について述べる。

第3章においては、第2章で構築したベシクル中の二酸化炭素の光還元反応系の増感剤であるルテニウム錯体に置換基を導入し、それらの光、電気化学的特性と、増感剤としての性能を調べた結果について述べる。

そして、第4章において、以上の結果を総括し、今回構築した系を評価するとともに、ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元系について今後の展望を述べる。

## 参考文献

- 1) B. Ke, *Photosynthesis*, Kluwer Academic Publishers, Doedrecht, 2001.
- 2) Mohr and Schopfer, *Plant Physiology (English translation of the 4th German edition of Pflanzenphysiologie)*, Springer, 1995.
- 3) G. McDermott; S. M. Prince; A. M. Freer; A. M. Hawthornthwaite-Lawless; M. Z. Papiz; J. R. Cogdell; Isaccs, N. W. *Nature* **1995**, *374*, 517.
- 4) T. Walz; R. Ghost, *J. Mol. Biol.* **1997**, *265*, 107.
- 5) X. Hu; A. Damjanovic; T. Ritz; K. Schulten, *Proc. Nat. Acad., USA* **1998**, *95*, 5935.
- 6) ストライヤー生化学 第4版 L. Stryer トッパン, **1996**.
- 7) J. Deisenhofer; Jr. Norris Eds. *The Photosynthetic Reaction Center*, Vol. II Academic Press, New York, **1993**.
- 8) Y. Umena; K. Kawakami; J.-R. Shen; N. Kamiya, *Nature*, **2011**, *473*, 55.
- 9) 日本光合成研究会編 光合成事典 初版 学会出版センター, **2003**.
- 10) C. Devadoss; P. Bharathi; J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9635.
- 11) C. N. Fleming; K. A. Maxwell; J. M. DeSimone; T. J. Meyer; J. M. Papanikolas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10336.
- 12) H. Imahori; D. M. Guldi; K. Tamaki; Y. Yoshida; C. Luo; Y. Sakata; S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
- 13) P. A. Brugger; M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2461.
- 14) M. Mangel, *Biochem. Biophys. Acta*, **1979**, *430*, 459.
- 15) W. E. Ford; J. W. Otvos; M. Calvin, *Nature*. **1978**, *274*, 507.
- 16) Nakamura, A.; Nishimura, R.; Yoneyama, K.; Umeda, T.; Toda, F. *Nippon Kagaku Kaishi* **1988**, 1208.
- 17) Mizushima, T.; Yoshida, A.; Harada, A.; Yoneda, Y.; Minatani, T.; and Murata, S. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 4336.
- 18) K. Honda; A. Fujishima, *Nature*, **1972**, *238*, 37.
- 19) 光機能化学 - 光触媒を中心として - 藤嶋昭、瀬川浩司 昭光堂, **2005**.
- 20) J. Kiwi; M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7214.

- 21) K. Watanabe; K. Moriya; T. Kouyama; A. Onoda; T. Minatani; S. Takizawa; S. Murata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2011**, *221*, 113.
- 22) H. Ozawa; Y. Yokoyama; M. Haga; K. Sakai, *Dalton trans.*, **2007**, 1197.
- 23) E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 373.
- 24) J. Hawecker; J.-M. Lehn; R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 536.
- 25) J. Hawecker; J.-M. Lehn; R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta.*, **1986**, *69*, 1990.
- 26) B. Gholamkhash; H. Mametsuka; K. Koike; T. Tanabe; M. Furue; O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2326.
- 27) H. Ishida; T. Terada; K. Tanaka; T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 905.
- 28) S. Matsuoka; K. Yamamoto; T. Ogata; M. Kusaba; N. Nakashima; E. Fujita; S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 601.
- 29) S. Matsuoka; T. Kohzuki; C. Pac; S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **1990**, 2047.

## 第2章 ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応

### 2.1 序

#### 2.1.1 レニウム錯体を触媒、ルテニウム錯体を増感剤とした二酸化炭素の光還元反応

二酸化炭素の光化学的還元は人工的な光-化学エネルギー変換系の構築と関連して多大な興味をもたれており、このような系の構築は化石燃料の枯渇とともにますます重要になっている。第1章でも述べたように、遷移金属錯体を触媒とした二酸化炭素の光化学的還元系は多数報告されており<sup>1-4</sup>、その一つとして、レニウム(I)ビピリジン錯体( $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ , Fig. 2-1)が、トリエタノールアミン(TEOA)を電子供与体として二酸化炭素を一酸化炭素に選択的に還元する触媒として働くことがLehnらによって報告された<sup>5</sup>。このレニウム錯体は、Fig. 2-1に示すように励起されたレニウム錯体に対してTEOAが還元的消光を起こし、レニウム錯体の一電子還元体が生成する。その後、ハロゲン配位子が外れ、あいたサイトで二酸化炭素と結合した後、もう一電子の還元を受け、一酸化炭素が放出されると考えられている。このレニウム(I)錯体を用いた二酸化炭素の光還元反応は石谷らによって機構的な研究を元に発展し<sup>6</sup>、 $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$  (Fig. 2-2)が365 nmの光照射により量子収率0.38で、二酸化炭素を一酸化炭素に選択的に還元する最も効率のよい触媒であることが見出された<sup>7</sup>。

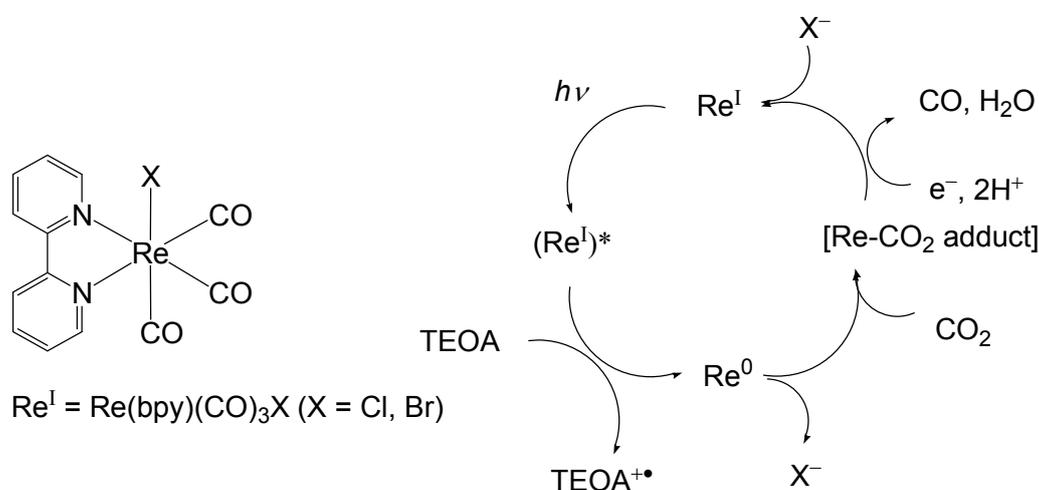


Fig. 2-1 二酸化炭素還元触媒の構造とその推定された反応機構

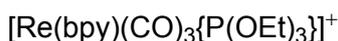
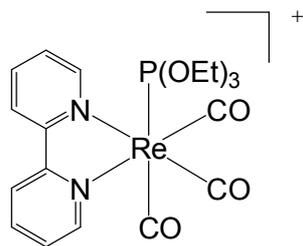


Fig. 2-2 高効率な二酸化炭素の光還元触媒の構造

このレニウム(I)錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応は機構的な観点からも興味をもたれているが、人工的な光-化学エネルギー変換系に利用するにはまだ問題点がある。まず、レニウム(I)錯体が可視光領域に強い吸収を持たない点である。しかし、この点については増感剤として働く  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-ビピリジル) の誘導体をレニウム(I)錯体に連結することである程度克服されている。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  は可視光領域に強い MLCT に由来する吸収 ( $\lambda_{\text{max}}$  452 nm、 $\log \epsilon_{\text{max}} = 4.16$ 、水中) をもち、その還元体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  は  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  のようなレニウム(I)錯体を還元するために十分な還元力を持つ。そのため、ルテニウム部位からレニウム部位への電子移動が可能であり、二酸化炭素還元活性を持つ化学種を生成することができる。例えば、レニウム錯体とルテニウム錯体を連結した二核錯体 (Fig. 2-3) は、546 nm の可視光照射により量子収率 0.13 で二酸化炭素を一酸化炭素に還元することが報告されている<sup>8</sup>。

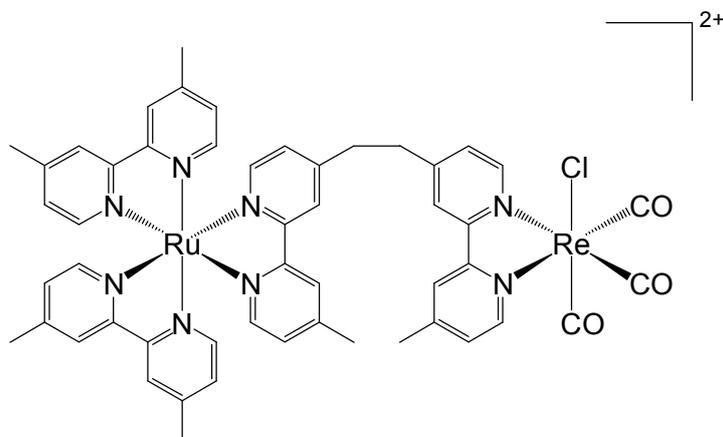


Fig. 2-3 二酸化炭素の光還元系の増感剤-触媒連結二核錯体の構造

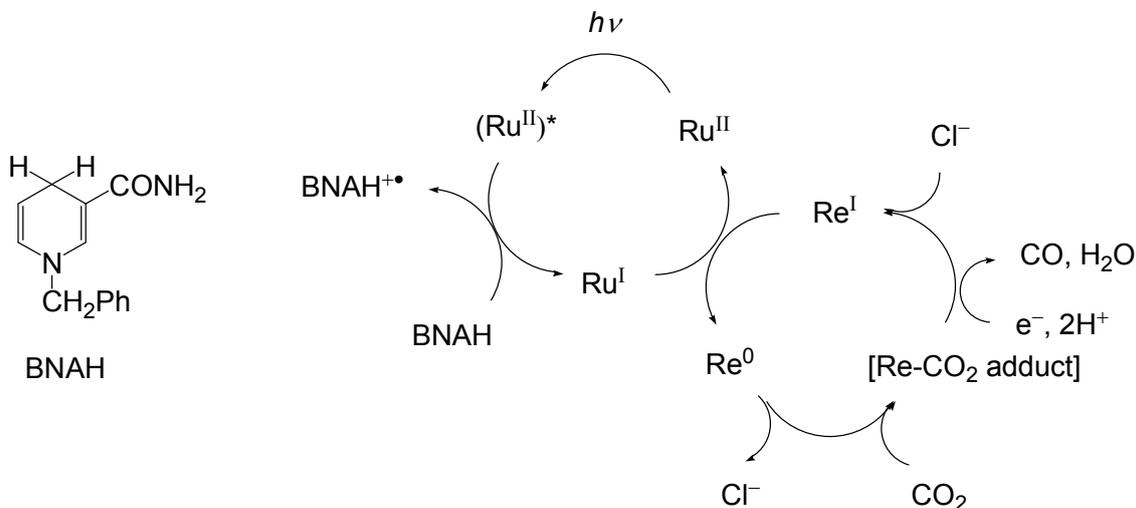


Fig. 2-4 増感剤-触媒連結二核錯体を用いた二酸化炭素の光還元反応の推定機構

この二核錯体は、Fig. 2-4 に示したように、励起されたルテニウム錯体部位が電子供与体である 1-ベンジル-1, 4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)によって還元的消光を受け、ルテニウム錯体の一電子還元種が生成し、レニウム錯体に電子がわたることによって進行する。

これまでに報告されたレニウム錯体を触媒とする二酸化炭素の光還元反応は、ほぼすべてにおいてジメチルホルムアミド(DMF)のような有機溶媒に、電子源として TEOA や BNAH のようなアミンを添加している。これらのアミンは電子供与を行うと不可逆的に分解することで逆電子移動を防ぎ、効率的な二酸化炭素の光還元を可能にしている。しかし、第 1 章でも述べたように、光-化学エネルギー変換という観点からは、このような犠牲的な電子供与体を用いた系に意味はない。このような犠牲的な電子供与体の使用がレニウム(I)錯体を用いた二酸化炭素光還元系の問題点の一つになっている。

### 2.1.2 反応系の設計

本章では、二酸化炭素の光還元反応の触媒として働く金属錯体を含むベシクルを水中に分散させ、電子源としてアスコルビン酸イオンを用いた新規の二酸化炭素の光還元系の構築を行った。まず、本研究における反応系の設計について述べる。

アスコルビン酸イオン( $HAsc^-$ , Fig. 2-5)は水中における光誘起電子移動反応の電子供与体としてよく用いられている。しばしば  $HAsc^-$  は犠牲的な電子供与体とされるが、そ

の酸化還元の挙動は TEOA などの典型的な犠牲的な電子供与体とは大きく異なっている。それは、 $\text{HAsc}^\bullet$  の脱プロトン化によって生成するアスコルビン酸の一電子酸化体 ( $\text{Asc}^{\bullet-}$ ) が安定であり、相対的に長い寿命を持つことである<sup>9</sup>。実際に、励起された  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を  $\text{HAsc}^-$  が還元的に消光することで生成する  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  と  $\text{Asc}^{\bullet-}$  はほぼ拡散律速で逆電子移動を起こすことが知られている<sup>10</sup>。二つのアニオンラジカル ( $\text{Asc}^{\bullet-}$ ) は不均化を起こし、 $\text{HAsc}^-$  の再生とデヒドロアスコルビン酸 ( $\text{Asc}$ ) が生成する。この  $\text{Asc}$  は、水中でゆっくりと不可逆的な反応によって失われることが知られている。このように  $\text{HAsc}^-$  は、従来までに用いられてきた犠牲的な電子供与体とは異なり、可逆的な酸化還元過程を行う電子供与体と見ることができる。なお、水中で  $\text{HAsc}^-$  を電子供与体とした光水素発生系はすでに報告されているが<sup>10-12</sup>、筆者の知る限りでは、電子源として  $\text{HAsc}^-$  を用いて、二酸化炭素を一酸化炭素に選択的に還元する系は報告されていない<sup>13</sup>。

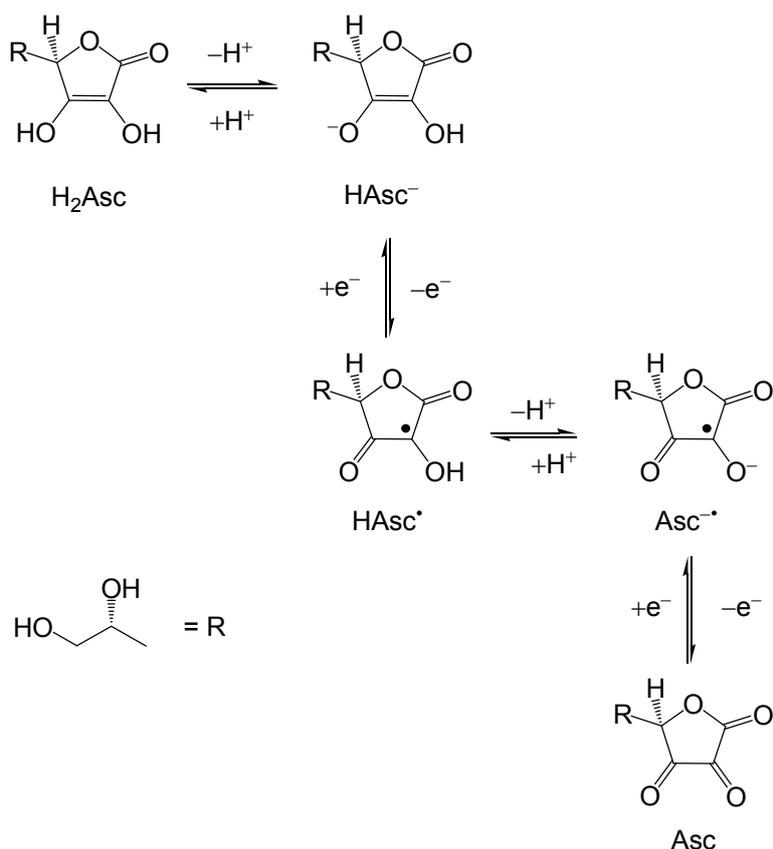


Fig. 2-5 アスコルビン酸イオン ( $\text{HAsc}^-$ ) の構造と相互変換

本研究では、 $\text{HAsc}^-$  を電子供与体とした水中における光化学的な二酸化炭素の還元系を構築するため、二酸化炭素の光還元系としてよく研究されている  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  と

[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の誘導体を使った系を用いた。既に述べたように[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>は可視光を吸収して反応を開始させる働きをし、Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl は二酸化炭素の還元中心として働く。また、水中、pH 3~8 において[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の<sup>3</sup>MLCT 励起状態は、HAsc<sup>-</sup>により 1~2 × 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> の速度定数で消光されることが報告されている<sup>10</sup>。この値は DMF / TEOA(5 : 1)中の BNAH による[Ru(dmb)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の消光に匹敵するため<sup>14</sup>、HAsc<sup>-</sup>、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>、Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl を用いた系も、二酸化炭素の光還元反応系として働くことが期待される。

さらに、水に不溶な Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl を水中に分散させるとともにルテニウム錯体とレニウム錯体を近接させ、相互作用を大きくするためにルテニウム錯体およびレニウム錯体をベシクルに取り込ませることを試みた。第 1 章で述べたように、ベシクル(Fig. 2-6)は内部に水相をもつ球状の二分子膜であり、リン脂質などの両親媒性分子が水中で自己集合することによって形成される<sup>15</sup>。ベシクルの大きさはその調製法や用いる脂質分子によってさまざまである。ベシクルの内水相と外水相は、疎水性の脂質二分子膜によって隔てられている。

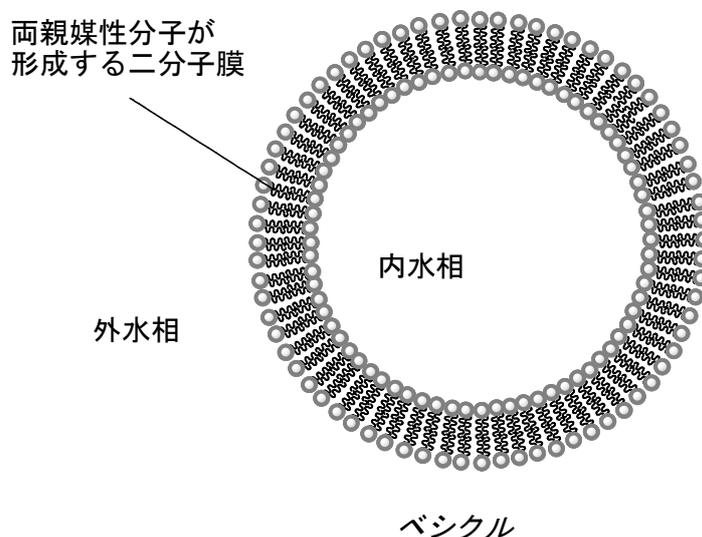


Fig. 2-6 ベシクルの模式図

ベシクルを利用し、膜の疎水場に取り込ませることで、水に不溶な分子を、水中に分散させることが可能となる。さらに、この脂質二分子膜はイオン性分子や分子量の大きな分子はあまり透過せず、小さな非イオン性分子はよく透過するという選択的な透過性を持つことが知られている。これらの特性を生かして、ベシクルはエネルギー変換<sup>16</sup>のよ

うな自然界の複雑な生物学的現象を理解するためのモデル系としても利用されている。特に、膜を隔てた電荷分離状態を形成させることで電荷再結合を防ぎ、長寿命の電荷分離状態を形成させる光合成系を模倣したベシクル膜を横断する光誘起電子移動系が多数報告されている<sup>17,18</sup>。

また、親水性の置換基を持つピレン誘導体において、長鎖アルキル基を導入することによりベシクルへの取り込み濃度が飛躍的に向上するという報告がされている (Fig. 2-7)<sup>18</sup>。

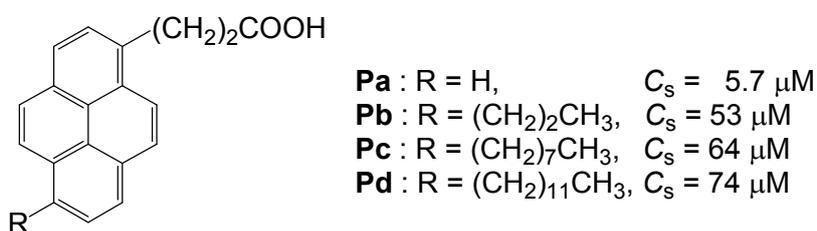


Fig. 2-7 親水基を持つピレン誘導体の長鎖アルキル基の導入によるベシクルへの取り込み濃度( $C_s$ )の変化

このピレン誘導体の系と同様に、金属錯体のベシクル疎水場への溶解性が向上することを期待して、長鎖アルキル基を持つビピリジル配位子、4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル(dtb)を有する新規錯体である $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**1**)および $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ を設計した(Fig. 2-8)。これらの錯体を取り込ませたベシクルを水中に分散させ、 $\text{HAsc}^-$ を電子供与体とした二酸化炭素の光還元反応系の構築を試みた。本研究で設計した反応系の模式図を Fig. 2-9 に示す。

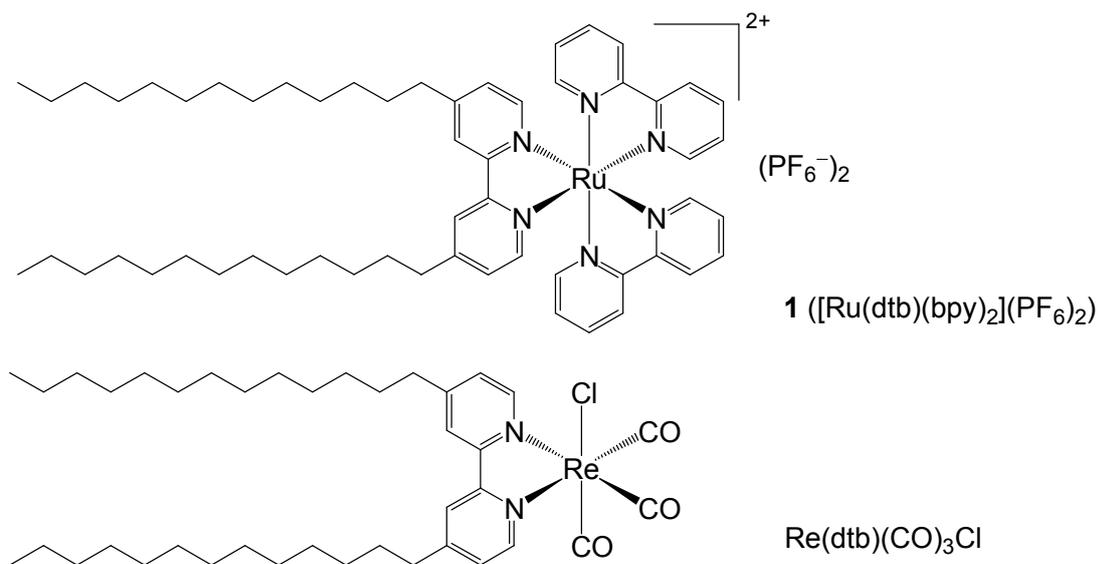


Fig 2-8. 疎水性の長鎖アルキル基を持つ新規錯体の構造

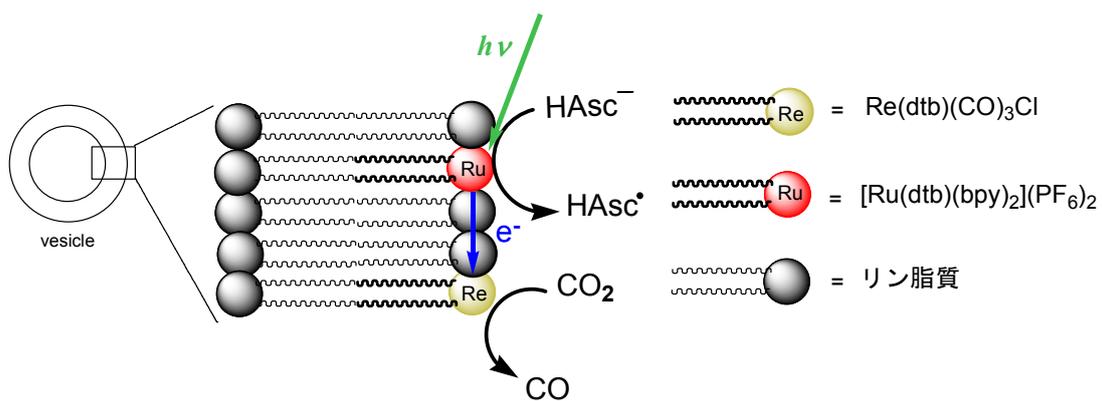
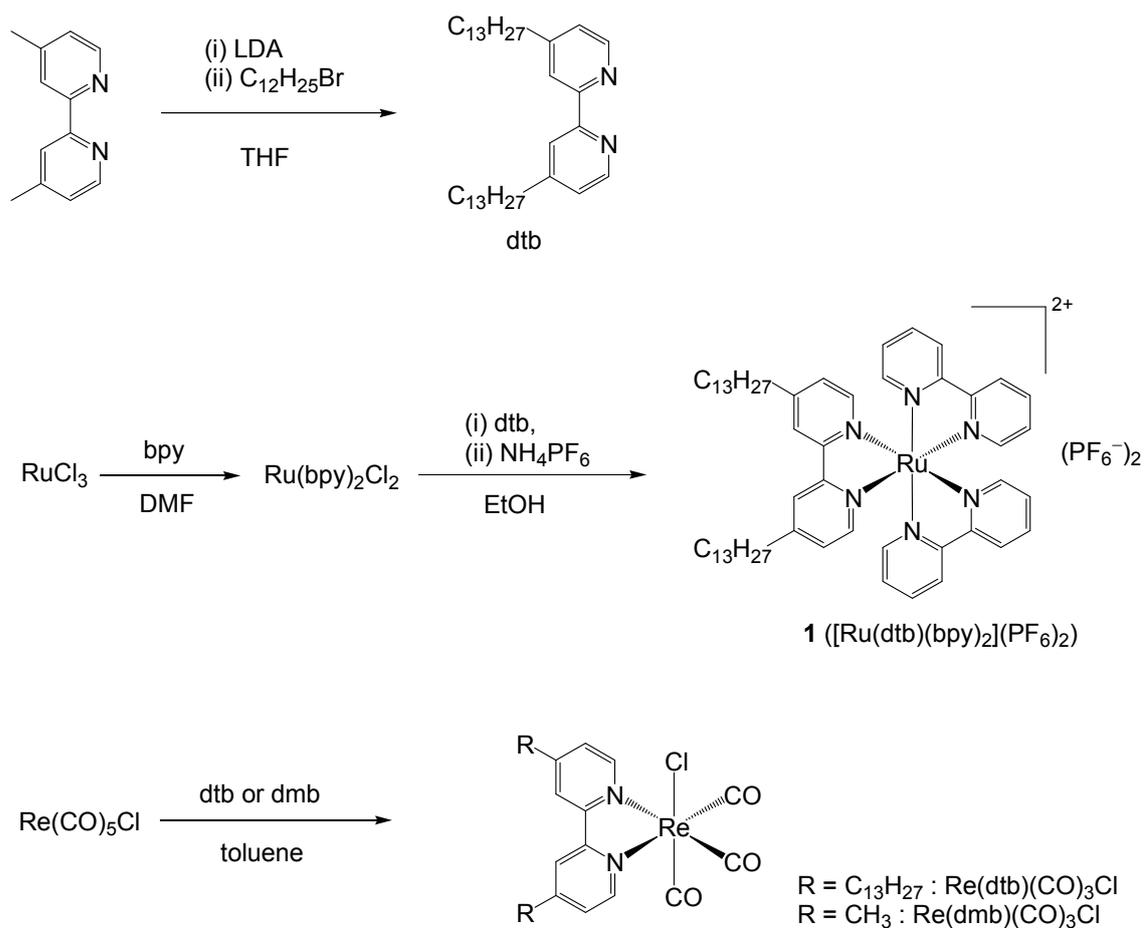


Fig. 2-9 本研究で設計したベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応の模式図

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 金属錯体の合成

新規錯体である  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**1**)、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  および対照化合物である既知の錯体  $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  ( $\text{dmb} = 4,4'$ -ジメチル- $2,2'$ -ビピリジル) は Scheme 2-1 に示すように、 $\text{dtb}$  をリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を用いた方法により合成し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  もしくは  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  と  $\text{dtb}$  あるいは  $\text{dmb}$  から配位子交換反応による標準的な方法によって合成した。



Scheme 2-1.  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  および  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  の合成

#### 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル (dtb)の合成<sup>19</sup>

0 °C、アルゴン雰囲気下、テトラヒドロフラン(THF)中でジイソプロピルアミンと *n*-ブチルリチウムから LDA を調製し、THF に溶かした 4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジルをゆっくりと加えた後、THF に溶かした 1-ブロモドデカンを反応させた。粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : 塩化メチレン = 5 : 1)によって精製することで目的物を得た。文献との <sup>1</sup>HNMR の比較から、目的物であると同定した。

#### ビス(2, 2'-ビピリジル)(4, 4'-ジトリデシル-2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)ヘキサフルオロリン酸塩 (1, [Ru(bpy)<sub>2</sub>(dtb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)の合成

文献<sup>20</sup>に従い、ジメチルホルムアミド中、塩化ルテニウム(III)と 2,2'-ビピリジルを反応させることにより Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を合成した。次いで、Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と dtb を窒素下、エタノール中で反応させた。その反応溶液をろ過し、ろ液を濃縮した後、飽和したヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を加えることで、カウンターアニオンを Cl<sup>-</sup>から PF<sub>6</sub><sup>-</sup>に交換させて目的物を固体として析出させ、ろ過により純粋な目的物を得た。<sup>1</sup>HNMR において dtb の 3,3'位に相当するシグナルがδ 8.09 に確認されるとともに、そのカップリング定数から 7.57、7.30 のシグナルが dtb 部位に由来し、その化学シフト値が原料と異なっていることが確認された。さらに、bpy のシグナルも適切な位置に観測されたことから、目的物であることが確認された。

#### fac トリカルボニルクロロ (4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル)レニウム (I) (Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>Cl)の合成<sup>21</sup>

文献に従い、市販のペンタカルボニルクロロレニウム(I)と 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジルを加熱したトルエン中で反応させ、放冷することで目的物を固体として析出させ、ろ過により純粋な目的物を得た。<sup>1</sup>HNMR の文献との一致から目的物であると同定した。

#### fac トリカルボニルクロロ (4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル)レニウム (I) (Re(dtb)(CO)<sub>3</sub>Cl)の合成

Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>Cl の合成と同様に、ペンタカルボニルクロロレニウム(I)と 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジルを加熱したトルエン中で反応させ、放冷を行ったところ、Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>Cl の場合とは異なり、固体の析出が見られなかったため、トルエンを溶媒留去によりのぞいた後にジエチルエーテルを加え、ろ過を行った。その後ろ液を固体が析出するまで濃縮させた。その後ろ過を行うことでろ物として純粋な目的物である黄

色固体を得た。さらに、ろ液に対してさらなる濃縮を行うことで二次晶としてさらに目的物を得た。<sup>1</sup>HNMR の芳香族領域において  $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  と一致し、脂肪族領域において長鎖アルキル基によるシグナルが見られたため、目的物と決定した。

## 2.2.2 金属錯体の光物性と電気化学的特性

均一溶液中における金属錯体の光物性を調べた。クロロホルム中におけるそれぞれの錯体の吸収、発光スペクトルを Fig. 2-10 に示す。この結果を対照化合物である  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  および  $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の結果とともに Table 2-1 にまとめた。1 ( $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ) と  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の均一溶液中における光物性は対照化合物とほとんど同じであり、これはビピリジルに導入した長鎖アルキル基の錯体の電子構造に与える影響は無視できるということを意味している。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  においては、450 nm 付近の吸収は、中心金属の d 軌道から配位子の  $\pi^*$  軌道へのスピン許容の電荷移動遷移である <sup>1</sup>MLCT 遷移に帰属されており、600 nm 前後の発光は、<sup>3</sup>MLCT 遷移によるものと帰属されている。これらは、TD-DFT 計算などによって確認されている<sup>22</sup>。この  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  との比較により、1 の 456 nm の吸収および 592 nm の発光はそれぞれ <sup>1</sup>MLCT 遷移、<sup>3</sup>MLCT 遷移に帰属される。一方、レニウム(I)錯体については、 $\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Cl}$  (phen = 1,10-フェナントロリン) において 377 nm の吸収が <sup>1</sup>MLCT 遷移に、577 nm の発光が <sup>3</sup>MLCT 遷移に帰属されている<sup>23</sup>。そのため、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の 377 nm における吸収はスピン許容の <sup>1</sup>MLCT 遷移に帰属され、573 nm の発光は <sup>3</sup>MLCT 励起状態からの発光に帰属される。

発光量子収率は、1 は 0.1、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  は 0.02 程度と測定され、対照化合物と比較してあまり変わらなかった。また、発光寿命は、1 は 800 ns、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  は 80 ns 程度であり、こちらも対照化合物に対して大きな変化はみられなかった。これらの結果も、ビピリジルに導入した長鎖アルキル基が、錯体の光物性に大きな影響を与えないことを示している。

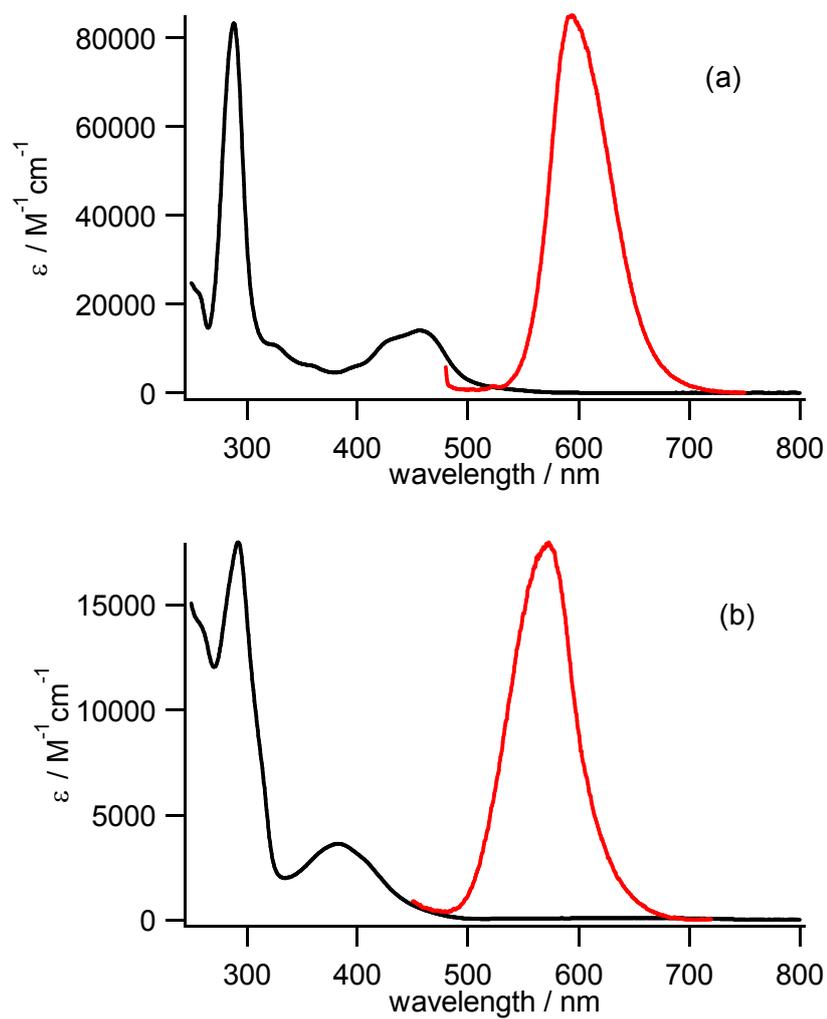


Fig. 2-10 クロロホルム中における金属錯体の吸収(黒)および発光(赤)スペクトル(a) : **1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ )、(b) :  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ )。発光強度は任意の単位。

Table 2-1 均一溶液中における Ru 錯体、Re 錯体の光物性

錯体	溶媒 <sup>a)</sup>	$\lambda_{\max}$ / nm	$(\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{b)}}$ / nm	$\Phi_{\text{em}}^{\text{c)}$	$\tau^{\text{c)}}$ / ns
[Ru(dtbbpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	288 (8.32), 456 (1.38)		592	0.11	807
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	MeCN	286 (8.19), 451 (1.39)		587	0.073	575
Re(dtbb)(CO) <sub>3</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	292 (1.79), 377 (0.35)		573	0.020	77
Re(dmcb)(CO) <sub>3</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	291 (1.73), 383 (0.35)		573	0.019	68

a) CHCl<sub>3</sub>: クロロホルム、MeCN: アセトニトリル、b) 励起波長は Ru 錯体それぞれ 450 nm、380 nm。

c) 25 °C、アルゴン雰囲気下で測定。

新規金属錯体の電気化学的特性はサイクリックボルタンメトリーにより測定し(Fig. 2-11)、その結果を対照化合物のデータとともに Table 2-2 にまとめた。新規錯体の酸化還元電位は対照化合物のそれと一致しており、電気化学的測定からも、長鎖アルキル基の錯体の電子構造へ与える影響は無視できることがわかった。**1** の可逆な第一酸化還元電位はそれぞれ 0.79 V、-1.79 V (vs  $\text{Fc}^+ / \text{Fc}$  :  $\text{Fc} = \text{フェロセン}$ )であった。それぞれ Ru(III / II)、およびビピリジル配位子の還元由来すると帰属される。一方、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の不可逆な酸化電位および可逆な還元電位はそれぞれ 0.91 V、-1.85 V(vs  $\text{Fc}^+ / \text{Fc}$ )に観測された。これは既に報告されている  $\text{ReL}(\text{CO})_3\text{X}$  ( $\text{L} = \alpha$ -ジイミン配位子、 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )のタイプの錯体と類似の値である<sup>14,24,25</sup>。

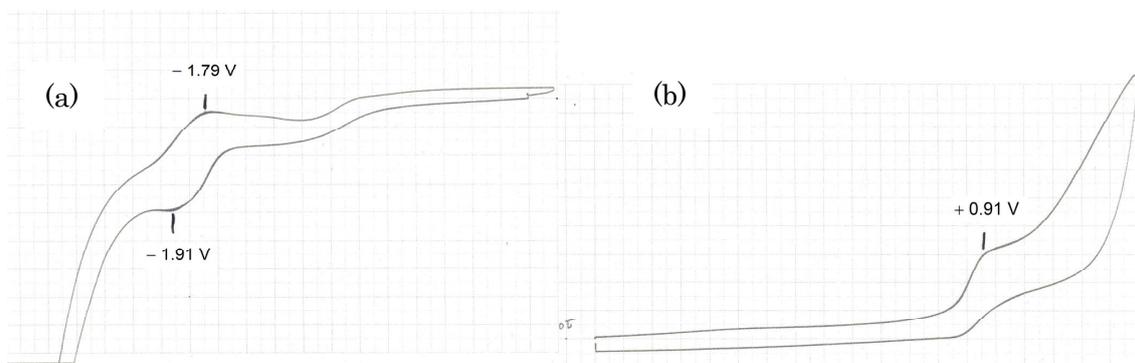


Fig. 2-11  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  のサイクリックボルタンメトリー(a)還元側、(b)酸化側。  
 図中の数字は  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  に対する電位を示す

Table 2-2 Ru および Re 錯体の酸化還元電位<sup>a)</sup>

錯体	$E_{1/2}(\text{oxdn}) / \text{V vs. Fc}^+ / \text{Fc}$	$E_{1/2}(\text{redn}) / \text{V vs. Fc}^+ / \text{Fc}$
$[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$	0.79	-1.79, -2.00, -2.20
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	0.92	-1.73, -1.92, -2.15
$[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+\text{c)}$	0.82	-1.73, -1.94, -2.16
$\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$	0.91 <sup>b)</sup>	-1.85,
$\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$	0.92 <sup>b)</sup>	-1.85
$\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}^{\text{c)}$	1.03	-1.74

a) 0.10 M のテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩を含むアセトニトリル中、スキャン速度 100 mV/s、25 °C で測定。b) 不可逆波。c) 文献 24 より引用。

### 2.2.3 金属錯体のベシクルへの取り込み

本研究では、金属錯体を取り込ませるベシクルとして、リン脂質の一種である 1,2-ジパルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン(DPPC、Fig. 2-12)が形成するベシクルを用いた。DPPC は単一成分でベシクルを形成し、多成分によるベシクルよりも反応の解析が行いやすい。さらに、疎水性部分に不飽和結合を持たないため、空気中の酸素などに対して比較的安定である。また、不飽和結合がないことにより、疎水場が密になりやすく、室温においてそのベシクルは固いゲル状態をとり、その側方拡散の速度は遅い。このようなゲル状態のベシクルに取り込まれた分子は、脂質分子と相分離することが知られている<sup>26</sup>。この脂質分子との相分離によりルテニウム錯体とレニウム錯体が互いに接近し、DPPC ベシクルに取り込まれたルテニウム錯体とレニウム錯体が相互作用を起しやすくなることが期待される。

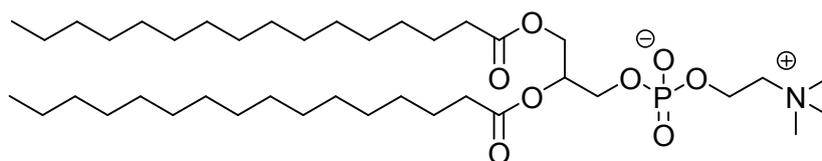


Fig. 2-12 DPPC の構造

金属錯体を含むベシクル溶液は、次のように調製した。金属錯体(0.52  $\mu\text{mol}$ )および DPPC(12  $\mu\text{mol}$ )をクロロホルムに溶かし、溶媒留去することでフラスコの内壁に薄膜を形成させた。その薄膜を終夜真空乾燥した後、1.0 M の塩化ナトリウムを含む 1.0 M の Tris-塩酸緩衝液(pH 7.5)を加え、60  $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱しつつ震盪を与えることで溶液中に分散させた。分散液をアルゴン雰囲気下、55  $^{\circ}\text{C}$ 前後で 2 時間超音波を照射した。その溶液からベシクル外水相の金属錯体を取り除くため、塩化ナトリウムを含む 1.0 M の Tris-塩酸緩衝液(pH 7.5)を溶離液とし Sephadex G-50 を用いたゲルろ過カラムクロマトグラフィーを行い、脂質を含む部分を集めることで 11.4 mL のベシクル溶液とした (Fig. 2-13)。また、このベシクル溶液には、Fig. 2-14 に示した吸収スペクトルにおいてベシクルによる散乱に由来する顕著な短波長側の吸光度の増大が見られないこと、また DPPC ベシクルを超音波照射下で調製したとき、直径 40-100 nm の単層膜ベシクルの形成が確認されていること<sup>27</sup>から、この条件においても単層膜ベシクルが得られていると考えられる。

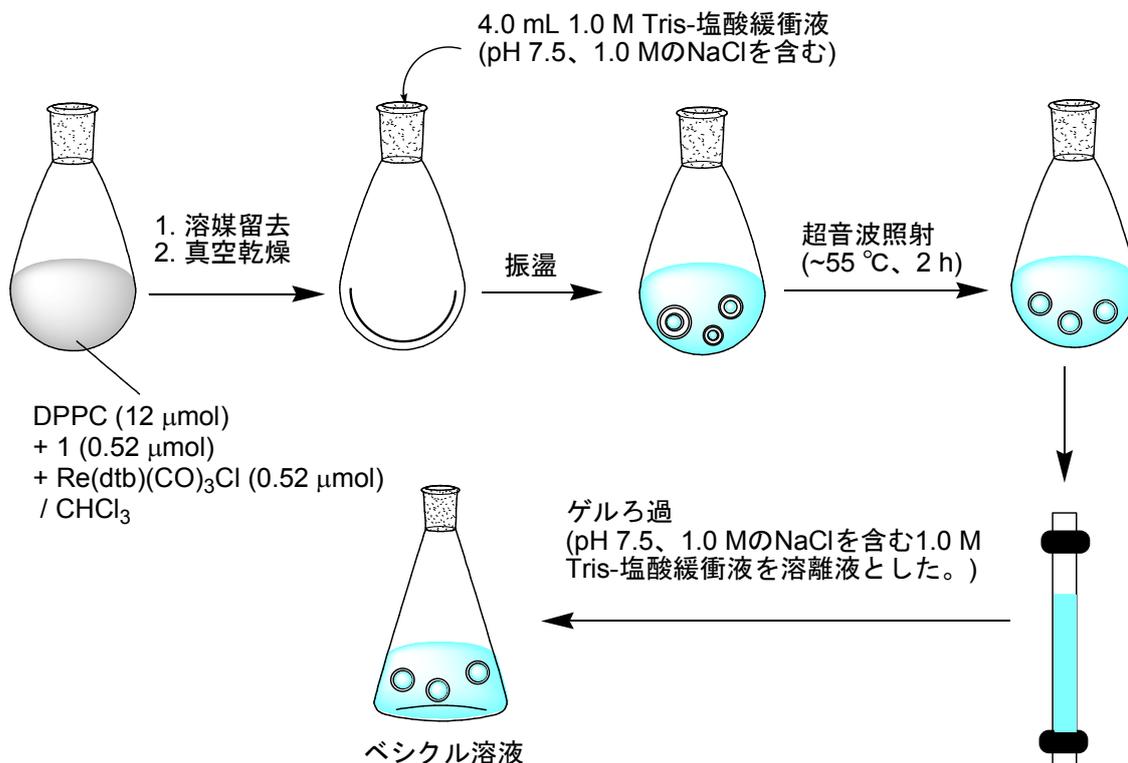


Fig. 2-13 ベシクル溶液の調製方法の模式図

1 および  $\text{Re(dtb)(CO)}_3\text{Cl}$  それぞれの金属錯体を取り込ませた DPPC ベシクル溶液の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを Fig. 2-14 に、そのデータを Table 2-3 にクロロホルム中の結果とともに示す。

Fig. 2-14 に示した吸収スペクトルおよび発光スペクトルから、それぞれの金属錯体がベシクルに取り込まれていることが確認される。錯体のベシクルへの取り込み濃度は、クロロホルム中のモル吸光係数を用いて吸収スペクトルから求めた。0.520 μmol のそれぞれの錯体と 12.0 μmol の DPPC を用いた典型的なベシクルを調製したところ、1 と  $\text{Re(dtb)(CO)}_3\text{Cl}$  の取り込み濃度 ( $C_s(\text{Ru})$ 、 $C_s(\text{Re})$ ) はそれぞれ 38 μM、40 μM と推定され、取り込み率はいずれの錯体も ~ 85% であった。対照化合物である  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  や  $\text{Re(dmb)(CO)}_3\text{Cl}$  を用いてベシクルを調製した場合にはベシクル溶液に金属錯体由来の吸収は見られず、意図したとおりに長鎖アルキル基がベシクルへの取り込み濃度を向上させる働きをしていることがわかった。

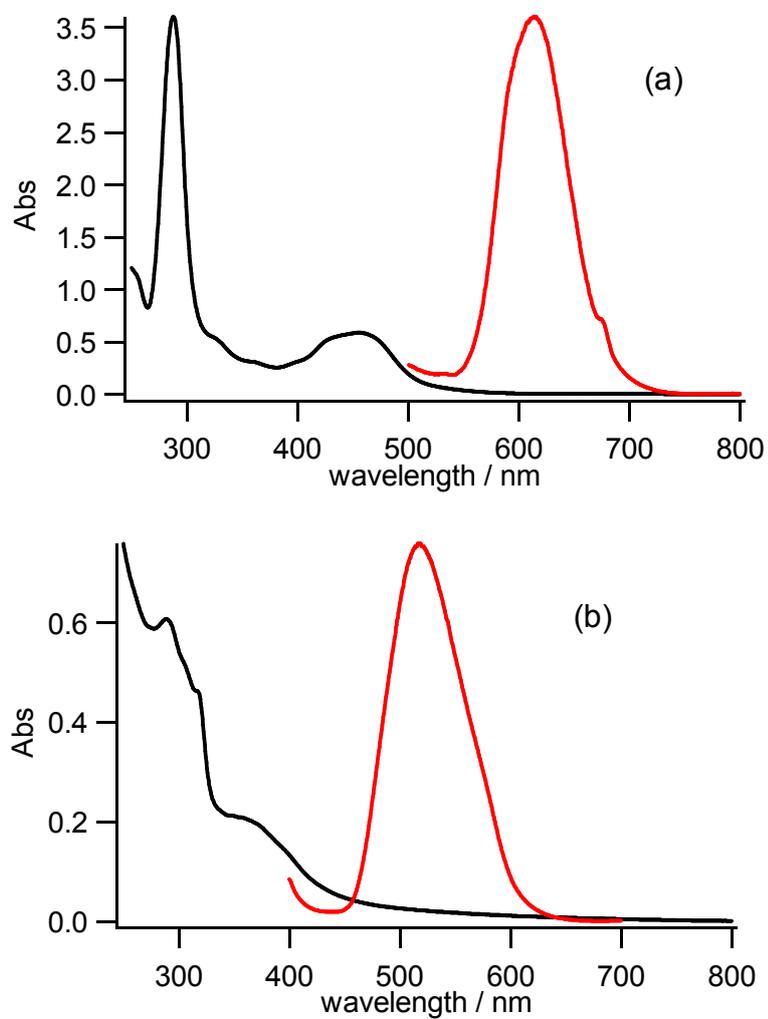


Fig. 2-14 DPPC ベシクル中における金属錯体の吸収(黒)および発光(赤)スペクトル : (a) **1** ( $C_s(\text{Ru}) = 41.8 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ )、(b) :  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  ( $C_s(\text{Re}) = 42.4 \mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ )。発光強度は任意の単位。

Table 2-3 均一溶液中およびベシクル中における Ru 錯体、Re 錯体の光物性

錯体	系 <sup>a)</sup>	$\lambda_{\max}$ / nm	$(\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{b)}}$ / nm	$\Phi_{\text{em}}^{\text{c)}$	$\tau^{\text{c,d)}}$ / ns
[Ru(dtb)(bpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	288 (8.32), 456 (1.38)		592	0.11	807
[Ru(dtb)(bpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	DPPC	288, 455		613	0.058	538
Re(dtb)(CO) <sub>3</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	292 (1.79), 377 (0.35)		573	0.020	77
Re(dtb)(CO) <sub>3</sub> Cl	DPPC	293, 318, 370sh		518	0.23	99(6%), 1190(94%)

a) CHCl<sub>3</sub>: クロホルム溶液中、DPPC: DPPC: ベシクル溶液中、ベシクル溶液中における Ru 錯体 Re 錯体の濃度はそれぞれ 41.8  $\mu\text{M}$ 、42.4  $\mu\text{M}$ 。b) 励起波長は Ru 錯体 Re 錯体それぞれ 450 nm、380 nm。c) 25 °C、アルゴン雰囲気下で測定。d) ベシクル中における Re 錯体の減衰曲線は二次の指数関数でフィッティングを行い、その割合はカッコ内に示す。

1 のベシクル中における吸収および発光スペクトルはクロロホルム中におけるものとほとんど一致しているのに対して、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  における吸収および発光スペクトルはクロロホルム中とは異なる挙動を示した。Rodríguez と Lima はレニウム錯体の吸収、発光スペクトルの溶媒効果について報告しており、錯体の基底状態における強い双極子モーメントの安定化のため、溶媒の極性を増大させることで<sup>1</sup>MLCTの吸収極大波長が短波長シフトすることを示している<sup>28</sup>。このことから、ベシクル中における $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の位置についての情報が得られると考え、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の吸収スペクトルに対する溶媒効果を調べた。Fig. 2-15 がベシクル溶液中および種々の溶媒中における $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の吸収スペクトルである。溶媒の極性が高くなるほど<sup>1</sup>MLCT遷移による吸収極大波長は短波長シフトし、Rodríguez と Lima による報告と一致している。

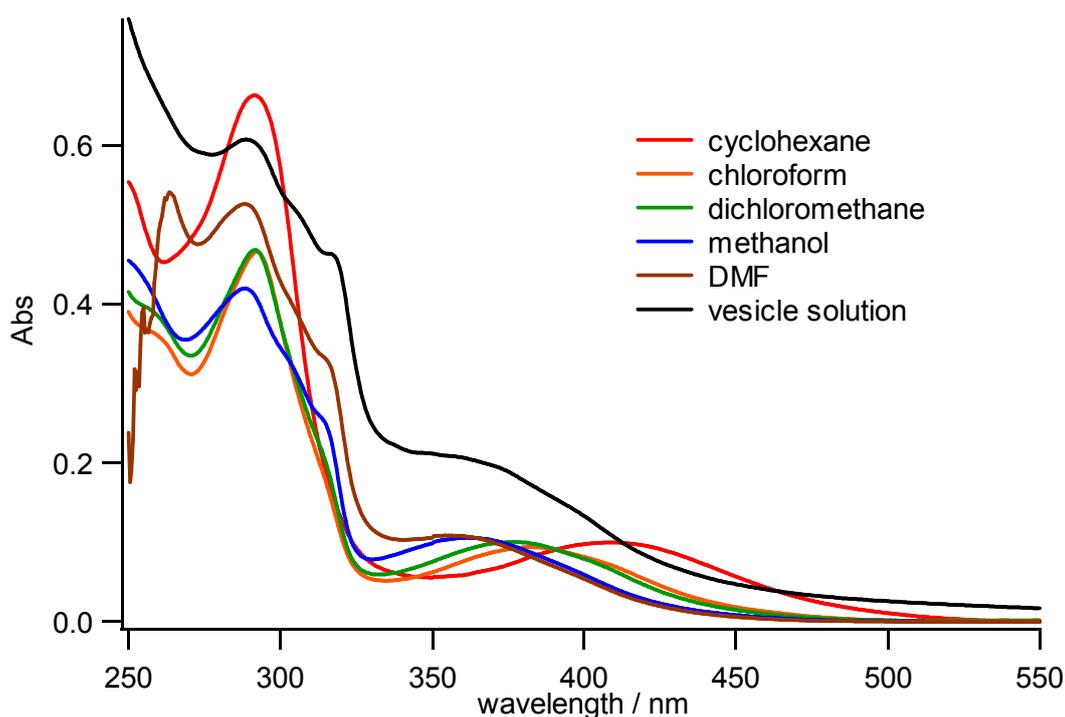


Fig. 2-15  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の吸収スペクトル (赤：シクロヘキサン、橙：クロロホルム、緑：ジクロロメタン、青：メタノール、茶：ジメチルホルムアミド、黒：ベシクル溶液 (Tris-塩酸、pH 7.5))レニウム錯体の濃度は均一溶液中のものは 25 ~ 30  $\mu\text{M}$ 、ベシクル溶液中のものは 42.4  $\mu\text{M}$ 。

Fig. 2-15 に示すように、ベシクル溶液中の  $^1\text{MLCT}$  による吸収の位置は、クロロホルムやシクロヘキサン中のものよりもメタノールや DMF 中のものに近い。このことはレニウム錯体の金属中心はベシクル膜の内部奥深くに位置しているわけではなく、膜と水相の界面近くに存在していることを示唆している。

一方、発光スペクトルについても、Table 2-3 に示すように、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  はベシクル中に取り込ませることで、クロロホルム中に比べ明らかな発光量子収率の増大と発光極大波長の大きな短波長シフトが観測された。いくつかのレニウム錯体において、 $^3\text{MLCT}$  からの発光極大が溶媒の極性を増大させると長波長シフトすることが報告されているが、 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の発光極大と溶媒の極性には有意な相関関係は報告されていない<sup>28</sup>。ベシクルに取り込ませたときの  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の発光挙動の変化は固いベシクル膜中に取り込まれることで $^3\text{MLCT}$  励起状態のダイナミクスに変化が起きたものと推測される。しかし、今回設計した二酸化炭素の光還元系においてレニウム錯体は増感剤としてではなく、二酸化炭素の還元触媒として働くので、本論文ではレニウム錯体の励起状態についてのこれ以上の議論は行わない。

#### 2.2.4 二酸化炭素の光還元反応

本研究におけるベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応は、以下のように行った。前項に示した方法により、Tris-塩酸緩衝液 (pH 7.5) に分散させた  $\mathbf{1}([\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2)$  および  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  を含む DPPC ベシクル溶液を調製した。ベシクル溶液中の  $\mathbf{1}$  および  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の取り込み濃度は、それぞれ  $38 \mu\text{M}$ 、 $40 \mu\text{M}$  と推定された。そのベシクル溶液を  $3.0 \text{ mL}$  石英セルに移し、外水相に  $0.10 \text{ M}$  のアスコルビン酸イオンが存在するようにアスコルビン酸ナトリウム ( $59 \text{ mg}$ 、 $0.30 \text{ mmol}$ ) を添加した。二酸化炭素を飽和させるため、ベシクル溶液に二酸化炭素のバブリングを 1 時間行ったところ、溶液の pH が 6.5 まで低下した。この二酸化炭素が飽和したベシクル溶液に、光学フィルター ( $> 440 \text{ nm}$ ) を通した  $500 \text{ W}$  のキセノンランプの光を用いて光照射を行うことで、反応を進行させた。2 時間の光照射後、セルの中の気相部分をガスクロマトグラフィーにより分析し、わずかな水素 ( $6.9 \text{ nmol}$ ) とともに一酸化炭素 ( $6.2 \mu\text{mol}$ ) の生成が確認された。用いた触媒と生成した一酸化炭素の物質質量比で定義される触媒回転数 (TON) は、レニウム錯体に対して 52 であった。さらに、光、二酸化炭素、アスコルビン酸イオンのいずれが欠けても一酸化炭素は生成しないことを確認した。

Fig. 2-16 に、次項以降に述べる検討により一酸化炭素の生成に最適と判断された反応条件における一酸化炭素、および副生成物である水素の生成量の光照射時間依存性を示す。光照射によりただちに一酸化炭素の生成が開始され、その後 3 時間程度までは一定の速度で生成が進行した。その後生成速度は減少し、15 時間の光照射によって一酸化炭素の生成はほとんど停止した。この時点において、レニウム触媒に対する一酸化炭素の生成の触媒回転数は 190 と求められた。

以上の結果から、水中に分散させたベシクルに取り込まれた増感剤 **1** と触媒  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  を用いることによって、アスコルビン酸イオンを電子供与体とする二酸化炭素の一酸化炭素への可視光を用いた選択的な光還元反応に成功した。

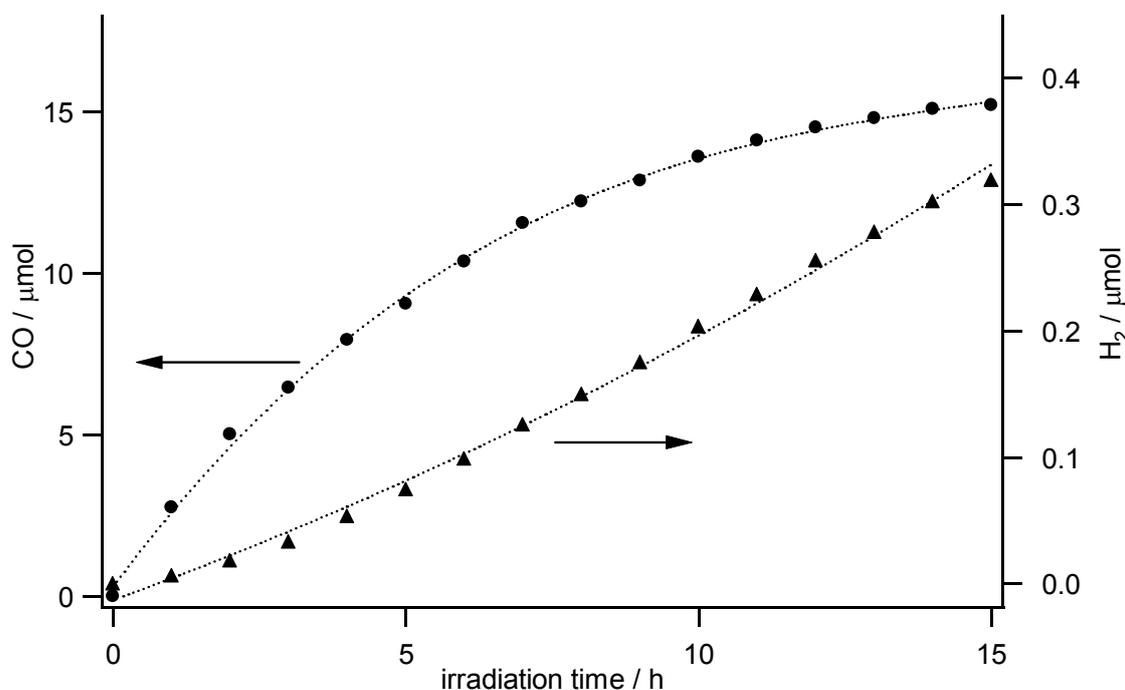


Fig. 2-16 ベシクル溶液中(Tris-塩酸、pH 6.5、 $C_s(\text{Ru}) = 41 \mu\text{M}$ 、 $C_s(\text{Re}) = 40 \mu\text{M}$ 、 $[\text{HAsc}^-] = 0.10 \text{ M}$ 、 $> 390 \text{ nm}$ )における二酸化炭素の光還元反応における一酸化炭素(●)および水素(▲)の照射時間に対する生成量

以下に、この系における一酸化炭素の生成の最適条件を探るとともに、この光触媒反応の機構に関する情報を得るため、照射光の強度や、それぞれの金属錯体および電子供与体であるアスコルビン酸の濃度が反応効率に与える影響を調べた結果について述べる。なお、反応効率は一酸化炭素の生成初速度( $v$ )により評価し、この反応によって生

成する一酸化炭素の生成量は、少なくとも照射後 2 時間は直線的に増加することから、 $v_1$  は 2 時間照射後の一酸化炭素の生成量から求めた。

### 2.2.5 ルテニウム錯体による光吸収と錯体濃度依存性

1 ([Ru(dtb)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)を加えずに前述した方法と同様にベシクル溶液の調製を行い、> 440 nm の光を用いた光反応を行ったところ、一酸化炭素および水素は検出されなかった。さらに、> 390 nm の短波長の光を用いても、わずかにしか一酸化炭素(0.022 μmol)の生成は見られなかった。このことから、ベシクルに取り込まれたルテニウム錯体が、この二酸化炭素の光還元反応の増感剤として機能していることが確かめられた。

350 nm 以上の 1 および Re(dtb)(CO)<sub>3</sub>Cl のクロロホルム中における吸収スペクトルおよび用いた光学フィルターの透過率の波長依存性  $f(\lambda)$  を Fig. 2-17 に示す。この  $f(\lambda)$  と錯体の波長  $\lambda$  における錯体のモル吸光係数  $\epsilon(\lambda)$ 、および錯体の取り込み濃度  $C_s$  から、次のように相対吸収光量を評価した。まず、ある波長  $\lambda$  において、セルに照射される入射光の単位時間当たりの光量を  $I_{in}$ 、吸収されずに透過する単位時間当たりの光量を  $I_{out}$  とすると、実際にセル中で単位時間当たりに吸収される光量  $I_{abs}$  は

$$I_{abs} = I_{in} - I_{out}$$

と書ける。また、ランベルト-ベールの法則によりセルの長さを  $l$  として

$$I_{out} = I_{in} 10^{-(\epsilon(\lambda) C_s l)}$$

とかける。また、Xe ランプに波長依存性がないと仮定し、 $I_{in}$  の波長依存性はフィルターの透過率  $f(\lambda)$  の波長依存性と同じと考えると、 $I_{in}$  は Xe ランプの単位時間当たりの光量を  $I$  として、

$$I_{in} = If(\lambda)$$

となり、 $I$  は波長に依存しない。以上の三つの式を合わせて、

$$I_{abs} = If(\lambda) (1 - 10^{-(\epsilon(\lambda) C_s l)}) \quad (1)$$

となり、これを波長で積分することにより単位時間当たりの吸収光量が求められる。

そこで、式(1)を用いて吸収光量をそれぞれの錯体に対して求め、規格化することで相対吸収光量を求めた。その結果、標準的な取り込み濃度である  $C_s(\text{Ru}) = 38 \mu\text{M}$ 、 $C_s(\text{Re}) = 40 \mu\text{M}$  の条件で Ru 錯体に対する Re 錯体の相対吸収光量は > 440 nm、> 390 nm のフィルターを用いたときにそれぞれ 0.021 および 0.093 であった。これは、ベシクル溶液中において吸収されたほぼすべての光子がルテニウム錯体によって吸収されたことを意味している。以上のことから、1([Ru(dtb)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)が今回の実験における光照射

条件下において、後続反応を開始するための増感剤として機能していると結論づけられる。

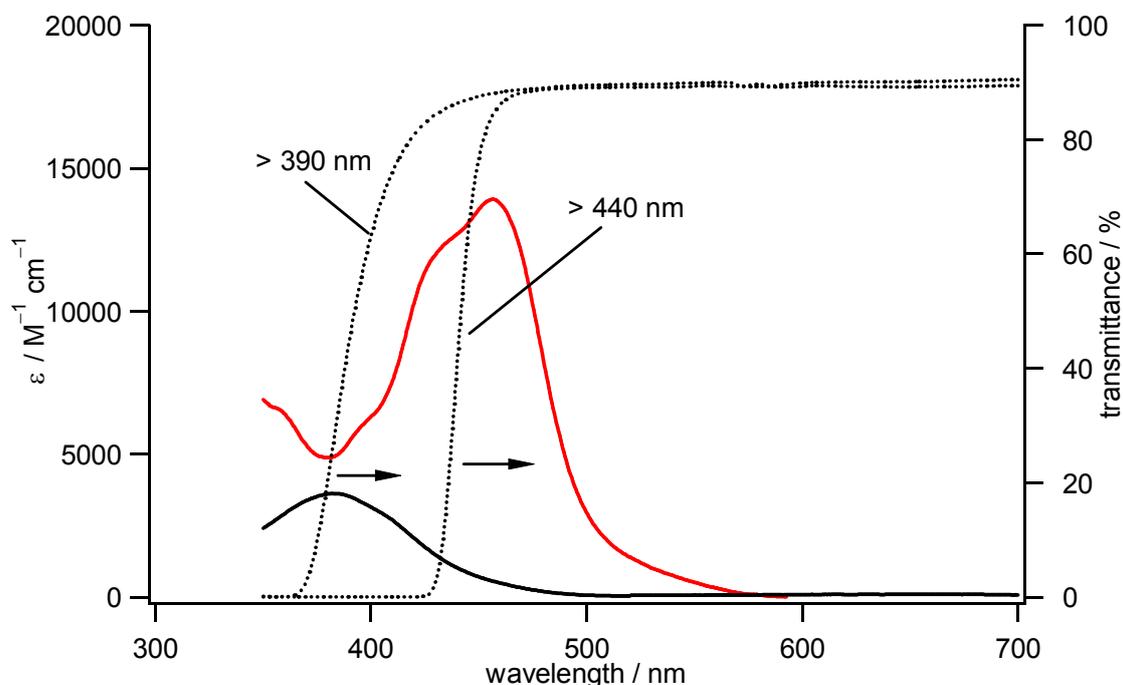


Fig. 2-17 1(赤)および  $\text{Re(dtb)(CO)}_3\text{Cl}$ (黒)のクロロホルム中における 350 nm 以上の吸収スペクトル。点線は光照射に用いた光学フィルターの透過率を示す。

単位時間当たりの吸収光量はルテニウム錯体の取り込み濃度の増大により増えるので、ルテニウム錯体の濃度は一酸化炭素の生成初速度に影響を及ぼすと考えられる。ベシクル調製時のルテニウム錯体の量を変えることで取り込み濃度を変化させ、光反応を行うことで  $v_1$  の  $C_s(\text{Ru})$  による依存性を調べた。その結果を Table 2-4 に示す。Table 2-4 に示した  $C_s(\text{Ru})$  の値を、単位時間当たりに増感剤が吸収する吸収光量の相対値  $I(\text{rel})$  に変換し、 $I(\text{rel})$  に対して  $v_1$  をプロットしたものが Fig. 2-18 である。Fig. 2-18 からわかるように、 $C_s(\text{Ru})$  が 40  $\mu\text{M}$  程度までは  $C_s(\text{Ru})$  の増大とともに  $v_1$  も増大するが、それ以上に  $C_s(\text{Ru})$  を増大させても  $v_1$  はほとんど変化しなかった。また  $C_s(\text{Ru})$  が 40  $\mu\text{M}$  程度までは、 $I(\text{rel})$  に対して  $v_1$  はほぼ直線的に増大している。 $v_1$  は単位時間当たりの一酸化炭素の生成量を表すので、 $v_1 / I(\text{rel})$  は相対的な量子収率を表すことになる。したがって、Fig. 2-18 の結果は、40  $\mu\text{M}$  程度までは一酸化炭素生成の量子収率はほぼ一定であり、 $v_1$  の増大は吸収光量の増大によるものであることを示している。しかし、 $C_s(\text{Ru})$

が大きい領域においてはその効率は大きく低下することが判明した。このルテニウム錯体を高濃度に取り込ませたときの一酸化炭素の生成効率の低下は、励起状態にあるルテニウム錯体が基底状態にあるルテニウム錯体と相互作用することによる、熱的な失活過程の増大に起因すると推定される。この熱的な失活過程の増大のため、アスコルビン酸イオンによる消光がなされにくくなったものと考えられる。

以上の結果から、増感剤である **1** の濃度の一酸化炭素の生成における最適条件は、40  $\mu\text{M}$  程度であることがわかった。

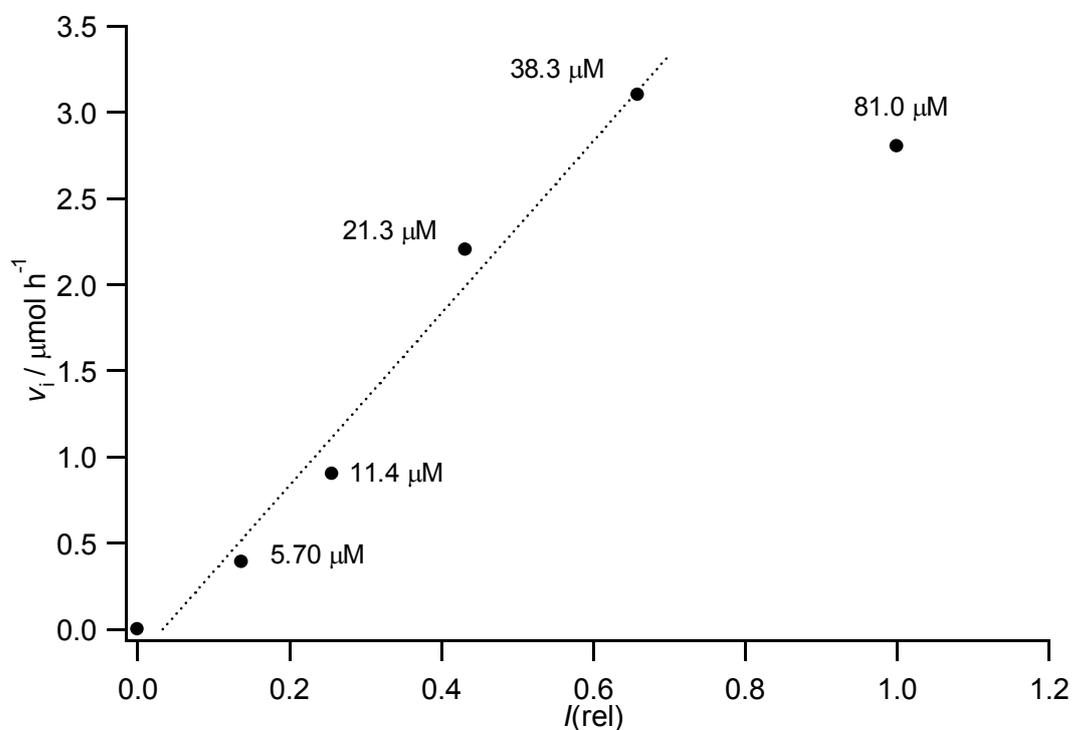


Fig. 2-18 ベシクル中における二酸化炭素の光還元反応(Tris-塩酸、pH 6.5、 $C_s(\text{Re}) = \sim 40 \mu\text{M}$ 、 $[\text{HAsc}^-] = 0.10 \text{ M}$ 、 $> 440 \text{ nm}$ )における一酸化炭素の生成初速度  $v_i$  に対する増感剤 **1** の濃度( $C_s(\text{Ru})$ )依存性。グラフは  $C_s(\text{Ru}) = 81.0 \mu\text{M}$  の時を基準にした相対吸収光量  $I(\text{rel})$  に対して  $v_i$  をプロットしている。 $I(\text{rel})$  は  $I(\lambda) (1 \cdot 10^{-\epsilon(\lambda) C_s})$  の総和をとることで求めた。 $C_s(\text{Ru})$  は図中に示す。

Table 2-4 ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応における生成初速度の増感剤[Ru(dtb)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>の濃度依存性<sup>a)</sup>

n <sup>b)</sup> / μmol	Cs(Ru) <sup>c)</sup> / μM	Cs(Re) <sup>d)</sup> / μM	I(rel) <sup>e)</sup>	還元生成物			TON(Re) <sup>f)</sup>
				CO / μmol	H <sub>2</sub> / nmol	v <sup>f)</sup> / μmol h <sup>-1</sup>	
0	0	40	0.000	< 0.01	< 1	0.0	0.0
0.065	5.70	40	0.137	0.77	1.9	0.39	6.4
0.13	11.4	40	0.256	1.8	2.4	0.90	15
0.26	21.3	40	0.432	4.4	6.2	2.2	37
0.52	38.3	40	0.659	6.2	6.9	3.1	52
1.0	81.0	40	1	5.6	16	2.8	47

a) HAsc<sup>-</sup> 0.10 M 存在下、Tris-塩酸緩衝液(pH 6.5)中の Ru、Re 錯体を含むベシクル溶液 3.0 mL に > 440 nm の光を 2 時間照射した。b) ベシクル調製に用いた [Ru(dtb)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の量。c) 吸収スペクトルにより決定した Ru 錯体の濃度。d) ルテニウム錯体を含まないベシクル溶液において決定された濃度から推定した Re 錯体の濃度。e) [Ru(dtb)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> による吸収光量の相対値は Cs(Ru) = 81.0 μM のものを基準に I(λ)(1 - 10<sup>-ε(λ)Cs</sup>) の総和をとることで求めた。f) 一酸化炭素の生成初速度。g) 用いたレニウム錯体に対する触媒回転数。

## 2.2.6 光強度依存性

一般に、光反応における生成物の生成速度  $v$  は、単位時間当たりの吸収光量  $I$  の  $n$  乗に比例し、この  $n$  は生成物が一分子生成するのにいくつの光子が用いられているかを示している。すなわち、 $\rho$  を比例定数として  $v = \rho I^n$  と書け、 $n = 1$  の時には  $v$  と  $I$  が比例する。さらに、この式の両辺の対数を取ると  $\log v = n \log I + \log \rho$  となり、 $\log I$  に対して  $\log v$  をプロットすることで直線が得られ、その傾きが反応に必要な光子数を示す。このように、吸収光量を変化させて、生成速度がどのように変化するかを調べることで、反応に必要な光子数が明らかになる。

そこで、この二酸化炭素の光還元反応において、一分子の一酸化炭素生成にいくつの光子が利用されているかを明らかにするために、一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  の光強度依存性を調べた。光の強度は 3 種類の減光フィルターを用いて調整し、吸収光量は 2.2.5 と同様に  $I(\lambda)(1 - 10^{-\epsilon(\lambda)Cs})$  の総和を用いることで評価した。用いた減光フィルターの透過率の波長依存性を Fig. 2-19 に示す。

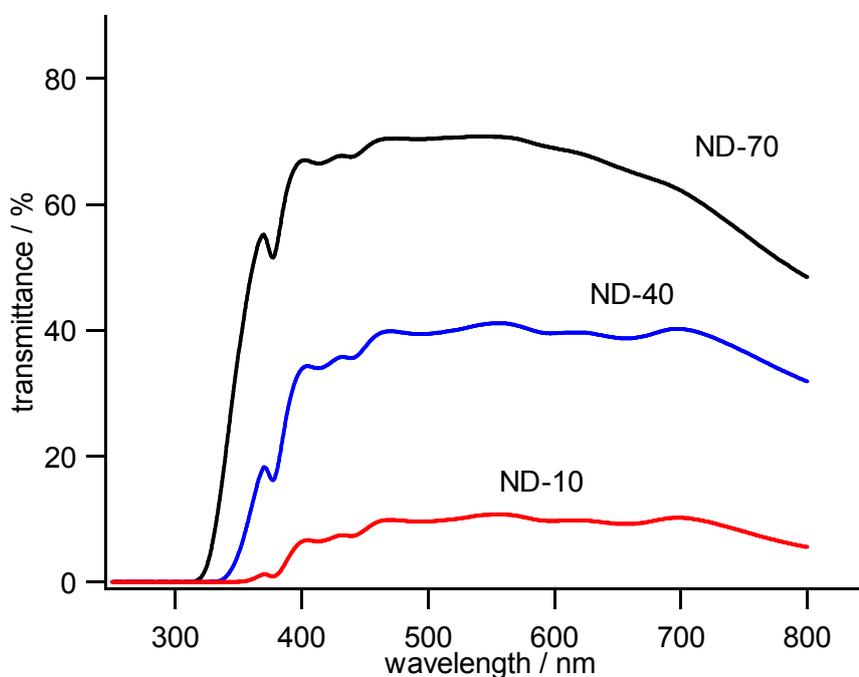


Fig. 2-19 二酸化炭素の光還元反応における一酸化炭素生成初速度の光強度依存性に用いた減光フィルターの透過率の波長依存性(ND-70: 黒、ND-40: 青、ND-10: 赤)。

一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  は、光の強度を低下させるとともに低下した。また、Fig. 2-20 に示すように  $v_1$  と光の強度は直線関係を示した。この直線関係はこのベシクルを反応場としたアスコルビン酸イオンを用いた二酸化炭素の一酸化炭素への光還元反応は、一光子で進行することを示している。しかし、二酸化炭素を一酸化炭素に還元するためには二電子が必要となる(第 1 章 1.3)。このことは二酸化炭素の還元に必要な二電子のうち、一電子のみが光化学的に生成した還元剤によって供給されることを示唆している。この一酸化炭素の生成の機構は 2.2.12 で詳細に議論する。

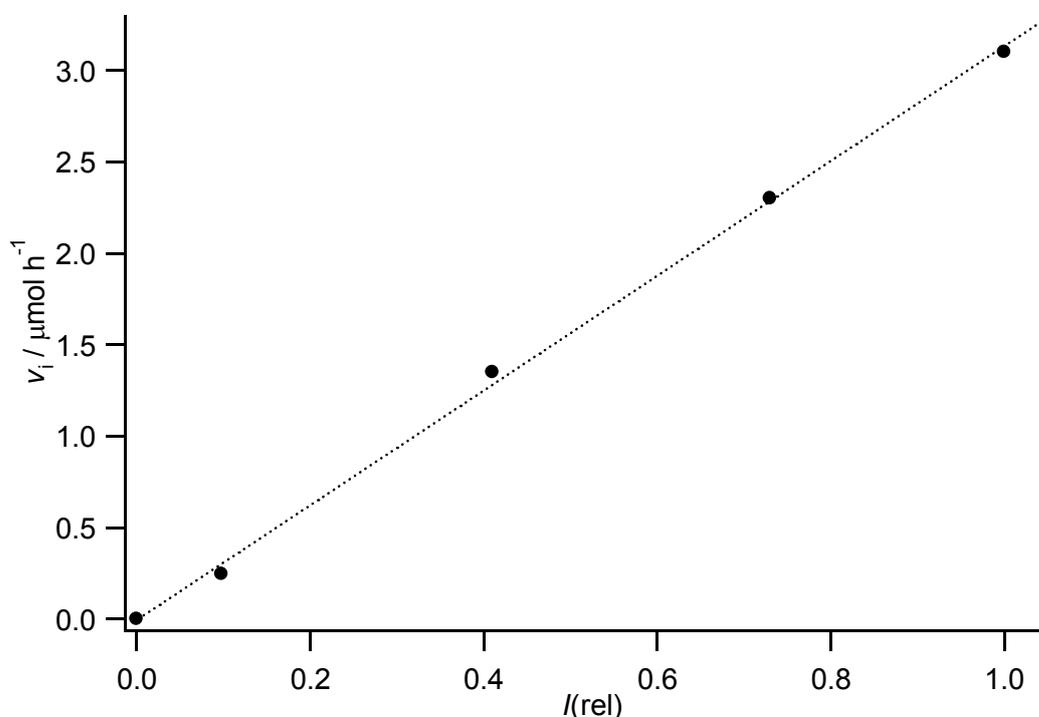


Fig. 2-20 ベシクル中における二酸化炭素の光還元反応(Tris-塩酸、pH 6.5、 $C_s(\text{Ru}) = 38 \sim 41 \mu\text{M}$ 、 $C_s(\text{Re}) = \sim 40 \mu\text{M}$ 、 $[\text{HAsc}^-] = 0.10 \text{ M}$ 、 $> 440 \text{ nm}$ )における一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  に対する増感剤 **1** による相対吸収光量  $I(\text{rel})$  依存性。光強度は 3 種の減光フィルターによって調整し、増感剤による相対吸収光量  $I(\text{rel})$  は減光フィルターがない条件を基準とし、 $I(\lambda)(1 - 10^{-\epsilon(\lambda)C_s})$  の総和をとることで求めた。

### 2.2.7 アスコルビン酸イオンの濃度依存性と反応による消費

二酸化炭素の光還元反応の生成初速度  $v_1$  に対するアスコルビン酸イオン( $\text{HAsc}^-$ )の濃度依存性について調べた。 $\text{HAsc}^-$ の濃度は光照射前に添加するアスコルビン酸ナトリウ

ムの量を 0 ~ 0.59 g の間で変化させることで調整を行った。Fig. 2-21 は外水相に添加した HAsc<sup>-</sup> の濃度に対して光反応における  $v_1$  をプロットしたものである。図からわかるように、[HAsc<sup>-</sup>] が 0.1 M 程度までは  $v_1$  はアスコルビン酸イオンの濃度の増大とともに上昇するが、さらにアスコルビン酸イオンの量を増やしても初速度に変化は見られなかった。この濃度依存性の結果については、2.2.12 で考察を行う。

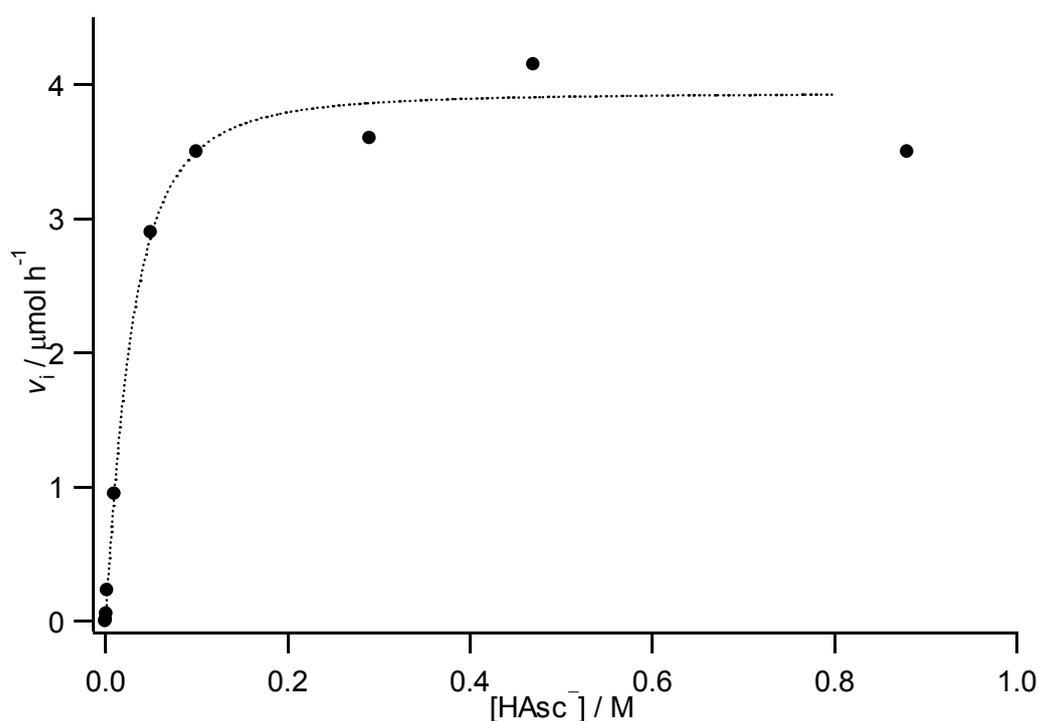


Fig. 2-21 ベシクル溶液中(Tris-塩酸、pH 6.5、 $C_s(\text{Ru}) = 34 \sim 40 \mu\text{M}$ 、 $C_s(\text{Re}) = \sim 40 \mu\text{M}$ 、 $> 390 \text{ nm}$ )における二酸化炭素の光還元反応における一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  のアスコルビン酸イオン濃度依存性

#### アスコルビン酸イオンの消費

外水相に添加したアスコルビン酸イオンが二酸化炭素還元のエレクトロドとして使われているかどうかを確認するために、光反応後のアスコルビン酸ナトリウム(HAscNa)の濃度を測定し、反応前のものと比較した。アスコルビン酸の定量法については、酸化還元滴定によるもの<sup>29</sup>や、HPLCを用いるもの<sup>30-32</sup>などがあり、本研究においては、簡便さと正確性からHPLCによる定量法を用いた。HAscNaの濃度はアセトニトリルを含むリン酸緩衝液を溶離液とし、ODSカラムを用いたHPLCにより決定した<sup>30</sup>。

錯体を含むベシクル溶液に HAscNa を約 0.01 M となるように添加し、二酸化炭素をバブリングした後、 $> 440 \text{ nm}$  の光を二時間照射すると一酸化炭素( $1.6 \mu\text{mol}$ )と水素( $5.5 \text{ nmol}$ )が発生した。HPLC の分析によりアスコルビン酸の濃度は反応前、反応後それぞれ  $10.1 \text{ mM}$ 、 $9.0 \text{ mM}$  と決定され、一酸化炭素はアスコルビン酸を消費して生成していることが示された。アスコルビン酸の減少量は、一酸化炭素の生成量と矛盾していない。すなわち、アスコルビン酸イオンが二電子還元体として働いているとすると、この条件下における二酸化炭素の光還元反応のアスコルビン酸イオンを基準とした一酸化炭素の化学的な収率は 48%となる。

### 2.2.8 レニウム錯体の濃度依存性

本章の序で述べたように、すでに報告されている二酸化炭素の光還元系では、レニウム錯体はルテニウム錯体からの電子移動により活性化され、二酸化炭素の還元触媒として働くとされている(Fig. 2-4)。しかし、 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ および  $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  を含む溶液中の二酸化炭素の光還元反応において、レニウム錯体の濃度の増加が二酸化炭素の還元効率を低下させることが報告されているが<sup>14</sup>、これまでレニウム錯体の濃度依存性を詳しく調べた報告例はほとんどない。

そこで、一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  のレニウム錯体濃度依存性を調べた。レニウム錯体の濃度は、ベシクル溶液の調製時、薄膜を形成させる際にクロロホルムに加えるレニウム錯体を  $0 \sim 0.78 \mu\text{mol}$  の間で変化させることで調整した。ルテニウム錯体が存在するとレニウム錯体の濃度が決定できないため、ルテニウム錯体を含まない  $0.52 \mu\text{mol}$  のレニウム錯体を用いて調製したベシクル溶液の吸収スペクトルにおいて決定された取り込み濃度  $40 \mu\text{M}$  を基準として、ベシクル溶液中のレニウム錯体の濃度は、ベシクル調製時に用いたレニウム錯体の量に比例するとして推定を行った。Fig. 2-22 にベシクル中の光反応系における一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  のレニウム錯体濃度依存性を示す。ベシクル調製時に用いたレニウム錯体の量と  $v_1$  の値は Table 2-5 にまとめた。レニウム錯体の不在下においても一酸化炭素と水素がわずかに生成しているが、これはおそらくルテニウム錯体の光触媒的活性によるものと考えられる。Fig. 2-22 からわかるように、 $v_1$  はレニウム錯体の濃度に対して単調に増加し、 $40 \mu\text{M}$  程度の濃度で  $4 \mu\text{mol h}^{-1}$  程度ではほぼ一定となった。この濃度依存性については、2.2.12 で考察を行う。

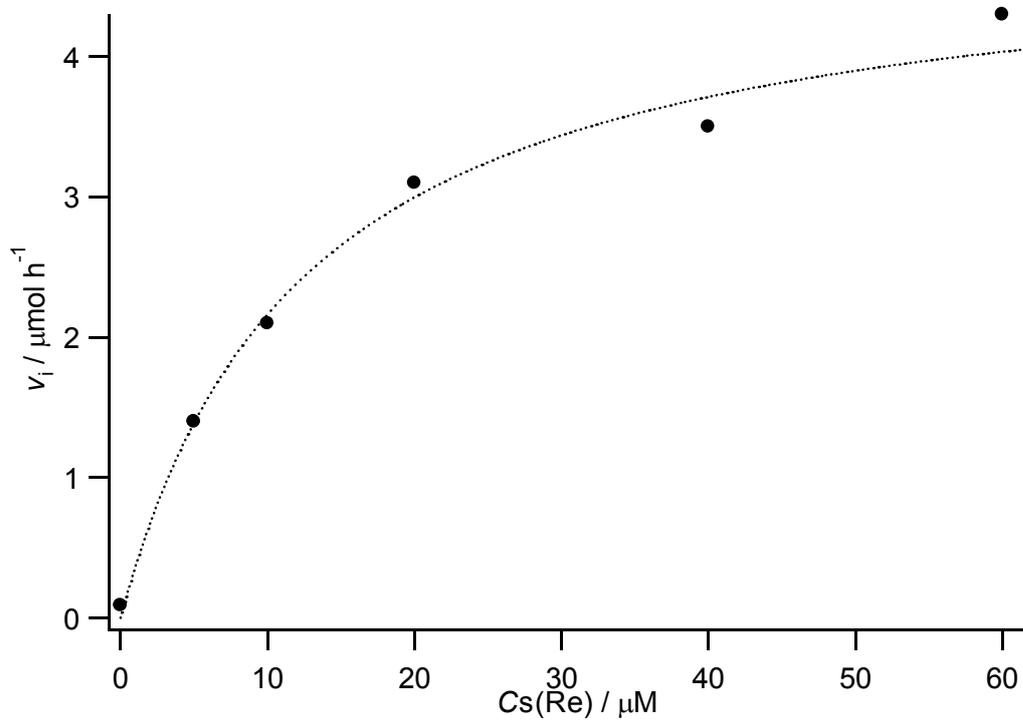


Fig.2-22 ベシクル中における二酸化炭素の光還元反応(Tris-塩酸、pH 6.5、 $Cs(Ru) = 33 \sim 40 \mu M$ 、 $[HAsc^-] = 0.10 M$ 、 $> 390 nm$ )における一酸化炭素の生成初速度  $v_i$  に対する触媒  $Re(dtb)(CO)_3Cl$  濃度 ( $Cs(Re)$ ) 依存性。

Table 2-5 ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応における生成初速度の Re 錯体  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の濃度依存性<sup>a)</sup>

n <sup>b)</sup> / $\mu\text{mol}$	Cs(Ru) <sup>c)</sup> / $\mu\text{M}$	Cs(Re) <sup>d)</sup> / $\mu\text{M}$	還元生成物		$\nu^{\text{e)}}$ / $\mu\text{mol h}^{-1}$	TOF(Re) <sup>f)</sup> / $\text{h}^{-1}$
			CO / $\mu\text{mol}$	H <sub>2</sub> / nmol		
0	32.7	0	0.18	23	0.09	—
0.065	36.8	5.0	2.8	72	1.4	93
0.13	36.0	10	4.1	26	2.1	68
0.26	36.8	20	6.1	17	3.1	51
0.52	38.3	40	7.0	15	3.5	29
1.0	39.8	60	8.6	53	4.3	24

a)  $\text{HAsc}^-$  0.10 M 存在下、Tris-塩酸緩衝液(pH 6.5)中の Ru、Re 錯体を含むベシクル溶液 3.0 mL に  $>390 \text{ nm}$  の光を 2 時間照射した。b) ベシクル調製に用いた  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の量。c) 吸収スペクトルにより決定した Ru 錯体の濃度。d) ルテニウム錯体を含まないベシクル溶液において決定された濃度から、ベシクル調製時に用いた量に比例するとして推定した Re 錯体の濃度。e) 一酸化炭素の生成初速度、f) 用いた Re 錯体に対する触媒回転頻度。

### 2.2.9 緩衝液の効果

アスコルビン酸イオンを電子供与体として用いた二酸化炭素の光還元反応の効率は pH の影響を受けるものと考えられる。すなわち、アスコルビン酸の  $pK_a$  は 4.1 であり、低すぎる pH は  $Asc^{\bullet-}/HAsc^-$  の酸化還元電位の低下とプロトン化による  $H_2Asc$  の割合の増大を引き起こし、好ましくない。しかし一方、溶液中の二酸化炭素の濃度の増大とともに、二酸化炭素の還元電位の低下を引き起こすため、二酸化炭素の還元過程においては pH が低いことが好ましい。さらにレニウム錯体による二酸化炭素の還元過程ではプロトン化の過程を含むため、レニウム錯体の触媒活性が pH により制御される可能性がある。

ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応系における反応効率の pH 依存性を、二種類の緩衝液を用いて pH 5~7 の範囲で調べた。その結果を Table 2-6 に示す。Table 2-6 に示すように、副生成物である水素の生成効率は pH の低下に伴い増大しているが、一酸化炭素の生成効率には大きな変化は観測されなかった。注目すべき点として、Tris-塩酸緩衝液以外の緩衝液を用いても、この二酸化炭素の光還元反応は進行することが判明した。これは、溶液中に多量に存在する Tris 分子がこの二酸化炭素の光還元反応において決定的な役割を果たしているわけではないことを示している。しかし、リン酸緩衝液を用いた場合に比べ、Tris-塩酸緩衝液を用いるとわずかに反応効率は上昇している。これは、Tris 分子がレニウム錯体の触媒サイクルに影響を与えているものと推測される。文献では、 $Re(bpy)(CO)_3X$  ( $X = NCS, Cl$ ) のようなレニウム錯体を用いた二酸化炭素の光還元系において、DMF-TEOA 混合溶媒中で溶媒が配位した  $Re(bpy)(CO)_3S$  ( $S = DMF, TEOA$ ) が触媒サイクルに関わっていると報告されている<sup>33</sup>。

Table 2-6 水溶液中における Ru、Re 錯体を含む DPPC ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応<sup>a)</sup>

緩衝液 <sup>b)</sup>	pH <sup>c)</sup>	Cs(Ru) <sup>d)</sup> / $\mu\text{M}$	Cs(Re) <sup>e)</sup> / $\mu\text{M}$	還元生成物	
				CO / $\mu\text{mol}$	H <sub>2</sub> / nmol
Tris-塩酸	7.5 (6.5)	38	40	6.2	6.9
Tris-塩酸	8.5 (7.1)	39	40	6.2	2.7
リン酸	7.5 (6.4)	38	40	4.2	7.6
リン酸	6.0 (5.8)	39	40	5.3	14

a) HAsc<sup>-</sup> 0.10 M 存在下、Ru、Re 錯体を含むベシクル溶液 3.0 mL に > 440 nm の光を 2 時間照射することで得られた還元生成物の量。b) ベシクル溶液に用いた緩衝液。Tris-塩酸；トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンと塩酸。リン酸；KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> と Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>。c) ベシクル調製に用いた緩衝液の pH、カクコ内は二酸化炭素バブリング後の pH を示す。d) 吸収スペクトルにより決定した Ru 錯体の濃度。e) ルテニウム錯体を含まないベシクル溶液において決定された濃度から推定した Re 錯体の濃度。

## 2.2.10 光反応に伴う吸収スペクトルの変化

一酸化炭素の生成の時間依存性に関する情報を得るために、典型的な光反応条件において、反応の進行に伴う紫外可視吸収スペクトルを測定した(Fig. 2-23)。光照射開始後4時間程度から、456 nm のルテニウム錯体の  $^1\text{MLCT}$  遷移に由来する吸収が減少し始め、増感剤が分解し始めていることが示唆された。光照射終了時にはこの 456 nm の吸収はほとんど消失しており、500-700 nm にかけて広い吸収帯が現れた。この結果、光照射に伴う一酸化炭素の生成速度の減少は、主にルテニウム錯体  $1([\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+})$  の分解によるものであり、この分解は反応条件下におけるルテニウム錯体の光化学的反応によるものと推定される。実際、酸性の水溶液中において、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  が光化学的に不安定であることがすでに報告されている<sup>34</sup>。したがって、安定な二酸化炭素の光還元系の構築のためには、増感剤となる金属錯体の光化学的安定性を高める必要があることが示唆される。

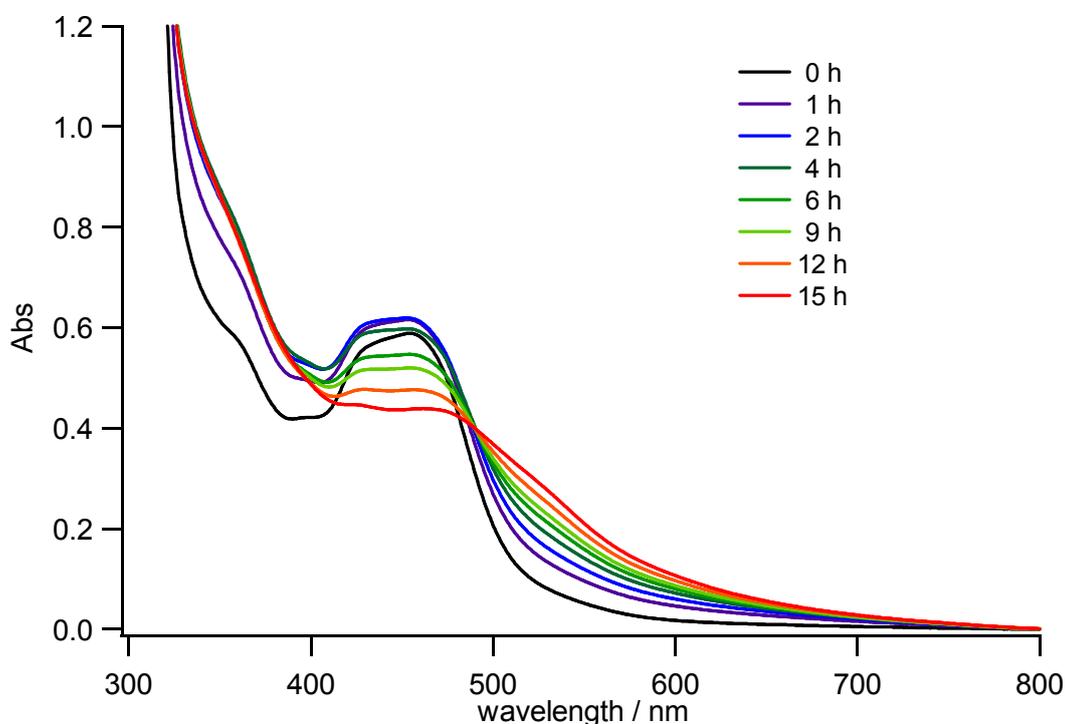


Fig.2-23 ベシクル溶液中(Tris-塩酸、pH 6.5、 $C_s(\text{Ru}) = 41 \mu\text{M}$ 、 $C_s(\text{Re}) = 40 \mu\text{M}$ 、 $[\text{HAsc}^-] = 0.10 \text{ M}$ 、 $> 390 \text{ nm}$ )の二酸化炭素の光還元反応における吸収スペクトルの変化

### 2.2.11 増感剤の発光のアスコルビン酸イオンによる消光実験

二酸化炭素の光還元反応の初期過程に関する情報を得るため、ルテニウム錯体の励起状態の  $\text{HAsc}^-$  による消光実験を行った。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  のアスコルビン酸イオンによる消光定数はすでに報告されているが<sup>10,35</sup>、ルテニウム錯体を取り込ませた DPPC ベシクルを含むベシクル溶液と同様に、均一系についても消光実験を行った。水中における  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  のアスコルビン酸イオンによる消光の Stern-Volmer プロットを Fig. 2-24 に示す。この直線の傾きから  $k_q\tau = 16.6 \text{ M}^{-1}$  と求められ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の  $^3\text{MLCT}$  励起状態はアスコルビン酸イオンにより効率よく消光されていることがわかる。消光実験の条件下での  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の  $^3\text{MLCT}$  励起寿命が  $\tau = 360 \text{ ns}$  であることを考慮すると消光の速度定数  $k_q$  は  $k_q = 4.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と決定された。この値は水中における既報の値と比較しても妥当な値である<sup>10,35</sup>。

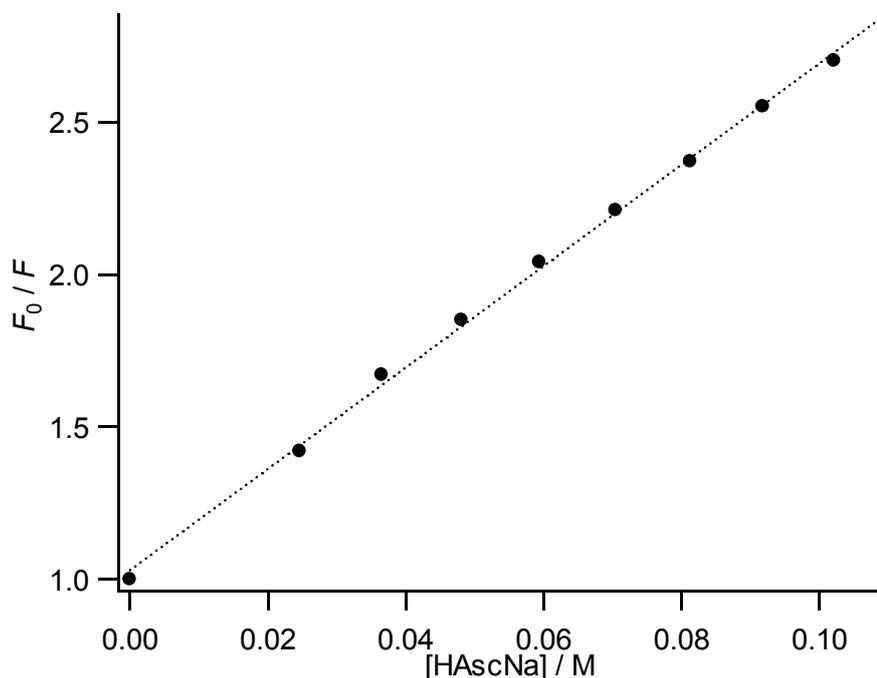


Fig. 2-24 水中における  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  による発光 ( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ) のアスコルビン酸ナトリウムによる消光の Stern-Volmer プロット。

ベシクル溶液中 ( $C_s(\text{Ru}) = 46 \mu\text{M}$  in Tris-塩酸緩衝液、pH7.5) における  $1$  ( $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ) の発光強度も、外水相に添加したアスコルビン酸ナトリウムによっ

て減少した。外水相に加えられたアスコルビン酸イオンは、ベシクル膜中で外水相側に近い位置に存在するルテニウム錯体しか消光しないと仮定し、消光のデータを Stern-Volmer と同様に扱うことで、 $k_q\tau = 12.3 \text{ M}^{-1}$  という値が得られた(Fig. 2-25)。この仮定に基づく消光の扱いの詳細は、実験の部において述べる。このようにベシクル膜に取り込まれた  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$  の  $^3\text{MLCT}$  励起状態も、外水相に添加されたアスコルビン酸イオンによって均一溶液中と同様に効率的に消光されるといえる。消光実験と同条件下における  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$  の  $^3\text{MLCT}$  励起状態の寿命  $\tau$  を測定したところ  $456 \text{ ns}$  であったことから、ベシクル溶液中における消光速度定数  $k_q$  は  $2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求められた。

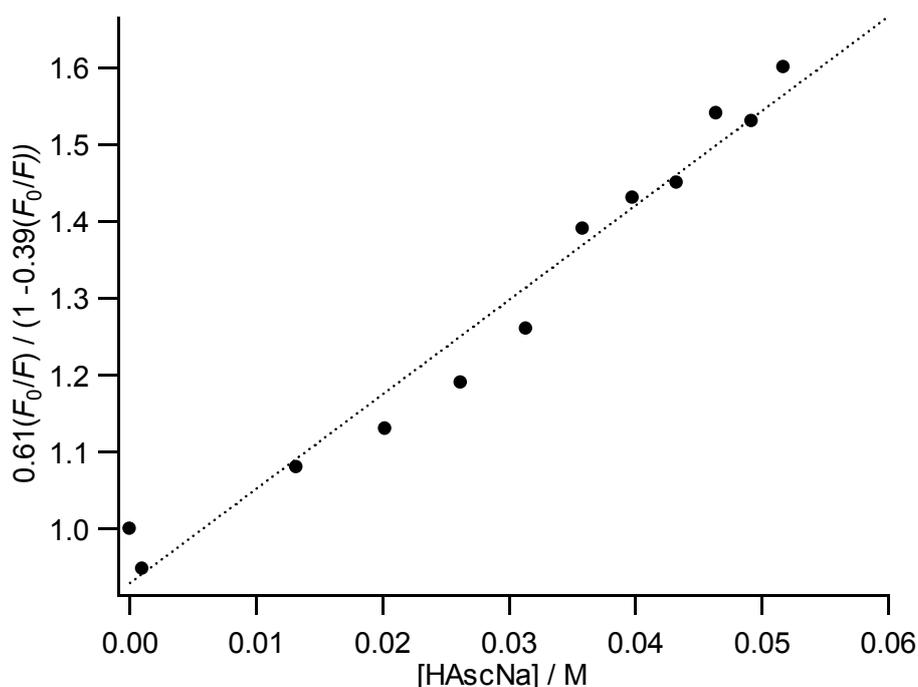


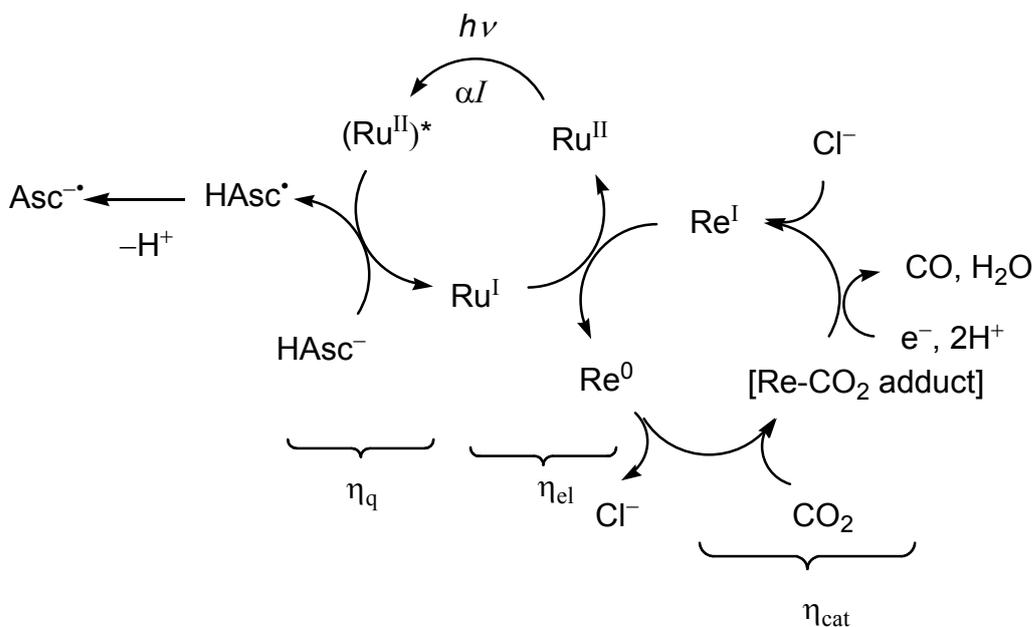
Fig. 2-25 ベシクル中(Tris-塩酸、pH 7.5、 $C_s(\text{Ru}) = 46 \mu\text{M}$ )における  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$  による発光( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ )のアスコルビン酸ナトリウムによる消光の Stern-Volmer プロットを補正したもの。補正は外水相に近いルテニウム錯体のみがアスコルビン酸ナトリウムにより消光されると仮定し、そのルテニウム錯体の割合を 0.61 とした。解析の詳細は実験の部を参照。

ベシクル中における消光速度定数  $k_q$  は水中に比べやや減少しているが、この値はルテニウム錯体の励起状態の還元的消光によって光反応過程が開始するのに十分である。

水中とベシクル溶液中において消光速度定数にそれほど大きな変化がないのはルテニウム錯体の位置によるものであると考えられる。すなわち、親水性である **1** の金属中心は膜と水相の界面近くに存在するものと考えられ、励起状態の **1** と水相にあるアスコルビン酸イオンとの相互作用を容易にしているものと推測される。

## 2.2.12 二酸化炭素の光還元反応機構

ルテニウム錯体を触媒とした二酸化炭素の光還元反応についての研究結果とこれまで述べたデータから、本研究における一酸化炭素生成の反応機構を Scheme 2-2 のように推定した。



Scheme 2-2 ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応の推定機構。Ru 錯体( $\text{Ru}^{\text{II}} = [\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$ )と Re 錯体( $\text{Re}^{\text{I}} = \text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ )はベシクルに取り込まれており、アスコルビン酸イオンは外水相に存在する。図中の  $\alpha I$  はベシクルの外水相近傍に配置された増感剤に吸収される単位時間当たりの光子数、 $\eta$  はそれぞれ対応する過程の効率を示す。

反応は外水相近傍のベシクル膜中のルテニウム錯体が励起されることによって開始される。ルテニウム錯体の  $^3\text{MLCT}$  励起状態がアスコルビン酸イオンに効率的に還元的消光を受け、続いて還元されたルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動が進行し、

二酸化炭素の還元活性を持つ一電子還元されたルテニウム化学種( $\text{Re}^0$ )を生成する。これまでの研究によると、Fig. 2-4 に示したように  $\text{Re}^0$  から塩化物イオンが解離し、17 電子種を形成し、それが二酸化炭素と反応し  $\text{Re}\text{-CO}_2$  付加体を作る。二つ目の電子が  $\text{Re}\text{-CO}_2$  付加体にわたり、一酸化炭素が生成し、塩化物イオンが再配位したルテニウム錯体を再生する。

Fig. 2-16 を見ると、この一酸化炭素の生成には誘導期間が存在しない。これは反応機構に含まれる中間体が、光照射開始後、直ちに定常濃度に達することを示している。したがって、Scheme 2-2 から、一酸化炭素の生成初速度  $v_i$  は(2)式のように表される。

$$v_i = \alpha I \eta_q \eta_{el} \eta_{cat} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha$  および  $I$  はそれぞれ、ベシクルの外水相付近に存在するルテニウム錯体の割合、およびベシクル溶液中のルテニウム錯体によって吸収される単位時間当たりの光子数である。 $\eta_q$  はルテニウム錯体の励起状態のアスコルビン酸イオンによる消光の効率、 $\eta_{el}$  は還元されたルテニウム錯体からルテニウム錯体への電子移動効率である。また、 $\eta_{cat}$  は電子移動過程を経て生成した  $\text{Re}^0$  に対する一酸化炭素の生成量によって表される触媒反応の効率である。これまで述べた結果について、式(2)に基づいて考察を行う。

#### アスコルビン酸イオンによる消光

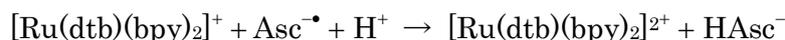
アスコルビン酸イオンの濃度を  $[\text{HAsc}^-]$ 、アスコルビン酸イオンが存在しないときの 1 の励起状態の寿命を  $\tau_0$  とすると、消光の効率  $\eta_q$  は次式で表される。

$$\eta_q = \frac{k_q \tau_0 [\text{HAsc}^-]}{1 + k_q \tau_0 [\text{HAsc}^-]} \quad (3)$$

Fig.2-20 に示すように、 $v_i$  は  $[\text{HAsc}^-]$  の増大に伴って上昇し、 $[\text{HAsc}^-]$  が 0.1 M 程度で  $v_i$  は飽和する。この反応初速度の上昇はアスコルビン酸イオンによる消光の効率  $\eta_q$  の増大によって説明できる。しかし、Fig. 2-20 に示す結果はこれだけでは説明できない。実際に  $\eta_q$  を 2.2.11 で求めた消光速度定数 ( $k_q = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) と、反応条件における  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$  の励起寿命 ( $\tau_0 = 538 \text{ ns}$ ) から求めると、アスコルビン酸イオンの濃度が 0.10 M で  $\eta_q = 0.59$ 、0.88 M で 0.93 となり、 $v_i$  が飽和に達する 0.1 M をこえても  $\eta_q$

は増加していることがわかる。

この 0.1 M 程度における  $v_1$  の飽和は、ルテニウム錯体の励起状態をアスコルビン酸イオンが還元的に消光することで生成するアスコルビン酸の一電子酸化体( $\text{Asc}^{\bullet-}$ )の定常濃度の増大によるものと考えられる。この  $\text{Asc}^{\bullet-}$  の定常濃度が増大することで、次に示す還元されたルテニウム錯体を再び酸化する逆電子移動過程の速度上昇を引き起こすものと考えられる。



この逆電子移動過程の加速は、次の過程である還元されたルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^+$  から  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  への電子移動効率  $\eta_{\text{el}}$  を低下させるものと考えられる。すなわち、ベシクル膜中における  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^+$  から  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  への電子移動効率  $\eta_{\text{el}}$  は次式のように表される。

$$\eta_{\text{el}} = \frac{k_{\text{el}}mC_s(\text{Re})}{\tau_s^{-1} + k_{\text{el}}mC_s(\text{Re})} \quad (4)$$

ここで、 $k_{\text{el}}$  および  $\tau_s$  は、それぞれ二分子の電子移動速度定数、およびルテニウム錯体が存在しないときの  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^+$  の寿命である。また、 $mC_s(\text{Re})$  はベシクル膜中のルテニウム錯体の局所濃度であり、局所濃度が  $C_s(\text{Re})$  に比例することを仮定している ( $m$  は比例定数)。  $\text{HAsc}^-$  が高濃度の条件下では  $\text{Asc}^{\bullet-}$  の定常濃度が増大し、それによって逆電子移動過程の速度が増大すると、 $\tau_s$  が短くなるため、 $\eta_{\text{el}}$  は小さくなると考えられる。

このように、0.1 M 程度のアスコルビン酸イオンの濃度における反応初速度の飽和は、消光の効率の増大が電子移動効率の低下と競争し、アスコルビン酸イオンの濃度変化がほとんど  $v_1$  に影響を与えなくなるためであると考えられる。

#### ベシクル中におけるルテニウム錯体からルテニウム錯体への電子移動

前項に示したように、  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^+$  から  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  へのベシクル膜中における電子移動効率  $\eta_{\text{el}}$  は(4)式で表される。ベシクル膜中の還元されたルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^+$  からのルテニウム錯体  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  への電子移動は、  $\text{Asc}^{\bullet-}$  への逆電子

移動と競争して起こる。このルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動過程以外の過程が  $Cs(\text{Re})$  に依存しないとすると、一酸化炭素生成初速度  $v_i$  は、ルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動の効率  $\eta_{el}$  に比例する。すなわち、式(2)において  $\alpha I \eta_q \eta_{cat}$  は一定となるから、これを  $a$  とおくと次式が成り立つ。

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{a} \left( 1 + \frac{1}{k_{el} \tau_s m C_s(\text{Re})} \right) \quad (5)$$

式(5)に基づいて Fig. 2-22 に示した  $v_i$  の  $Cs(\text{Re})$  の依存性のデータから、 $1/Cs(\text{Re})$  に対して  $1/v_i$  をプロットすると Fig. 2-26 が得られ、期待されたとおりに  $1/v_i$  と  $1/Cs(\text{Re})$  に直線関係があることがわかる。この結果から、 $Cs(\text{Re})$  の増大に伴う生成初速度  $v_i$  の増加は、還元されたルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動効率  $\eta_{el}$  の増加によるものであることが推定される。

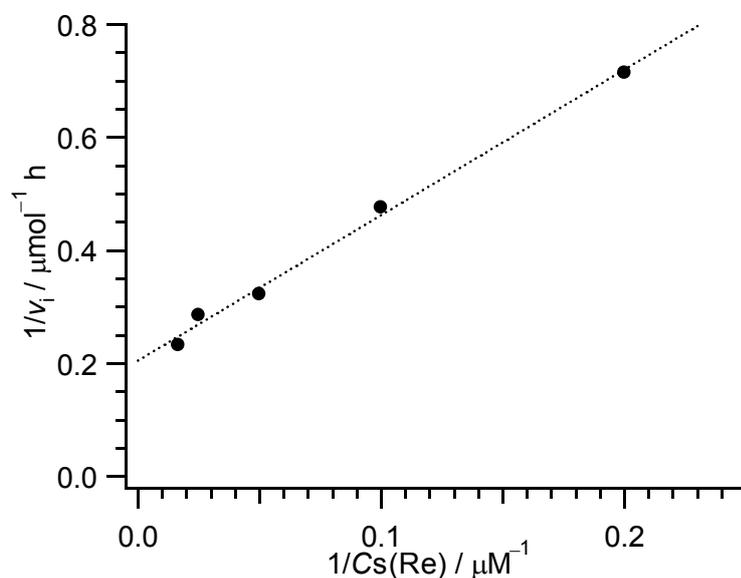


Fig. 2-26 Fig. 2-21 に示した  $v_i$  の  $Cs(\text{Re})$  の依存性のデータに基づく、 $1/Cs(\text{Re})$  に対する  $1/v_i$  のプロット。

しかし、 $v_i$  および  $\eta_{el}$  は  $Cs(\text{Re})$  の増大に伴い増加するが、一方、用いた触媒の物質質量と  $v_i$  の比で示される触媒回転頻度 TOF は減少している。実際に、 $Cs(\text{Re})$  を  $5 \mu\text{M}$  から  $60 \mu\text{M}$  に増加させると、TOF は  $93 \text{ h}^{-1}$  から  $24 \text{ h}^{-1}$  に減少する (Table 2-5)。したがって、

$Cs(Re)$ を  $40 \mu M$  以上にしても  $r$  はそれほど増加せず、一方、TOF は減少するため、一酸化炭素生成の最適条件として  $Cs(Re) = \sim 40 \mu M$  を選択した。Fig.2-26 を解析すると、 $a = 4.9 \mu mol h^{-1}$ 、 $k_{el}t_s m = 0.080 \mu M^{-1}$  が得られ、これに基づいて  $Cs(Re)$  が  $40 \mu M$  における  $\eta_{el}$  を求めると、0.76 が得られる。

### 触媒反応過程

触媒反応過程の効率  $\eta_{cat}$  は、電子移動過程を経て生成した  $Re^0$  に対する一酸化炭素の生成量によって表される。この触媒反応過程は Scheme 2-2 に示すように、二酸化炭素の配位、電子の受容、プロトンの付加、一酸化炭素の脱離、塩化物イオンの再配位などの過程を経て進行し、その生成効率は二酸化炭素濃度だけでなく、 $H^+$  や  $Cl^-$  の濃度にも依存すると考えられる。しかし、ルテニウム(D)錯体の二酸化炭素還元触媒過程は複雑であり、また完全には理解されてはいないので、 $\eta_{cat}$  を支配する因子を議論することは難しい。

しかし、議論すべき重要な点は、二酸化炭素を一酸化炭素に還元するこの触媒サイクルにおける二電子目の電子源である。Lehn らは、犠牲的な電子供与体である TEOA の酸化分解物を二電子目の電子供与体とする反応機構を推測している<sup>5</sup>。一方、石谷らは、ほかの一電子還元を受けたルテニウム錯体が電子源であると主張している<sup>36</sup>。しかし、本研究において構築した二酸化炭素の光還元系においては、二電子目の電子源が、励起されたルテニウム錯体が還元的に消光されて生成したルテニウムの還元体や、そこからの電子移動によって生じた還元されたルテニウム錯体であることは否定される。なぜなら、本系では、二酸化炭素の一酸化炭素への還元には一つの光子しか用いられていないためである。そのため、二電子目の電子源、すなわち  $Re-CO_2$  付加体へ電子を供給する化学種は、 $HAsc^-$  もしくは  $Asc^\bullet$  と推察される。この二酸化炭素から一酸化炭素が生成する触媒サイクルの機構の解明にはさらなる研究を必要とするが、現在のところ以下の二つの理由から、二電子目の電子源は  $HAsc^-$  によるものと考えている。一つ目の理由は  $Asc^\bullet$  の酸化電位 ( $Asc / Asc^\bullet$ ) は  $HAsc^-$  の酸化電位 ( $Asc^\bullet / HAsc^-$ ) よりも  $0.54 V$  負側にあり、 $Asc^\bullet$  の方が強い還元力を持つが、実際の酸化還元反応の速度はかなり遅いことが知られている<sup>9</sup>。これは  $Asc^\bullet$  の酸化によって生じる二電子酸化体  $Asc$  が五員環の中に隣接した三つのカルボニル基を持っており (Fig.2-27)、大きくゆがんだ構造をもつので、 $Asc^\bullet$  から  $Asc$  への反応は大きなエネルギー障壁を持つためと推定されている。

二つ目の理由は、 $Asc^\bullet$  の定常濃度が低いことである。例えば、アスコルビン酸イオンを電子供与体とした光化学的水素発生系 ( $HAsc^- / [Ru(bpy)_3]^{2+} / Co(III)$  触媒)<sup>14</sup> にお

ける  $\text{Asc}^{\bullet-}$  の定常濃度は  $0.2 \mu\text{M}$  程度であると報告されており、用いた  $\text{HAsc}^-$  の濃度に比べ 6 桁ほど小さい。したがって、この二酸化炭素の光還元系においても、 $\text{Re}\cdot\text{CO}_2$  との衝突は  $\text{Asc}^{\bullet-}$  よりも  $\text{HAsc}^-$  のほうが高い頻度で起こるものと考えられる。

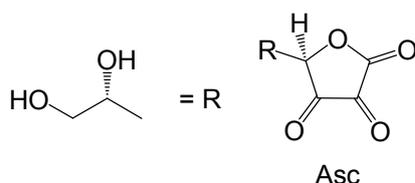


Fig. 2-27 アスコルビン酸イオンの二電子酸化体(Asc)の構造

本研究で行ったベシクルを反応場とする二酸化炭素の一酸化炭素への光還元反応の効率をさらに高めるためには、各過程の効率  $\eta_q$ 、 $\eta_{el}$ 、 $\eta_{cat}$  を高めることが重要になる。本研究では  $\eta_{cat}$  を推定することは難しいが、一酸化炭素生成の最適条件 ( $Cs(\text{Ru}) = Cs(\text{Re}) = \sim 40 \mu\text{M}$ 、 $[\text{HAsc}^-] = 0.10 \text{ M}$ ) においては  $\eta_q$ 、 $\eta_{el}$  はそれぞれ 0.59、0.76 と求められた。注目すべきことは消光の効率  $\eta_q$  が、 $\text{Ru(II)}\cdot\text{Re(I)}$  二核錯体および犠牲的な電子供与体を用いた二酸化炭素の光還元系 ( $\eta_q > 0.8$ ) に比べてかなり低いことである<sup>24,36</sup>。本研究の二酸化炭素の光還元系においては、 $[\text{HAsc}^-]$  を増大させることで消光の効率  $\eta_q$  を増大させることは可能だが、前述したように、 $[\text{HAsc}^-]$  の増大によって  $\text{Ru}^{\text{I}}$  から  $\text{Asc}^{\bullet-}$  への逆電子移動反応が促進されることで電子移動効率  $\eta_{el}$  の低下を引き起こし、反応全体の効率向上には寄与しないことが推定された。そのため、このアスコルビン酸イオンを電子供与体とした二酸化炭素の光還元系において、一酸化炭素の生成効率を増大させるためには、この逆電子移動過程を抑える設計を行うことが非常に重要となる。

## 2.3 結論

水中に分散させたベシクルを反応場として用いたアスコルビン酸イオン( $\text{HAsc}^-$ )を電子供与体とする新規の二酸化炭素の光還元系を構築した。この系においてはベシクルに取り込まれたルテニウム錯体およびレニウム錯体が、二酸化炭素の光還元反応の増感剤および触媒として機能している。反応効率に及ぼす増感剤、触媒、電子供与体の濃度などの影響を検討した結果、この系における一酸化炭素生成の最適条件下において、レニウム錯体に対する一酸化炭素生成の触媒回転数は 190 と求められた。

一酸化炭素の生成初速度の光強度依存性を調べた結果から、この  $\text{HAsc}^-$  を用いた二酸化炭素の一酸化炭素への光還元系においては、ひとつの光子のみが必要であると結論付けられた。この結果に基づいて、 $\text{HAsc}^-$  はルテニウム錯体の消光過程だけでなく、二酸化炭素還元反応の触媒サイクルに含まれる  $\text{Re-CO}_2$  付加体にも電子を与えているものと推定した。

$\text{HAsc}^-$  の一電子酸化によって生じる  $\text{Asc}^{\bullet-}$  が不均化により  $\text{HAsc}^-$  とデヒドロアスコルビン酸( $\text{Asc}$ )を生成すると仮定すると、この光反応の全体の反応は(5)式のようにかける。



$\text{CO}_2/\text{CO}$ ( $-0.28 \text{ V vs. NHE}$ )<sup>37</sup> と  $\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}$ ( $0.40 \text{ V vs. NHE}$ )<sup>38,39</sup> の標準酸化還元電位を用いると、この反応は  $31 \text{ kcal mol}^{-1}$  の吸熱過程である。すなわち、構築した光還元系は、自発的には進行しない化学反応を光によって駆動させており、確かに光-化学エネルギー変換系であるといえる。

この二酸化炭素の光還元反応系においては、リン脂質ベシクルが重大な役割を担っている。すなわち、二酸化炭素を一酸化炭素に選択的に還元する水に不溶なレニウム錯体を、ベシクルに取り込ませることで水中に分散させることを可能にしている。さらに増感剤である  $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$  をともにベシクルに取り込ませることで、共有結合でつなぐことなくルテニウム錯体とレニウム錯体を近接させ、還元されたルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動を起しやすくしているものと推測される。

## 2.4 実験の部

### 2.4.1 使用機器および試薬

<sup>1</sup> H NMR	Bruker AVANCE 500
紫外可視吸収スペクトル	JASCO 紫外可視分光光度計 V-560
蛍光スペクトル	JASCO 蛍光分光光度計 FP-777
絶対発光量子収率測定装置	浜松ホトニクス Quantaaurus-QY
発光寿命測定装置	浜松ホトニクス Quantaaurus-Tau
サイクリックボルタンメトリー	HOKUTO DENKO HAB-151 YOKOGAWA 3025 XY レコーダー
融点測定器	YAZAWA BY-2
キセノンランプ	Wacom ランプハウス HX500W
光学フィルター	TOSHIBA Y-44, UV-39, UV-35, UV-D36B
光量計	Ushio 紫外線積算光量計 UIT-150-A
ガスクロマトグラフ	YANAKO ガスクロマトグラフ G2700TF
TCD 分析カラム	3 mm×3 mm ステンレスカラム 活性炭 60-80 mesh
震盪機	SIBATA 試験管ミキサー TTM-1
超音波照射機	IWAKI 浴槽型ソニケーター
ゲル濾過クロマトグラフ	ATTO バイオミニポンプ AC-2120 EYELA 液クロ用ガラスカラム 15 mm φ×300 mm ADVANTEC 紫外可視吸収計 CHU600AA ADVANTEC フラクションコレクター CHF100AA YOKOGAWA 3021 PEN RECORDER
電子天秤	METTLER PJ3000 METTLER AE260 METTLER TOLEDO AG104 SHIMADZU LIBROR AEG-45SE

試薬は特に指定がない限り、市販の特級または一級のものをそのまま使用した。また、水はすべて、市販の蒸留水(和光純薬)を用いた。Ar ガスは住友精化の純度 99.99% のものを使用した。

#### 2.4.2 合成実験

##### 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル (dtb)の合成<sup>19</sup>

滴下ロートとセプタムをつけた 50 mL の三口フラスコ内をアルゴンで置換し、蒸留したジイソプロピルアミン 1.0 mL(7.2 mmol)および水素化アルミニウムリチウム上で蒸留したテトラヒドロフラン(THF)2 mL を入れ、氷浴により 0 °C に冷却した。*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.59 M)4.4 mL(7.0 mmol)を加え、20 min 攪拌した。その後 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 496 mg(2.70 mmol)を THF 10 mL に溶かし、シリンジでゆっくりと加えた。1.5 時間攪拌を行った後、1-ブロモドデカン 1.8 mL(7.6 mmol)を THF 3 mL に溶かしたものを 5 分かけて滴下し、さらに 30 分の攪拌を行い、室温に戻した。その後終夜攪拌し、メタノールを 2 mL、水を 30 mL 加え、ジエチルエーテルで 3 回抽出を行った後有機層を水洗いし、硫酸ナトリウムによって乾燥を行い溶媒留去することで粗生成物を 1.69 g 得た。このうち 1.09 g に対しアルミナカラムクロマトグラフィー(ヘキサン : 塩化メチレン = 5 : 1)による精製を行い目的物を 195 mg 得た。収率は 22.1%であった; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 7.13 (dd, *J* = 5.0, 1.0 Hz, 2H), 2.69 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.69 (quin, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.38-1.19 (m, 40H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

##### *cis*-ジクロロビス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II) (Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)の合成<sup>20</sup>

還流管と塩化カルシウム管を取り付けた 30 mL のナスフラスコに塩化ルテニウム(III) 97.7 mg (471 μmol)、2,2'-ビピリジル 120 mg (769 μmol)を入れ、ジメチルホルムアミド 4 mL に溶解させた。2 時間 40 分還流した後、放冷し、減圧蒸留することによりジメチルホルムアミドを除いた。アセトンを 3.2 mL 加え 0 °C で終夜静置した後ろ過、水洗いを行った。ろ物を水 : エタノール 1 : 1 の混合溶媒 16 mL に懸濁させ還流を 1 時間行った後、ろ過をした。ろ液に対し、塩化リチウム 1.90 g (44.8 mmol)を加え、溶媒留去しエタノールを除いた。氷浴で冷やし、ろ過し、水洗いすることでろ物として目的物を黒色固体として 72.3 mg 得た。収率は 31.6%であった。; <sup>1</sup>H NMR(500 MHz,

CDCl<sub>3</sub>) δ10.03 (bs, 2H), 8.15 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.64-7.57 (m, 4H), 7.48 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H).

ビス(2,2'-ビピリジル)(4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)ヘキサフルオロリン酸塩 ([Ru(bpy)<sub>2</sub>(dtb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)の合成

還流管を取り付けた 30 mL ニロナスフラスコに Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 29.5 mg (60.9 μmol)、4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル 31.6mg (61.0 μmol)、エタノール 8 mL を入れ、窒素下、5 時間の還流を行った。放冷、ろ過した後にろ液を溶媒留去し、エタノールを 2 mL 程度まで減らした。その後、飽和したヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 30 mL 程度加え、固体を析出させ、氷浴で冷やし、ろ過をすることでオレンジ色粉末として純粋な目的物を 48.3 mg 得た。収率は 65.0%であった; m. p. 242-245 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.09 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.00 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H), 7.98 (td, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 2H), 7.78 (dd, *J* = 5.5, 1.0 Hz, 2H), 7.75 (dd, *J* = 5.5, 1.0 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.53-7.47 (m, 4H), 7.30 (dd, *J* = 6.0, 1.5 Hz, 2H), 2.80 (td, *J* = 8.0, 3.0 Hz, 4H), 1.69 (quin, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.50-1.20 (m, 40H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H); Anal. Calcd for C<sub>56</sub>H<sub>76</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru·0.5H<sub>2</sub>O : C, 54.54; H, 6.29; N, 6.81. Found: C, 54.80; H, 6.42; N, 6.34.

fac トリカルボニルクロロ(4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル)レニウム(I) (Re(dmb)(CO)<sub>3</sub>Cl)の合成<sup>21</sup>

還流管を取り付けた 30 mL ナスフラスコにペンタカルボニルクロロレニウム(I) 51.8 mg (0.143 mmol) とトルエン 7.5 mL を入れ、加熱した後に 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 26.8 mg (0.146 mmol) を加えた。2.5 時間還流した後、氷塩浴により -8 °C に冷却し 4 時間静置後にろ過をすることでろ物として目的物である黄色固体を 59.7 mg 得た。収率は 85%であった; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.89 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 7.33 (dd, *J* = 6.0, 1.0 Hz, 2H), 2.58 (s, 6H).

fac トリカルボニルクロロ(4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル)レニウム(I) (Re(dtb)(CO)<sub>3</sub>Cl)の合成

還流管を取り付けた 30 mL ナスフラスコにペンタカルボニルクロロレニウム(I) 44.7 mg (0.123 mmol) とトルエン 8 mL を入れ、加熱した後に 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピ

リジル 61.7 mg(0.122 mmol)を加えた。その後、2 時間還流した後、溶媒留去しトルエンをのぞいた後にジエチルエーテルを加え、ろ過をした。ろ液を固体が析出するまで濃縮させた。その後ろ過を行うことで、ろ物として純粋な目的物である黄色固体を 56.8 mg 得た。さらに、ろ液に対してさらなる濃縮を行うことで二次晶として 19.0 mg の目的物を得た。合計の収率は 77%であった; m. p. 126-127 °C;  $^1\text{H NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.90 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 7.95 (d,  $J = 1.0$  Hz, 2H), 7.33 (dd,  $J = 5.0, 1.0$  Hz, 2H), 2.79 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 1.72 (quin,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 1.43-1.22 (m, 40H), 0.88 (t,  $J = 8.0$  Hz, 6H); Anal. Calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{60}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ : C, 56.67; H, 7.32; N, 3.39. Found: C, 56.40; H, 7.45; N, 3.28.

### 2.4.3 ベシクル調製

$[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.52  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (0.52  $\mu\text{mol}$ )、および DPPC(12  $\mu\text{mol}$ )をクロロホルムに溶かし、溶媒留去することでフラスコの内壁に薄膜を形成させた。その薄膜を終夜真空乾燥した後、1.0 M の塩化ナトリウムを含む 1.0 M の Tris-塩酸緩衝液(pH 7.5)を加え 60 °C程度に加熱しつつ震盪を与えることで分散させた。分散液をアルゴン雰囲気下、55 °C前後で 2 時間超音波を照射した。その溶液からベシクル外水相の金属錯体を取り除くため、塩化ナトリウムを含む 1.0 M の Tris-塩酸緩衝液(pH 7.5)を溶離液とし、Sephadex G-50 を用いたゲルろ過カラムクロマトグラフィーを行い、脂質を含む部分を集めることで 11.4 mL のベシクル溶液とした。ルテニウム錯体の取り込み濃度  $C_s(\text{Ru})$ は、クロロホルム中のモル吸光係数を用いて吸収極大波長における吸光度から決定した。レニウム錯体の取り込み濃度  $C_s(\text{Re})$ は、ルテニウム錯体を含まないベシクル溶液においてルテニウム錯体と同様の方法で決定し、ベシクル調製時に用いた量に比例するとして推定を行った。

### 2.4.4 消光実験

消光実験に用いたベシクル溶液は  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  を加えずに 2.4.3 と同様の方法で調製を行った。ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$ を含むベシクル溶液を石英セル(10 mm  $\times$  10 mm)に入れ、さまざまな量のアスコルビン酸ナトリウムを加え室温、空気下、励起波長 450 nm で発光スペクトルを測定した。相対発光強度( $F^0/F$ )はピークの最大値の

高さにより決定し、後述する補正した Stern-Volmer の式による解析を行った。均一溶液中における燐光消光実験は室温、空気下で  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  の水溶液を用いて行った。

#### 2.4.5 光還元反応

ベシクル溶液(3.0 mL)を石英セル(10 mm × 10 mm)に入れ、溶液にアスコルビン酸ナトリウム(59 mg, 0.30 mmol)を加え、二酸化炭素バブリングを1時間行うことで反応溶液とした。この溶液に光学フィルターを通したキセノンランプの光を照射した。光の強度は光量計を用いて 366 nm の光が  $\sim 0.8 \text{ mW cm}^{-2}$  になるようにセルの位置を調整した。一酸化炭素および水素はセル上部の気相部分をガスクロマトグラフィーで分析することで行った。ベシクル溶液中におけるアスコルビン酸ナトリウムの濃度はアセトニトリルを 7% 含む  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$  緩衝液(42 mM, pH 2.25)を溶離液とした高速液体クロマトグラフィーを行い、254 nm の UV 検出器を用いて決定した。

#### 2.4.6 Stern-Volmer プロットの補正

外水相に添加されたアスコルビン酸イオンは、ベシクル膜内で外水相近傍に位置している増感剤( $\text{S}_o^*$ )の発光のみしか消光せず、内水相近傍に位置する増感剤( $\text{S}_i^*$ )は消光しないと仮定すると、励起状態の増感剤の濃度変化は次のようにかける。

$$\frac{d}{dt}[\text{S}_o^*] = \alpha I - (\tau_0^{-1} + k_q[\text{HA}^{\text{asc}^-}])[\text{S}_o^*]$$

$$\frac{d}{dt}[\text{S}_i^*] = (1 - \alpha)I - \tau_0^{-1}[\text{S}_i^*]$$

$\alpha$  および  $I$  はそれぞれ外水相近傍に位置する増感剤の割合および単位時間当たりにベシクル溶液中のすべての増感剤が吸収する光子数である。また  $\tau_0$  は消光剤が存在しないときの増感剤の寿命である。 $\text{S}_o^*$  および  $\text{S}_i^*$  に定常状態近似を適用すると、発光強度  $F$  は励起状態にある増感剤濃度に比例し、その比例定数を  $C$  として

$$F = C \left[ \frac{\alpha I}{\tau_0^{-1} + k_q[\text{HA}^{\text{asc}^-}]} + \frac{(1 - \alpha)I}{\tau_0^{-1}} \right]$$

とかける。ここで、消光剤が存在しないときの発光強度を  $F^0$  とすると、次の式が得られる。

$$\frac{F^0}{F} = \frac{1 + k_q \tau_0 [\text{HAsc}^-]}{1 + (1 - \alpha) k_q \tau_0 [\text{HAsc}^-]}$$

この式を変換することで次に示す補正した Stern-Volmer の式が得られる。

$$\frac{(F^0/F)\alpha}{1 - (F^0/F)(1 - \alpha)} = 1 + k_q \tau_0 [\text{HAsc}^-]$$

$[\text{S}_o]/[\text{S}_i]$  はベシクルの外側の表面と内側の表面の表面積比と等しいと仮定し、ベシクルの直径を 50 nm、膜厚を 5 nm とすると<sup>17</sup>、 $\alpha = [\text{S}_o]/([\text{S}_o] + [\text{S}_i]) = 0.61$  と計算される。

Fig. 2-24 の Stern-Volmer プロットにはこの値を用いた。

## 参考文献

- 1) J.-M. Lehn; R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1982**, *79*, 701.
- 2) H. Ishida; T. Terada; K. Tanaka; T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 905.
- 3) E. Kimura; X. Bu; M. Shionoya; S. Wada; S. Maruyama, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4542.
- 4) J. Grodkowski; P. Neta, *J. Phys. Chem., A*, **2000**, *104*, 4475.
- 5) J. Hawecker; J.-M. Lehn; R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1990.
- 6) H. Takeda; O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 346.
- 7) H. Hori; F. P. Johnson; K. Koike; O. Ishitani; T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1996**, *96*, 171.
- 8) K. Koike; S. Naito; S. Sato; Y. Tamaki; O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, *207*, 109.
- 9) D. Njus; P. M. Kelley, *Biochim. Biophys. Acta*, **1993**, *1144*, 235.
- 10) B. Shan; T. Baine; X. A. N. Ma; X. Zhao; R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 4853.
- 11) G. M. Brown; B. S. Brunschwig; C. Creutz; J. F. Endicott; N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1298.
- 12) W. R. McNamara; Z. Han; P. J. Alperin; W. W. Brennessel; P. L. Holland; R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15368.
- 13) ごく最近、MacDonnell らにより、アスコルビン酸を電子供与体として二酸化炭素をギ酸やメタノールへ光化学的に変換する系が報告された。D. J. Boston; C. Xu; D. W. Armstrong; F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16252.
- 14) B. Gholamkhash; H. Mametsuka; K. Koike; T. Tanabe; M. Furue; O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2326.
- 15) A. D. Bangham, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **1968**, *18*, 29.
- 16) K. Watanabe; S. Takizawa; S. Murata, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 345.
- 17) J. N. Robinson; D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, *20*, 49.
- 18) T. Mizusima; A. Yoshida; A. Harada; Y. Yoheda; T. Minatani; S. Murata, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 4336.

- 19) D. Kiriya; H. –C. Chag. A. Kamata; S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **2006**, 1377.
- 20) G. SprintSchnik; H. W. Sprintschnik; P. P. Kirsch; D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4947.
- 21) J. M. Smieja; C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9283.
- 22) G. J. Wilson; G. D. Will, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 1627.
- 23) M. Wrighton; D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 998.
- 24) Z.-Y. Bian; S.-M. Chi; L. Li; W. Fu, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 7884.
- 25) C. Bruckmeier; M. W. Lehenmeier; R. Reithmeier; B. Rieger; J. Herranz; C. Kavakli, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 5026.
- 26) リポソーム、野島庄七、砂本順三、井上圭三編、南江堂、**1988**.
- 27) K. Watanabe; K. Moriya; T. Kouyama; A. Onoda; T. Minatani; S. Takizawa; S. Murata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2011**, *221*, 113.
- 28) L. Rodríguez; M. Ferrer; O. Rossell; F. J. S. Duarte; A. G. Santos; J. C. Lima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, *204*, 174.
- 29) L. Suntornsuk; W. Gritsanapun; S. Nilkamhank; A. Paochom, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2002**, *28*, 849.
- 30) S. Nojavan; F. Khalilian; F. M. Kiaie; A. Rahimi; A. Arabanian; S. Chelavi, *J. Food Compos. Anal.*, **2008**, *21*, 300.
- 31) S. Himesh; S. Ak; S. Sarvesh, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **2012**, *4*, 144.
- 32) G. B. Golubitskii; E. V. Budko; E. M. Basova; A. V. Kostarnoi; V. M. Ivanov, *J. Anal. Chem.*, **2007**, *62*, 742.
- 33) S. Sato; K. Koike; H. Inoue; O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, *6*, 454.
- 34) J. van Houten; R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3381.
- 35) C. Creutz; N. Sutin; B. S. Brunshwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1297.
- 36) H. Takeda; K. Koike; H. Inoue; O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2023.
- 37) J. P. Collin; J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, *93*, 245.
- 38) E. G. Ball, *J. Biol. Chem.*, **1937**, *118*, 219.
- 39) C. Creutz; *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4449.

## 第 3 章 二酸化炭素の光還元反応における増感剤の置換基効果

### 3.1 序

第 2 章では、ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応について、触媒としてレニウム錯体( $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ )、増感剤としてルテニウム錯体( $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ 、**1**)を用いた系において、種々の実験を行うことで反応機構の検討を行った(Fig. 3-1)。本章では、この光反応系の効率を向上させるための更なる指針を得るため、**1** に電子供与性あるいは電子求引性の置換基を導入したルテニウム錯体を合成し、その光化学的、電気化学的特性を調べるとともに、ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応の増感剤としての性能を評価した。

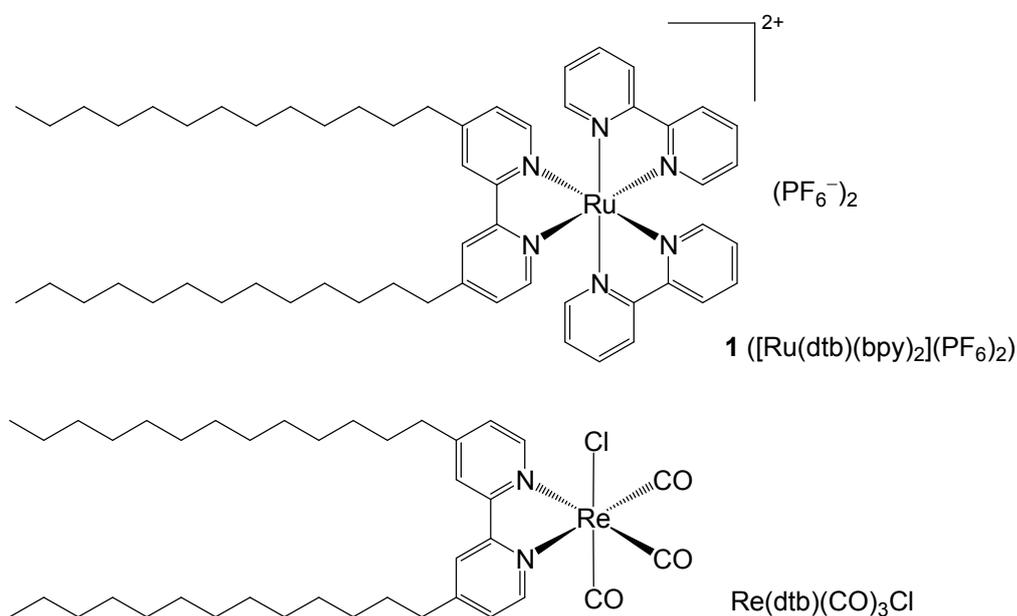


Fig. 3-1 第 2 章で述べたベシクル中の二酸化炭素の光還元反応に用いた増感剤と触媒の構造

#### 3.1.1 増感剤の置換基効果



これらの非対称なルテニウム錯体の電子スペクトルでは、対称性の高い錯体である  $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3]^{2+}$  や  $[\text{Ru}(\text{dmeb})_3]^{2+}$  に比べ、対称性の低い錯体である  $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{dmeb})]^{2+}$  や  $[\text{Ru}(\text{tbbpy})(\text{dmeb})_2]^{2+}$  のほうが吸収極大波長、発光極大波長のどちらも長波長側に観測される。この長波長シフトの理由はつぎのように説明されている。すなわち、この可視光部の吸収および発光はそれぞれ、基底状態から  $^1\text{MLCT}$  状態、 $^3\text{MLCT}$  状態から基底状態への遷移に由来するものであり、どちらも中心金属の  $d$  軌道が不安定化すれば長波長化し、配位子の  $\pi^*$  軌道が不安定化すれば短波長化する。Fig. 3-4 に示すように、 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{dmeb})]^{2+}$  や  $[\text{Ru}(\text{tbbpy})(\text{dmeb})_2]^{2+}$  は  $\text{dmeb}$  由来の安定な  $\pi^*$  軌道をもちつつ、 $\text{tbbpy}$  の電子供与性により  $\text{Ru}$  の  $d$  軌道が不安定化するため吸収および発光が長波長化する。このことは、電気化学的な測定によっても確認されており、酸化電位は  $\text{tbbpy}$  の数に対して直線的に変化しているが、還元電位は  $\text{dmeb}$  の有無によって大きな違いを見せている<sup>2)</sup>。

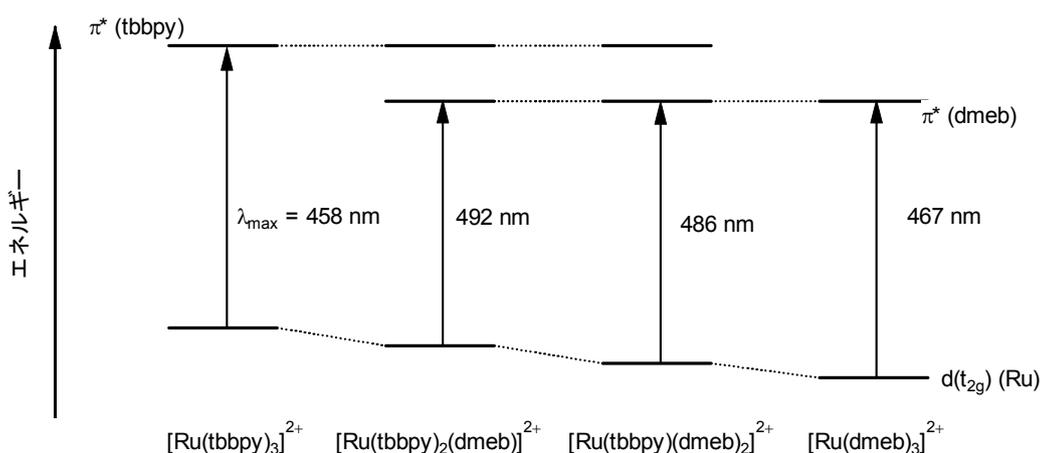


Fig. 3-4  $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_n(\text{dmeb})_{3-n}]^{2+}$  の HOMO-LUMO と  $^1\text{MLCT}$  遷移の模式図。 $\lambda_{\text{max}}$  はそれぞれの錯体のアセットニトリル中における吸収極大波長

### 3.1.2 増感剤の分子設計

ベシクルを反応場として用いるため、ベシクル疎水場との親和性を向上させるための長鎖アルキル基を持つ配位子を共通にし、それ以外の配位子の 4,4'位に電子供与性の置換基を持つメチル基置換体(2)およびメトキシ基置換体(3)、電子求引性の置換基を持つメトキシカルボニル基置換体(4)を設計した(Fig. 3-5)。前述のように、ルテニウムトリ

スピリジル錯体の還元電位は、最も還元されやすい配位子に強く依存する。**1** のもつ二種類の配位子のうち、最も還元されやすい配位子は 2 つの bpy である。その bpy に電子供与基であるメチル基を導入することで、還元電位は負にシフトすると予想される。その結果、増感剤の一電子還元体の還元力が増大し、ルニウム錯体への電子移動効率が上昇することが期待される。さらに dtb を共通にしつつメチル基よりも強い電子供与性をもつメトキシ基を導入し、Ru の d 軌道を不安定化させることで、Ru の d 軌道から dtb の  $\pi^*$  軌道への  $^1\text{MLCT}$  遷移に由来する吸収が長波長シフトし、可視光領域における吸収光量の増大が期待される。それに対して、電子求引基であるメトキシカルボニル基を導入することで、**4** の還元電位は **1** よりも正にシフトすると考えられる。第 2 章において Table2-2 に示したように、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  と **1** の還元電位はあまり違いがない。したがって、一電子還元体の還元力が **1** よりも低下すると考えられる **4** は、ルニウム錯体への電子移動が進行せず、一酸化炭素の生成には不利になると推測される。

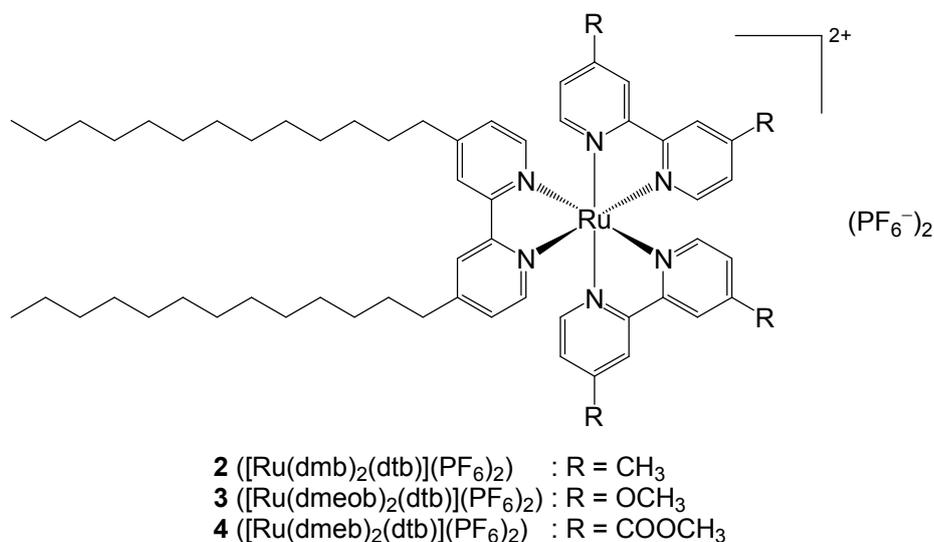
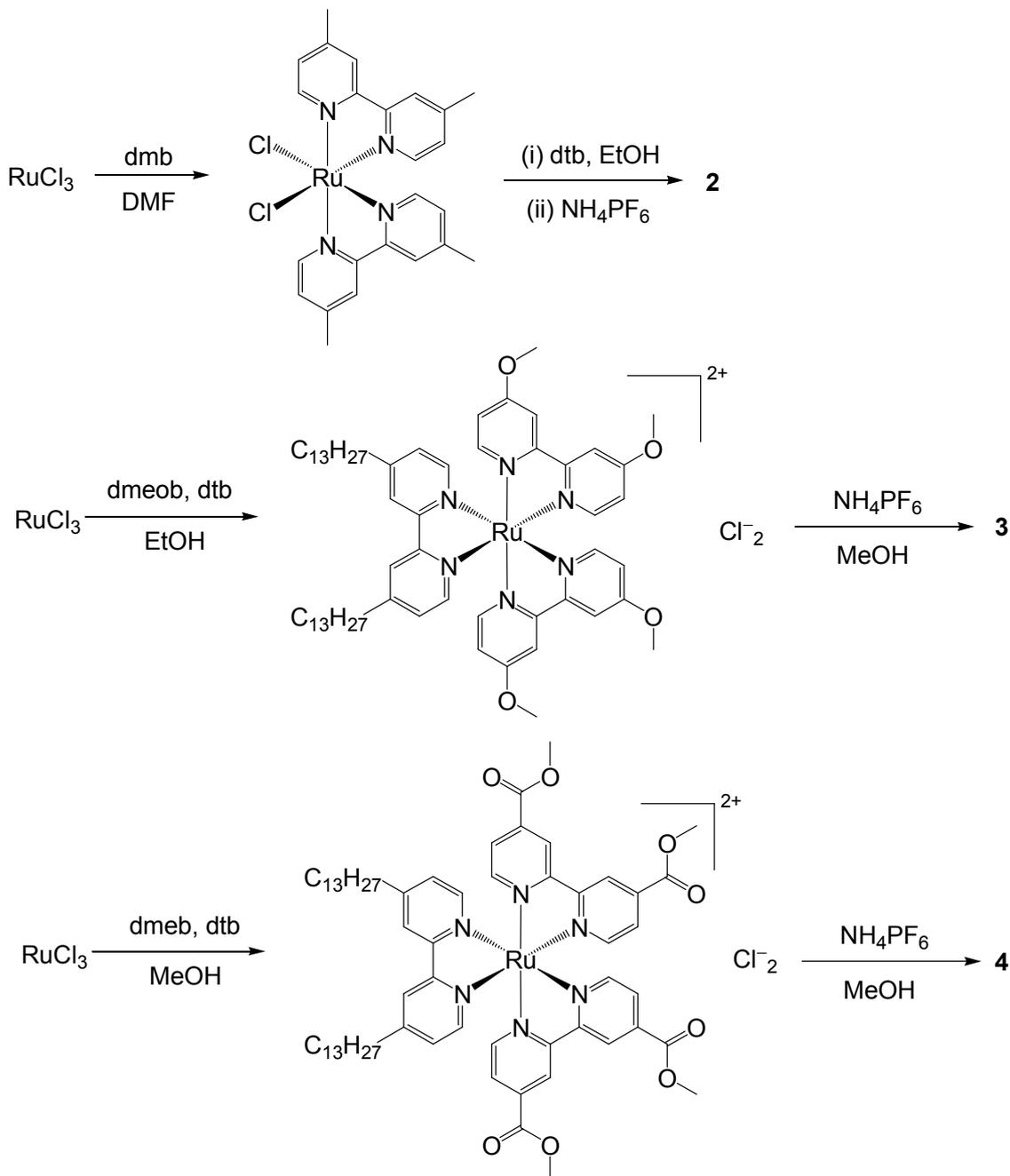


Fig. 3-5 置換基を導入した増感剤 **2-4** の構造式 (dtb: 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル、dmb: 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル、dmeob: 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジル、dmeb: 4,4'-ジメトキシカルボニル-2,2'-ビピリジル)

## 3.2 結果と考察

### 3.2.1 増感剤の合成

それぞれの増感剤の合成は Scheme 3-1 に示すように行った。



Scheme 3-1 増感剤 **2-4** の合成

### 増感剤 **2** の合成

塩化ルテニウム(III)と 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジルを DMF 中で還流することで *cis*-ジクロロビス(4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)を合成した。その後、窒素下、エタノール中で 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジルと反応させ、カウンターイオンを交換することで目的物を合成した。<sup>1</sup>H NMR において、第 2 章で述べた **1** の NMR と比較し、bpy の 4,4'位に相当するピークが消失しており、それに伴い 3,3'位、5,5'位の水素に由来するピークの多重度が減っていた。さらに、2.56 ppm に 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジルのメチル基由来のピークが見られ、これらのことから、**2** の合成が確認された。

### 増感剤 **3** の合成

増感剤 **3** は中間体である *cis*-ジクロロビス(4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)の単離が困難であったため、この中間体を単離しない方法による合成を試みた。具体的には、窒素下、エタノール中で塩化ルテニウム(III)に 2 当量の 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジルを 2 日間還流することで反応させ、その後、その反応溶液に 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジルを加え、さらに 4 日間還流した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、カウンターイオンを交換することで目的物を得た。目的物の <sup>1</sup>H NMR を **2** のものと比較すると、芳香族領域においてスペクトルが類似しており、メトキシ基に由来するピークが 3.98 ppm に確認されたことから、**3** の合成が確認された。

### 増感剤 **4** の合成

増感剤 **4** は窒素下、メタノール中で塩化ルテニウム(III)に 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジルおよび 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジルを同時に反応させ、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、カウンターイオンを交換することで目的物を得た。目的物の <sup>1</sup>H NMR を **2** および **3** のものと比較すると、芳香族領域においてスペクトルが類似しており、メトキシカルボニル基に由来するピークが 4.03 ppm に確認されたことから、**4** の合成が確認された。

## 3.2.2 増感剤 2-4 の光化学、電気化学的特性

#### 増感剤 **2-4** の紫外可視吸収スペクトル

増感剤 **1-4** のクロロホルム中における吸収スペクトルを Fig. 3-6 に、また極大波長とモル吸光係数を Table 3-1 に示す。いずれの錯体においても、400-500 nm の可視光部に  $^1\text{MLCT}$  由来の吸収を持ち、300 nm 付近の紫外部に配位子の  $\pi-\pi^*$  遷移に由来する吸収を持つことは共通している。

**2** は **1** と比較して、可視光領域の吸収がわずかに長波長にシフトしているものの、大きな違いはない。これに対して、**3, 4** では大きなスペクトル変化が観測された。400-500 nm の可視光部の吸収においては、期待されたとおりに、**1** に比べ、**3, 4** のどちらも大きく長波長化している。このことは、Fig. 3-3 と同様の考えで説明できる。**1-4** について HOMO-LUMO のエネルギーの変化を Fig. 3-7 に模式的に示す。**4** についてはメトキシカルボニル基によりピピリジルの  $\pi^*$  軌道が安定化するため、中心金属から  $\text{dmeb}$  への  $^1\text{MLCT}$  の遷移エネルギーが低下し、長波長化したものと考えられる。**3** についてはその電子供与性のため中心金属の被占軌道が不安定化することで、中心金属から  $\text{dtb}$  への  $^1\text{MLCT}$  の遷移エネルギーが低下したものと考えられる。

また、**3, 4** に見られる 300-400 nm の吸収極大は、**1** や **2** においてショルダーとして見られる 330 nm の吸収が長波長シフトしたものと推測される。この 330 nm あたりの吸収は  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  において中心金属の  $\text{d-d}$  遷移もしくは  $^1\text{MLCT}$  遷移と帰属されており、**3, 4** に見られる吸収もこのいずれかであると推測される。

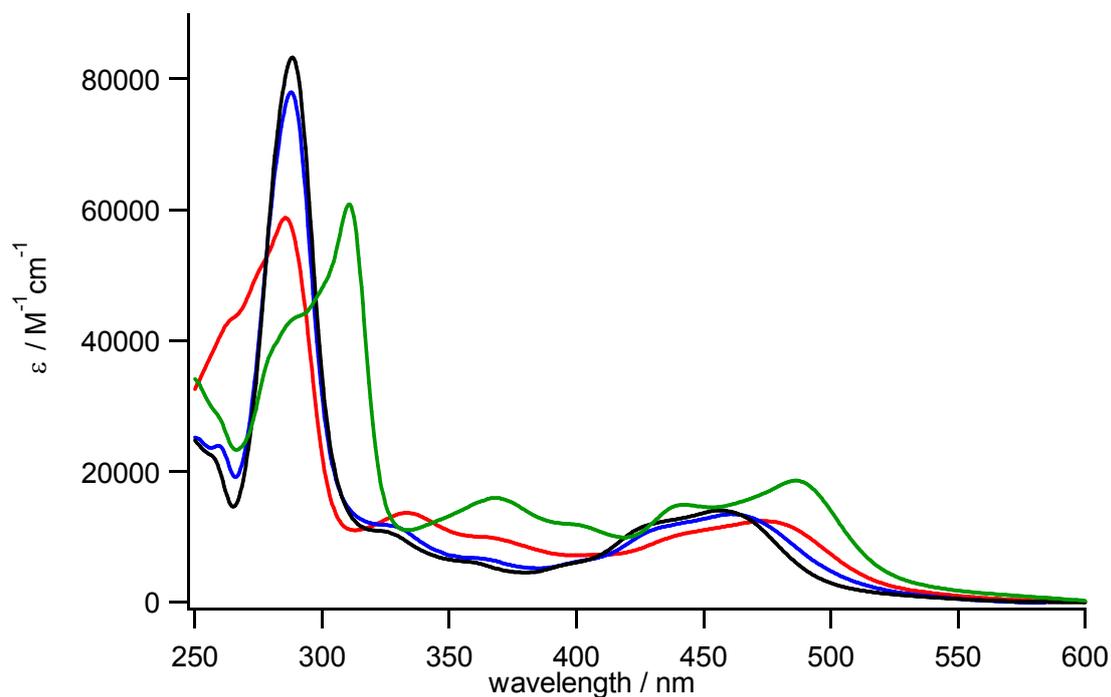


Fig. 3-6 クロロホルム中における増感剤 **1-4** の吸収スペクトル  
(黒 : **1**、青 : **2**、赤 : **3**、緑 : **4**)

Table 3-1 増感剤 **1-4** の吸収極大波長とモル吸光係数 <sup>a)</sup>

増感剤	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ( $\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>1</b> (R = H)	288 (83200), 456 (13700)
<b>2</b> (R = CH <sub>3</sub> )	259 (24100), 288 (78000), 461 (13600)
<b>3</b> (R = OCH <sub>3</sub> )	286 (58200), 333 (13200), 473 (12200)
<b>4</b> (R = COOCH <sub>3</sub> )	311 (59000), 368 (14500), 442 (13800), 486 (17800)

a)クロロホルム中

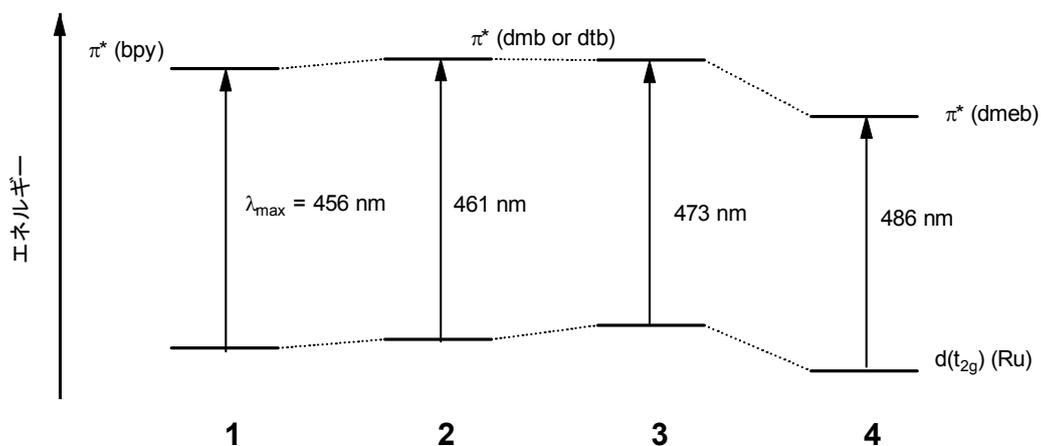


Fig. 3-7 増感剤 **1-4** の HOMO-LUMO と  $^1\text{MLCT}$  遷移の模式図。 $\lambda_{\text{max}}$  はそれぞれの錯体のクロロホルム中における吸収極大波長。

#### 発光スペクトルと発光量子収率および発光寿命

増感剤 **1-4** のクロロホルム中における発光スペクトルを Fig. 3-7 に、極大発光波長と発光量子収率および発光寿命を Table 3-2 にまとめた。

これらのルテニウム錯体の発光は  $^3\text{MLCT}$  に由来すると考えられるため、 $^1\text{MLCT}$  に由来する可視光部の吸収と同様の傾向を示した。すなわち、**1** と **2** の発光極大波長はほとんど同じであり、それに対して、**3** および **4** の発光極大波長は長波長シフトした。また、発光量子収率は置換基の電子供与性が高いほど小さくなり、発光寿命については、置換基の電子供与性が高いほど短くなった。この理由については現在のところ明らかではないが、置換基の電子供与性の増大により、第二の三重項励起状態のエネルギーが低下して  $^3\text{MLCT}$  に接近したため、その状態を経由した無放射失活過程が促進されたものと推定される。

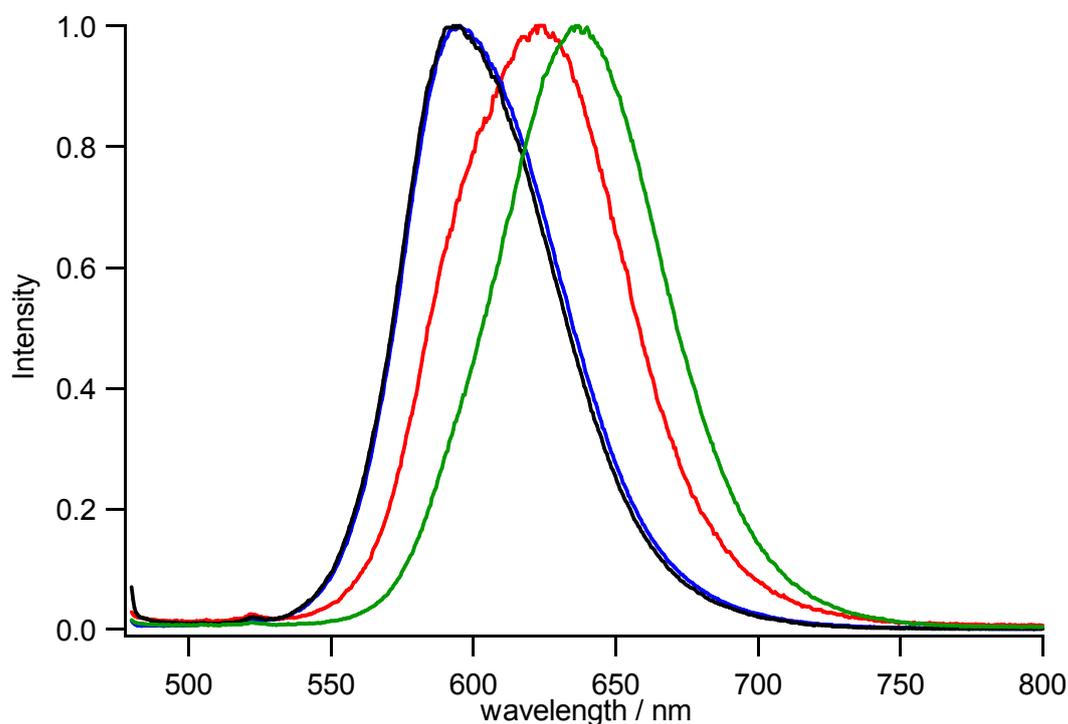


Fig. 3-7 クロロホルム中における増感剤 **1-4** の発光スペクトル。それぞれ発光極大波長の強度に対する相対強度を示す。(黒 : **1**、青 : **2**、赤 : **3**、緑 : **4**)

Table 3-2 増感剤 **1-4** の発光極大波長、量子収率、寿命 <sup>a)</sup>

増感剤	$\lambda_{em} / \text{nm}$	$\Phi_{em}^{b)}$	$\tau^{b,c)} / \text{ns}$
<b>1</b> (R = H)	592	0.111	807
<b>2</b> (R = CH <sub>3</sub> )	595	0.105	701
<b>3</b> (R = OCH <sub>3</sub> )	625	0.060	399
<b>4</b> (R = COOCH <sub>3</sub> )	636	0.152	925

a) クロロホルム中、励起波長 400-480 nm、b) アルゴン雰囲気下、室温

c) 発光波長 600-680 nm

### 電気化学的性質

サイクリックボルタンメトリーによって増感剤 **2-4** の酸化還元電位を測定した。その結果を **1** および触媒となる  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の値とともに Table 3-3 にまとめた。

Table 3-3 増感剤 **1-4** および  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の酸化還元電位 <sup>a)</sup>

錯体	$E_{1/2}(\text{oxdn}) / \text{V vs. Fc}^+ / \text{Fc}$	$E_{1/2}(\text{redn}) / \text{V vs. Fc}^+ / \text{Fc}$	$\Delta E / \text{V}^{\text{b)}$
<b>1</b> (R = H)	0.78	- 1.79	2.57
<b>2</b> (R = CH <sub>3</sub> )	0.70	- 1.88	2.58
<b>3</b> (R = OCH <sub>3</sub> )	0.57	- 1.87	2.44
<b>4</b> (R = COOCH <sub>3</sub> )	0.99	- 1.35	2.34
$\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$	0.91 <sup>c)</sup>	- 1.85	2.76

a) 窒素下、0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を含むアセトニトリル中、スキャン速度 100 mV / s、b)  $\Delta E = E_{1/2}(\text{oxdn}) - E_{1/2}(\text{redn})$ 、c) 不可逆

酸化電位については、置換基の電子供与性が高いほど負側にシフトしている。これは、錯体の酸化電位が中心金属の酸化過程に由来するため、置換基の電子供与性が高いほど中心金属の電荷密度が高くなり、酸化されやすくなるためだと考えられる。

また、還元電位については、置換基の電子供与性が高いほど負側にシフトしているが、**2** と **3** は同程度の値を示している。これは、錯体の還元電位が最も還元されやすい配位子の還元過程に依存するため、dtb よりも還元されやすい配位子(bpy や dmeb)を持つ **1** や **4** はその配位子の還元電位に依存し、dtb が最も還元されやすい配位子の一つである **2** や **3** は dtb の還元電位に依存するためである。これらの酸化還元電位は、Fig. 3-6 に示した吸収極大波長の置換基効果の傾向と一致している。すなわち、中心金属の d 軌道のエネルギーに依存する酸化電位は **4** > **1** > **2** > **3** の順に正側にあり、配位子の  $\pi^*$  軌道のエネルギーに依存する還元電位は **2**  $\approx$  **3** > **1** > **4** の順に正側にある。また、 $\Delta E$  が大きい錯体ほど、吸収極大波長も短波長にシフトする傾向が見られる。これらの酸化還元電位は、分子設計の際に期待されたとおりの傾向を示している。

### 3.2.3 二酸化炭素の光還元反応における増感剤の置換基効果

#### 錯体 **2-4** を取り込ませたベシクルの調製

それぞれの錯体 **1-4** を増感剤として、ベシクルを反応場とした二酸化炭素の光還元反応を行うため、0.52  $\mu\text{mol}$  の触媒( $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ )と 0.52  $\mu\text{mol}$  の増感剤から、第 2 章 2.4.3 で述べた方法と同様の方法でベシクルの調製を行った。この際、**4** から調製したベシクルにおいて、ゲルろ過を行った際にその他の増感剤を用いた場合と異なる挙動が観測された(Fig. 3-8)。これは、増感剤のかさ高さのため、DPPC ベシクルへの取り込

まれ方が異なっていることによるものと推測される。そこで、増感剤の仕込み量を減らし、 $0.13\ \mu\text{mol}$ の**4**と $0.52\ \mu\text{mol}$ の触媒からベシクルを調製したところ、ほかの錯体と同様の挙動となった(Fig. 3-9)。そのため、二酸化炭素の光還元反応について増感剤の性能を比較する際には、 $0.52\ \mu\text{mol}$ の触媒と $0.13\ \mu\text{mol}$ の増感剤からベシクルを調製し、反応を行うことにした。また、そのほかの条件については、第2章と同様、 $[\text{HAscNa}] = 0.10\ \text{M}$ 、 $\text{pH } 7.5$ のTris-塩酸緩衝液( $1.0\ \text{M}$ ,  $1.0\ \text{M}$ の $\text{NaCl}$ を含む)を用いた条件で行うことにした。

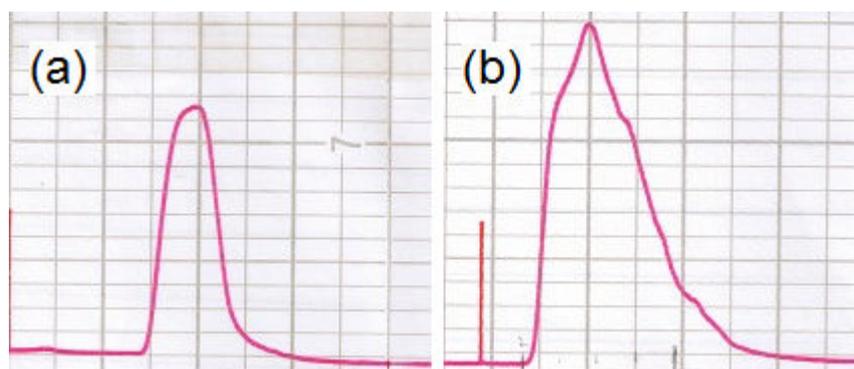


Fig. 3-8  $0.52\ \mu\text{mol}$ の $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ と $0.52\ \mu\text{mol}$ の(a) **2**もしくは(b) **4**から調製したベシクル溶液調製時のゲルろ過のチャート(縦軸は吸光度、横軸は漏出時間を示し、一目盛りあたり5分である。測定波長  $340\ \text{nm}$ )。 (b)は(a)に比べ大きく広がったピークを示しており、通常のベシクルとは異なった集合体が形成されていることが示唆される。

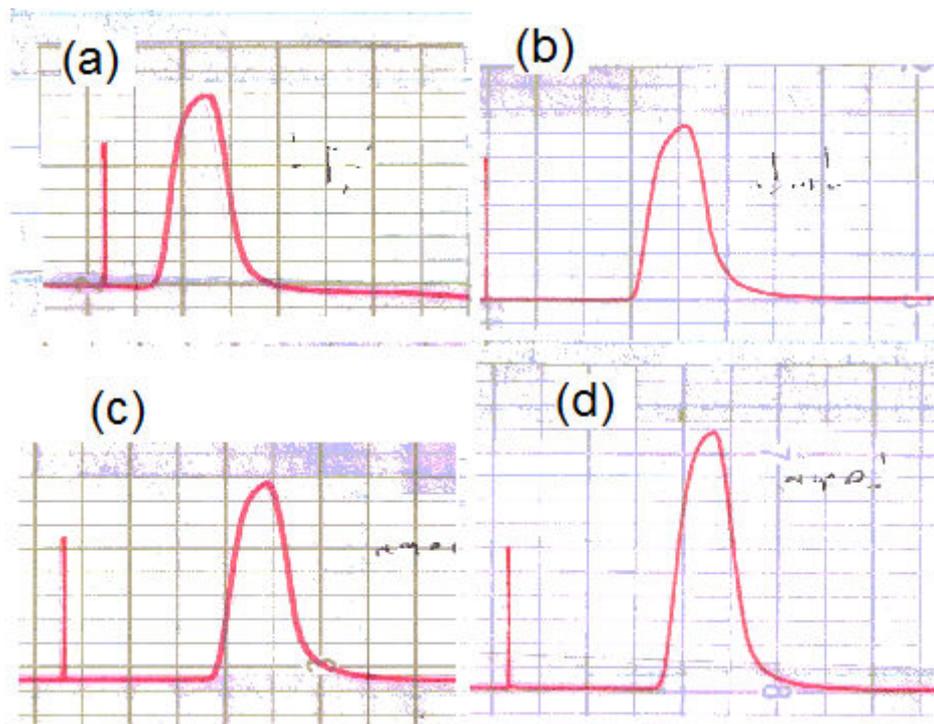


Fig. 3-9 0.52  $\mu\text{mol}$  の  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  と 0.13  $\mu\text{mol}$  の(a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4** から調製したベシクル溶液調製時のゲルろ過のチャート(縦軸は吸光度、横軸は漏出時間を示し、一目盛りあたり 5 分である。測定波長 340 nm)。1-4 いずれの錯体からも同様の形のピークが現れている。

Fig. 3-10 に 0.52  $\mu\text{mol}$  の触媒と 0.13  $\mu\text{mol}$  の増感剤から調製したベシクル溶液の吸収スペクトルを示す。ベシクルによる散乱および同時に取り込ませたルニウム錯体による吸収を除くと、クロロホルム中で測定した錯体 **1-4** の吸収スペクトルに比べ大きな変化はない。そこで、クロロホルム中の吸収極大波長およびモル吸光係数を用いて、取り込まれた増感剤の濃度( $C_s(\text{Ru})$ )と取り込み率を求めた。その結果、**1-4** のいずれについてもベシクル調製に用いた増感剤のうち 85%以上がベシクルに取り込まれていることがわかった(Table 3-4)。

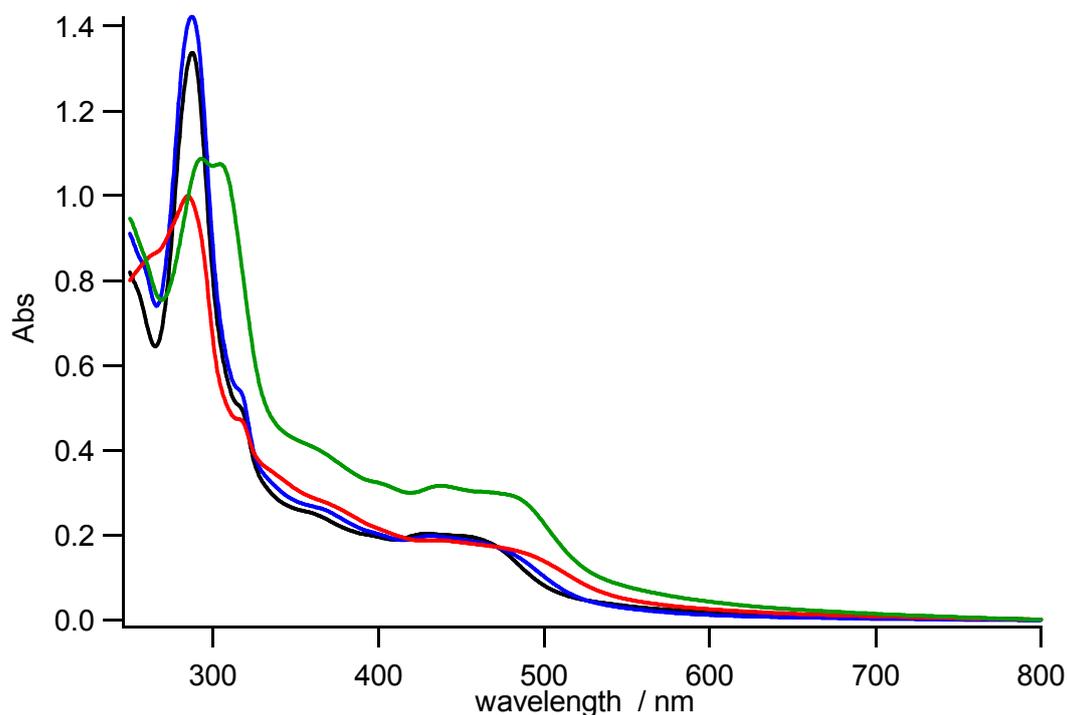


Fig. 3-10  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  および増感剤 **1-4** を含むベシクル溶液の吸収スペクトル  
 (1.0 M Tris-塩酸緩衝液(pH 7.5)中、仕込み量は  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  : 0.52  $\mu\text{mol}$ 、**1-4** :  
 0.13  $\mu\text{mol}$ 。黒 : **1**、青 : **2**、赤 : **3**、緑 : **4**)

### 二酸化炭素の光還元反応

二酸化炭素の光還元反応は、第2章で述べた方法と同様、二酸化炭素のバブリングを1時間行ったベシクル溶液に > 440 nm の光を2時間照射することによって行い、生成した一酸化炭素の量によりそれぞれの錯体の増感性能を評価した。Table 3-4 にベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応を行った結果を示す。**4** を増感剤として用いた場合には、一酸化炭素は生成しなかった。また、そのほかの増感剤を用いた場合の一酸化炭素の生成量の順序は、**2** > **1** > **3** となった。また、それぞれの増感剤のクロロホルム中の吸収スペクトルをもとに、2.2.5 と同じ方法で、照射条件における増感剤の相対吸収光量  $I(\text{rel})$  を見積もったところ、増感剤 **1-3** については大きな違いはないことが判明した。**1** や **2** に比べて吸収が長波長にシフトし、可視光吸収に有利な **3** の吸収光量が **1** や **2** とあまり差が見られないのは、**3** の取り込み濃度が **1** や **2** の取り込み濃度と比べて低いためである。

Table 3-4 触媒  $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  および増感剤 **1-4** を用いたベシクル中の二酸化炭素光還元反応の結果 <sup>a)</sup>

増感剤	$C_s(\text{Ru})^b / \mu\text{M}$ (取り込み率)	$I(\text{rel})^c$	CO 生成量 / $\mu\text{mol}$	$\text{H}_2$ 生成量 / $\mu\text{mol}$
<b>1</b> (R = H)	11.4 (1.0)	1	1.8	0.0024
<b>2</b> (R = $\text{CH}_3$ )	11.4 (1.0)	1.11	2.3	0.0032
<b>3</b> (R = $\text{OCH}_3$ )	10.1 (0.89)	1.12	0.68	0.00083
<b>4</b> (R = $\text{COOCH}_3$ )	11.4 (1.0)	1.82	< 0.01	< 0.001

a) 反応溶液 3.0 mL, 1.0 M Tris-HCl buffer (pH 7.5), 1.0 M NaCl, 0.10 M AscNa 存在下、2 時間光照射 (> 440 nm)、 $\text{Re}(\text{dtb})(\text{CO})_3\text{Cl}$  の取り込み濃度  $C_s(\text{Re}) = 40 \mu\text{M}$ 。b) 吸収スペクトルから求めた増感剤の取り込み濃度、c) 照射条件における増感剤 **1** に対する相対的な吸収光量

これらの結果について第 2 章で示した反応機構に基づいて説明する。まず、**4** を用いた場合に一酸化炭素が生成しなかった理由として、**4** は電子求引基を導入したビピリジルを配位子に持つため  $\pi^*$  軌道が安定化され LUMO のエネルギーが低下したことが考えられる。すなわち、増感剤の励起状態がアスコルビン酸イオンによって消光されることにより生成する増感剤の一電子還元体の還元力が弱く、レニウム錯体を還元するのに十分な還元力を持たなかったものと推察される。次に **2** が **1** よりも性能が高い理由として、**2** はメチル基を持つことで、**4** とは逆に還元電位が負側にシフトし、無置換体に比べて強い還元力を持つようになったことが考えられる。これらの推測が妥当であることは Table 3-3 に示したサイクリックボルタンメトリーの結果から確認することができる。すなわち、**4** の還元電位 (-1.35 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) は **1** よりも大きく正側にシフトしており、触媒のレニウム錯体の還元電位 (-1.85 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) よりもかなり大きく、一電子還元体が生成してもレニウム錯体への電子移動は困難であることが予想される。一方、**2** の還元電位 (-1.88 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) は確かに **1** よりも負側にシフトし、レニウム錯体の還元力が増大したことが示されている。

しかし、メチル基置換体 **2** と同程度の還元電位を持つメトキシ基置換体 **3** では、一酸化炭素生成の効率は、むしろ無置換体 **1** よりも低下した。**3** は **1** や **2** に比べ長波長に吸収をもつため可視光を吸収するには有利であるが、取り込み濃度が低いため、この反応条件における吸収光量は **1** や **2** とあまり違いがない。しかし、Table 3-2 に示すように、

**3**は**1**や**2**に比べ励起状態の寿命が著しく短くなっていることから、励起状態がアスコルビン酸によって消光を受ける過程の効率が低下し、反応全体の効率も低下してしまったと考えられる。

以上のように、新しく合成した増感剤**2-4**について、同条件下、二酸化炭素の光還元反応に対する増感性能を検討したところ、**2** ( $R = CH_3$ )は無置換体**1**に比べ若干の性能の増大を示したが、**3** ( $R = OCH_3$ )ではやや低下し、**4** ( $R = COOCH_3$ )は増感剤として機能しないという結果を得た。第2章で述べたように、増感性能を一酸化炭素の生成初速度  $v_1$  で評価し、無置換体**1**の場合と同様に、 $v_1 = \alpha I \eta_q \eta_{el} \eta_{cat}$  と表現できるとすると、**2**による性能の増大は $\eta_{el}$ の増加、**3**による低下は $\eta_q$ の減少によるものと推察される。特に、還元電位が**1**よりも大きく正側にシフトした**4**は $\eta_{el} = 0$ となったものと解釈できる。

### 3.3 結論

本章においては、第2章で構築したベシクル中の二酸化炭素の光還元反応系について、その高効率化のため、増感剤となるルテニウム錯体に置換基を導入し、その光化学、電気化学的特性の変化や、反応に対する効果を調べた。その結果、メチル基を導入した**2**が**1**よりも性能のよい増感剤として機能することを見出した。さらに、更なる高効率化のための指針として、励起状態の増感剤がアスコルビン酸からの電子供与を受けやすくするために、励起状態の寿命を長くすること、また、その後のルテニウム錯体への電子供与をスムーズに行うために、還元的消光を受けた増感剤の還元力を大きくすることが重要であることがわかった。

しかし、配位子であるビピリジルへの電子求引基の導入は一電子還元体の還元力を低下させ、一方、電子供与基の導入は励起状態の寿命を短くしてしまう。そのため、 $[\text{Ru}(\text{dtb})(\text{bpy})_2]^{2+}$ 型増感剤の配位子に対する単純な置換基の導入では、これ以上の反応効率の上昇の見込みは薄いものと考えられる。そこで、別のアプローチによって励起状態の長寿命化や一電子還元体の還元力の増大を行う必要があると考えられる。たとえば、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態のエネルギーと同程度の三重項励起エネルギーを持つ芳香族炭化水素であるピレンをルテニウム錯体に連結することで、ルテニウム錯体の励起寿命が長くなることが報告されている<sup>5</sup>。このように、一般に三重項励起状態の寿命が長い有機色素を導入することで増感剤の長寿命化を行うことがこの反応の高効率化を行うためのひとつの方法として考えられる。

## 3.4 実験の部

### 3.4.1 使用機器および試薬

$^1\text{H}$ NMR	Bruker AVANCE 500
紫外可視吸収スペクトル	JASCO 紫外可視分光光度計 V-560
蛍光スペクトル	JASCO 蛍光分光光度計 FP-777
絶対発光量子収率測定装置	浜松ホトニクス Quantaaurus-QY
発光寿命測定装置	浜松ホトニクス Quantaaurus-Tau
サイクリックボルタンメトリー	HOKUTO DENKO HAB-151 ランタイムインスツルメンツ Chromato-PRO
融点測定器	YAZAWA BY-2
キセノンランプ	Wacom ランプハウス HX500W
光学フィルター	TOSHIBA Y-44, UV-35, UV-D36B
光量計	Ushio 紫外線積算光量計 UIT-150-A
ガスクロマトグラフ	YANAKO ガスクロマトグラフ G2700TF
TCD 分析カラム	3 mm × 3 mm ステンレスカラム 活性炭 60-80 mesh
震盪機	SIBATA 試験管ミキサー TTM-1
超音波照射機	IWAKI 浴槽型ソニケーター
ゲル濾過クロマトグラフ	ATTO バイオミニポンプ AC-2120 EYELA 液クロ用ガラスカラム 15 mm $\phi$ × 300 mm ADVANTEC 紫外可視吸収計 CHU600AA ADVANTEC フラクションコレクター CHF100AA YOKOGAWA 3021 PEN RECORDER
電子天秤	METTLER PJ3000 METTLER AE260 METTLER TOLEDO AG104 SHIMADZU LIBROR AEG-45SE

試薬は特に指定がない限り、市販の特級または一級のものをそのまま使用した。また、水はすべて、市販の蒸留水(和光純薬)を用いた。Ar ガスは住友精化の純度 99.99%のも

のを使用した。また 4,4'-ジメトキシカルボニル-2,2'-ビピリジルは当研究室の佐藤洋一が文献<sup>6</sup>に従って合成したものをを使用した。

### 3.4.2 合成実験

#### cis-ジクロロビス(4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)(Ru(dmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)の合成<sup>7</sup>

還流管と塩化カルシウム管を取り付けた 10 mL のナスフラスコに塩化ルテニウム(III) 84.4 mg (408 μmol)、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 146 mg (793 μmol)を入れ、ジメチルホルムアミド 1.5 mL に溶解させた。6 時間還流した後、放冷し、アセトンを 7.5 mL 加え氷浴で 0 °C に冷やした後ろ過し、水、アセトンで洗浄することにより、ろ物として目的物を黒色固体として 20.7 mg 得た。収率は 9.7%であった; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.09 (bs, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.45 (bs, 2H), 7.37 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 6.71 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 2.60 (s, 6H), 2.40 (bs, 6H).

#### ビス(4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル)(4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)ヘキサフルオロリン酸塩 (2) ([Ru(dmb)<sub>2</sub>(dtb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)の合成

還流管を取り付けた 20 mL ニ口梨型フラスコに Ru(dmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 20.7 mg (38.3 μmol)、4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル 20.1 mg (38.6 μmol)、エタノール 2 mL を入れ、窒素置換し、窒素バブリングを 10 分行った。6 時間の還流を行い、放冷、ろ過した後ろ液を溶媒留去し、エタノールを 1 mL 程度まで減らした。その後、飽和したヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 20 mL 程度加えたところ、固体の析出が見られなかったので、溶媒をすべて除き、水と塩化メチレンを加え、抽出を行った。有機層を溶媒留去し、オレンジ色固体として目的物を含む粗生成物を得た後、塩化メチレン-ジエチルエーテルによる再沈、塩化メチレン-ヘキサンによる再沈、アセトン-ジエチルエーテルによる再沈を行い、オレンジ色固体として目的物 27.1 mg を得た。収率は 55.4%であった; m.p. 103-107 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 8.57 (s, 2H), 8.54 (s, 4H), 7.63 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.32-7.28 (m, 6H), 7.75 (dd, *J* = 5.5, 1.0 Hz, 2H), 7.57 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.53-7.47 (m, 4H), 2.83 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 2.56 (s, 12H), 1.73 (quin, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.45-1.25 (m, 40H), 0.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H); Anal. Calcd for C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru : C, 56.28; H, 6.61; N, 6.56. Found: C, 56.11; H, 6.84; N, 6.34.

ビス(4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジル)(4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)ヘキサフルオロリン酸塩 (3) ([Ru(dmeob)<sub>2</sub>(dtb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)の合成

還流管を取り付けた 20 mL 二口梨型フラスコに塩化ルテニウム(III)20.8 mg (100 μmol)、4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジル 43.6 mg (202 μmol)、エタノール 2 mL を入れ、窒素置換し、窒素バブリングを 10 分行った。2 日間の還流を行った後、エタノール 2 mL とともに 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル 52.0 mg (99.8 μmol)を加えた。さらに 4 日間の還流を行い、溶媒留去を行い、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。得られた赤色固体をメタノールに溶かし、ろ過を行った後、溶媒留去により 1 mL 程度まで濃縮した。その後、飽和したヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 5 mL 程度加え、固体を析出させ、ろ過を行ってろ物をメタノールで洗浄することで、オレンジ色固体として目的物を 22.9 mg 得た。収率は 17.0%であった; m. p. 226-228 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.71 (s, 2H), 8.45 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H), 7.64 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.15 (dd, *J* = 6.5, 2.5 Hz, 2H), 7.12 (dd, *J* = 6.5, 2.5 Hz, 2H), 3.99 (s, 6H), 3.97 (s, 6H), 2.76 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.66 (quin, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.35-1.13 (m, 40H), 0.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H); Anal. Calcd for C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru·2H<sub>2</sub>O : C, 52.21; H, 6.43; N, 6.09. Found: C, 52.16; H, 6.13; N, 6.09.

ビス(4,4'-ジメトキシカルボニル-2,2'-ビピリジル)ルテニウム(4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル) (II)ヘキサフルオロリン酸塩 (4) ([Ru(dmeb)<sub>2</sub>(dtb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)の合成

還流管を取り付けた 20 mL 二口梨型フラスコに塩化ルテニウム(III)15.3 mg (73.9 μmol)、4,4'-ジメトキシカルボニル-2,2'-ビピリジル 40.3 mg (148 μmol)、4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル 38.8 mg (74.5 μmol)、メタノール 3 mL を入れ、窒素置換し、窒素バブリングを 10 分行った。9 日間の還流を行った後、溶媒留去を行い、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。得られた赤色固体をメタノール 1 mL に溶かし、飽和したヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 10 mL 程度加え、固体を析出させ、ろ過を行ってろ物として目的物である赤色固体を 8.8 mg 得た。収率は 8.1%であった; m. p. 241-244 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.92 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.08 (s, 2H), 8.07 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 4.04 (s, 6H), 4.03 (s, 6H), 2.81 (td, *J* = 7.5, 4.5 Hz, 4H), 1.69 (quin, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.40-1.20 (m, 40H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H); Anal. Calcd for

$C_{64}H_{84}F_{12}N_6O_8P_2Ru \cdot 2H_2O$  : C, 51.51; H, 5.94; N, 5.63. Found: C, 51.65; H, 5.87; N, 5.69.

### 3.4.3 DPPC ベシクルの調製および増感剤の取り込み濃度の算出

本章で用いたベシクル溶液の調製法およびレニウム錯体、増感剤 **1** の取り込み濃度の求め方は 2.4.3 と同様に行った。ただし、ベシクル調製に用いる増感剤の量は  $0.13 \mu\text{mol}$  とした。増感剤 **2-4** の取り込み濃度の求め方については、ベシクル溶液の吸収スペクトルを測定し、ベースラインを  $600\text{-}700 \text{ nm}$  としてそれぞれの錯体のクロロホルム中の吸収極大波長( $\lambda_{\text{max}}$ )におけるベシクル溶液の吸光度を求め、クロロホルム中のモル吸光係数( $\epsilon$ )で割ることで取り込み濃度を決定した。また、この方法によって求めた値が、仕込んだ増感剤がすべて取り込まれたとして計算される理論的な最大値を超えてしまった場合には、その最大値を取り込み濃度とした。それぞれの増感剤 **2-4** で用いた $\lambda_{\text{max}}$ および $\epsilon$ は次のとおりである。**2** :  $\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 13600 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ , **3** :  $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 12400 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ , **4** :  $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 17800 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

### 3.4.4 二酸化炭素の光還元反応

ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応は 2.4.6 と同様に行った。すなわち 3.4.3 の方法で調製したベシクル溶液  $3.0 \text{ mL}$  に対し、アスコルビン酸  $60 \text{ mg}$  ( $0.30 \text{ mmol}$ )を添加し、二酸化炭素バブリングを 1 時間行った後、キセノンランプと光学フィルター(Y-44)を用いて  $> 440 \text{ nm}$  の光を照射した。一酸化炭素および水素の定量は反応後の気相のうち  $0.5 \text{ mL}$  をガスタイトシリンジにより採取し、ガスクロマトグラフィーによって分析することで行った。気相の採取による減圧を避けるため、サンプル採取後に同量の二酸化炭素を加えた。気体の定量は光照射開始後  $1 \text{ h}$  および  $2 \text{ h}$  において行っており、 $2 \text{ h}$  後における気体の量には  $1 \text{ h}$  後における測定で減少した気体の量の補正を行っている。 $1 \text{ h}$  後の生成量と  $2 \text{ h}$  後の生成量に良好な直線関係が見られたため、 $2 \text{ h}$  後の生成量により反応効率を評価した。

### 3.4.5 相対吸収光量の算出

2.2.5 と同様に、用いたフィルター(Y-44)の透過率  $f(\lambda)$  とクロロホルム中に増感剤 **1-4**

のモル吸光係数 $\epsilon(\lambda)$ を測定し、それらと増感剤の取り込み濃度  $C_s$  から各波長における増感剤による吸収光量  $I f(\lambda) (1-10^{-(\epsilon(\lambda) C_s l)})$ を計算し、それらの総和をとることで各増感剤の総吸収光量を求め、**1**の総吸収光量で規格化することによって相対吸収光量を求めた。なお、光源である Xe ランプはこの範囲での光量の波長依存性はないとした。

## 参考文献

- 1) M. J. Cook; A. P. Lewis; G. S. G. McAuliffe; V. Skarda; A. J. Thomson; J. L. Glasper; D. J. Robbins, *J.Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, **1984**, 1293.
- 2) W. F. Wacholtz; R. A. Auerbach; R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 227.
- 3) M. Furue; K. Maruyama; T. Oguni; M. Naiki; M. Kamachi, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3792.
- 4) G. J. Wilson; G. D. Will, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 1627
- 5) N. D. McClenaghan; F. Barigelletti; B. Maubert; S. Campagna, *Chem. Commun.*, **2002**, 602.
- 6) N. Garelli and P. Vierling, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 3046.
- 7) E. N. Dixon; M. Z. Snow; J. L. Bon; A. M. Whitehurst; B. A. DeGraff; C. Trindle; J. N. Demas, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3355.

## 第 4 章 総括

本論文は、「人工光合成系の構築を目的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」と題し、自然界における光合成を基に、人工的な光-化学エネルギー変換系の構築に関する研究を述べたものである。第 1 章においては、研究の基礎となる自然界で行われている光合成について述べた。さらに、(1)アンテナ複合体による光エネルギーの捕集、(2)反応中心における電荷分離状態の形成、(3)電荷分離状態が持つエネルギーの化学エネルギーへの変換、という三つの過程に着目し光合成を人工的に模倣したこれまでの研究例を紹介した。

第 2 章においては、新規の光-化学エネルギー変換系として、ベシクルを反応場とし、アスコルビン酸イオンを電子供与体とする二酸化炭素の光還元反応系の構築を試みた。有機溶媒中において二酸化炭素の光還元反応の触媒として働くことが知られているレニウム錯体と、可視光を吸収する増感剤であるルテニウム錯体に長鎖アルキル基を導入することで、高い取り込み率で、これらの金属錯体をベシクル中に取り込ませることに成功した。さらに、これらの金属錯体を取り込ませたベシクルを含む溶液に、二酸化炭素およびアスコルビン酸ナトリウムを加え、可視光照射を行うことで一酸化炭素の生成が確認された。こうして、ベシクルを反応場とし、水溶液中のアスコルビン酸イオンを電子供与体とする二酸化炭素の光還元反応系の構築に成功した。この系は、ベシクルを用いることで、水に不溶のレニウム錯体を水中に分散させるとともにルテニウム錯体との相互作用を増大させている。さらに、アスコルビン酸イオンによる二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応は正の自由エネルギー変化をもつ過程であり、自発的には進行しない。このことから、可逆的な酸化還元挙動を示すアスコルビン酸イオンを電子供与体とした光-化学エネルギー変換系の構築に成功したといえる。

さらに、この反応の最適条件を探るとともに反応機構の詳細を調べるため、反応速度の光強度依存性や、反応効率に及ぼす錯体あるいは電子供与体の濃度依存性を調べた。その結果、最適条件において、一酸化炭素の生成初速度は $\sim 3 \mu\text{mol h}^{-1}$ 、レニウム錯体に対する触媒回転数は 190 に達した。また、この二酸化炭素の光還元反応は、ルテニ

ウム錯体の励起状態がアスコルビン酸イオンによる還元的消光を受けることで開始されることが判明した。次いで、還元されたルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動を経てレニウム錯体の二酸化炭素付加体が形成し、さらにアスコルビン酸イオンから電子を受け取ることで二酸化炭素の二電子還元を進行させ、一酸化炭素が生成していることが推測された。また、この反応の効率には、増感剤の光吸収、アスコルビン酸イオンによる還元的消光、ルテニウム錯体からレニウム錯体への電子移動、レニウム錯体による二酸化炭素の二電子還元というそれぞれの過程の効率が関わっており、それぞれの効率を増大させることで、反応全体の効率を上昇することが可能であると推測された。しかし、還元的消光を受けたルテニウム錯体と一電子酸化されたアスコルビン酸イオンとの逆電子移動過程が、反応全体の効率を低下させる過程として存在し、この過程を抑制することが、反応全体の効率を向上させるために重要であることが示唆された。

第3章においては、第2章で述べたベシクル中の二酸化炭素の光還元反応系について、この反応の効率向上のさらなる指針を得るため、増感剤に置換基を導入し、その光化学、電気化学的特性の変化を調べるとともに、この二酸化炭素還元系の増感剤としての性能を調べた。導入した置換基としては電子供与性であるメチル基およびメトキシ基、電子求引性であるメトキシカルボニル基を用いた。その結果、このベシクル中の二酸化炭素の光還元系の増感剤として最も性能がよかったのはメチル基を導入したルテニウム錯体であった。メチル基を導入した錯体の性能が最もよかった理由は、電子供与基を導入することによる一電子還元体の還元力の増大にあることが推測された。また、メトキシ基を導入した錯体は反応の効率が低下してしまい、その原因は励起状態の短寿命化であることが推測された。この結果、二酸化炭素の光還元反応の効率向上のための増感剤の設計指針として、一電子還元体の還元力の増大と励起状態の長寿命化が重要であることがわかった。

以上、ベシクルを反応場とするアスコルビン酸イオンを電子供与体とした二酸化炭素の光還元反応系の構築についての研究結果の総括を述べた。

今回構築した系は、ベシクルを反応場とすることで有機溶媒を使わず、水中での反応を可能にしている。さらに、アスコルビン酸イオンという可逆的な酸化還元挙動を示す電子供与体を用いることに成功している。しかし、本反応は外水相側でのみ進行していると考えられ、ベシクルの特性を完全に生かしているとはいえない。そこで、内水相側を利用することで、ベシクルの特性をさらに生かすことが可能である。例えば、外水相側の錯体が受け取った電子を内水相側の錯体に移動させるシステムを構築すれば、外水相側にある  $\text{Asc}^{\bullet-}$  から電子を引き離すことが可能であり、逆電子移動反応を防ぐことが期待される。また、反応場として用いているベシクルについても、表面電荷を変化させることで、電子供与体や触媒と増感剤との間の相互作用を制御することなどが可能であると考えられる。さらに、今回用いている触媒および増感剤は単純な構造をしており、まだまだ改良の余地が考えられる。このように、今回構築した反応系は、更なる発展が期待される系である。また、最終的には自然界の光合成が行っているように、地球上に多量に存在する水を電子供与体とした光-化学エネルギー変換系の構築が望まれる。そのためには、水の酸化触媒の開発とともに、水や二酸化炭素の還元触媒と組み合わせ、二種類の触媒を持つ高度な反応系を構築する必要がある。内水相、外水相、疎水場という互いに隔てられた空間を持つベシクルは、高度な反応系を構築するためには非常に適した反応場であると考えられる。

このように、今回構築した二酸化炭素の光還元系は、更なる発展が期待される系であり、この研究が、光-化学エネルギー変換系の発展に役立てば幸いである。

## 謝辞

村田滋教授には卒業研究から修士課程、博士課程と長い間、非常に丁寧にご指導していただき、多大なる感謝を致します。先生との議論や丁寧なご指導のおかげで、研究を着実に進めていくことができ、このように博士論文としてまとめることができました。

また、小川桂一郎教授、尾中篤教授、平岡秀一教授、錦織紳一准教授には審査員として有用なご意見、ご指摘を頂きましたことに感謝致します。

また、滝沢進也助教には、実験装置の使い方などの研究の実践的な部分など、研究を進めていく上で重要なさまざまなことを指導していただき、誠に感謝しています。

また、研究室の先輩や同輩、後輩にも非常にお世話になりました。とくに、渡邊賢太郎博士には、基本的な実験器具の使い方や、実験上のちょっとしたコツなどを教えていただきました。同輩である佐藤洋一君には、研究のことだけでなくちょっとした雑談などに付き合っただき、ありがとうございます。

本研究は周囲の方々の多大なるご協力によって成し得たものであり、私一人では決して完遂することができませんでした。ここで改めて感謝致します。

最後に、経済的、精神的に支えてくださった両親に、心から感謝いたします。