

「2層の反応溶液と分子の自発的な動きを利用した高耐久な光触媒反応」

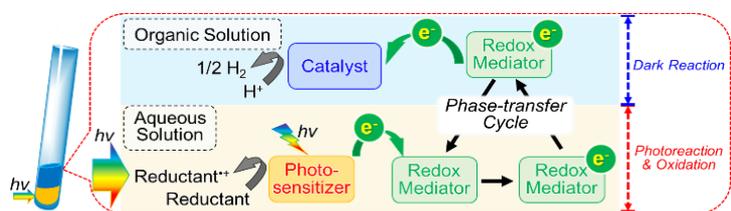
研究期間:2020年 11月~2024年 3月

研究者: 山崎 康臣

1. 研究のねらい

近年、地球温暖化の深刻化や化石資源の枯渇への懸念の高まりから、再生可能エネルギーの筆頭である太陽光を用いたエネルギー資源・炭素資源の獲得技術、いわゆる「人工光合成」に関する研究・開発が大きな注目を集めている。光触媒的な水素発生反応や CO_2 還元反応は人工光合成反応の代表例であり、様々な反応系が検討されてきた。中でも分子性の触媒を中核に据えた光触媒系は、一般に高い反応選択性を示すだけでなく、分子軌道レベルで反応制御・反応解析ができる可能性が高く、当該研究分野において広く研究されている重要な反応系である。本研究では、分子性触媒を用いた光触媒的な水素発生反応や CO_2 還元反応における、反応効率や耐久性に関する多くの課題を解決し得る新しい光触媒系の創製を目的とする。従来の均一系の光触媒反応では、触媒や基質を単一の溶液に溶解させて光照射を行う。しかし、このような反応系では、酸化反応と還元反応、及び明反応と暗反応が同一の反応場で進行するため、目的とは逆方向に電子が移動する「電荷再結合」、触媒や光増感剤の反応中間体等が光吸収することで生じる「光分解・光退色」、反応中間体等が光増感剤の光吸収を阻害する「内部フィルター効果」等、効率や耐久性を低下させる失活パスが多く存在する。そこで本研究では、混和しない二層の溶液を用いて反応場が二つに分離された新しい光触媒系の構築を試みる(図 1)。それぞれの溶液層を「酸化反応場」と「還元反応場」として利用する、もしくは片方の溶液層にのみ光を照射することで「明反応場」と「暗反応場」を分離し、さらにレドックスメディエーターがその酸化還元状態に応じて自発的に層間を行き来するサイクルを開発することで、中間体による光吸収や電荷再結合の起こりづらい高耐久・高効率な光触媒系の構築が可能になることが期待される。また、反応場の分離と層間移動サイクルを用いて電荷再結合が効果的に抑制された場合には、逐次的な励起過程を経る Z スキーム型の電子移動反応を含む高度な反応系へと応用できる可能性があり、例えば水の完全分解や水を電子源とした CO_2 還元反応等、従来の単層溶液系では達成が困難であった反応を達成できる可能性も十分に高いと考えられる。溶液中に存在する様々なイオン種の位置や動きを制御することで電子移動反応の整流化、及び副反応の抑制を図り、汎用性の高い光触媒系の創製を目指す。

■ 明反応場と暗反応場が分離された光反応系



■ 酸化反応場と還元反応場が分離された光反応系 (Zスキーム型電子移動)

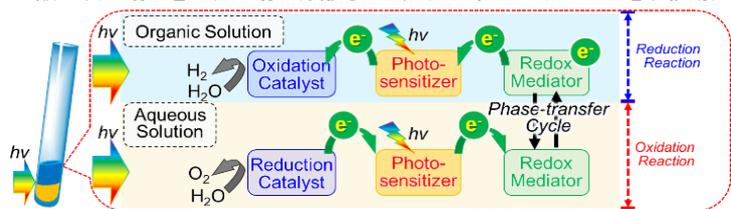


図 1. 本研究で志向する二層溶液反応系の構想図。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、従来の単層溶液を用いた均一系の光触媒的小分子活性化反応における反応効率や耐久性に対する課題の解決、及び単層溶液中では進行しにくい高度な反応の達成を目指し、「二層溶液」を用いた新しい光触媒系の構築を試みた。はじめに反応系に適した溶媒の選定に向けて典型的な Re(I) 錯体触媒を用いた CO_2 還元光触媒反応の溶媒依存性の調査したところ、低極性有機溶媒中では CO_2 還元活性が著しく低いことが明らかになった。そこで今回は「塩析効果」を活用し、光触媒反応に適した高極性有機溶媒-水溶液の二層溶液を構築した。一例としてアセトニトリル-水溶液の二層溶液に対する各基質・触媒の分配比を系統的に調査したところ、分子の電荷や置換基の親疎水性を調整することで比較的自在に分配比を制御できることが明らかになった。典型的なメディエーターであるメチルピオローゲン誘導体(2価)の場合には、疎水的な置換基を導入しない限り水層に選択的に分配されたが、光化学的に還元(2価 \rightarrow 1価)すると、有機層へ移動する様子が観測された。これは還元に伴って親水性の対アニオンの数が減少し、水層への分配比が低減(水溶性が低減)したためと考えられる。この二層溶液系に対し、さらに有機層へ選択的に分配される水素発生触媒を加えて光を照射すると光触媒的な水素発生反応が進行し、従来の単層溶液系よりも高い反応速度を示した。これらの結果から、二層溶液を用いて光化学的にピオローゲン誘導体の還元種を生成させる反応場と受け取った電子を用いて水素発生を行う反応場を分離したことで、メディエーター還元種の蓄積に伴う電荷再結合や内部フィルター効果の増大による反応阻害を一部抑制できたと考えられる。さらに発展的な反応系への展開を目指し、従来の単層溶液系では達成が難しい水を電子源とした光触媒反応も試みた。水層と有機層のそれぞれに選択的に分配される2種類の光増感剤、触媒(水素及び酸素発生触媒)、メディエーターを活用してそれぞれの層で光増感反応を行うことで Z スキーム型の電子移動を含む光触媒反応を引き起こすことを狙った。上述のピオローゲン誘導体に加え、ベンゾキノン誘導体を2種類目のメディエーターとして加えて光を照射したところ、光触媒的な過酸化水素生成が確認された。今後更なる改善が必須であるが、これらの結果は二層溶液系が様々な高度な光反応系へ応用できる可能性を示していると考えられる。

(2) 詳細

■ 研究項目 1 二層溶液を用いた光触媒系の構築に向けた溶媒の選択

本研究が目指す二層溶液光触媒系に適した溶媒の組み合わせを模索するために、典型的な光触媒反応として Re(I) 錯体触媒及び Ir(III) 光増感錯体を用いた CO_2 還元光触媒反応における光触媒活性の溶媒依存性を系統的に調査した。ジメチルアセトアミドやアセトニトリル等の高極性溶媒中では高い活性を示した一方、ジクロロメタンやアセトン等の低極性溶媒中では全く活性を示さなかった。二層溶媒を構築する際には、低極性有機溶媒と水溶液を組み合わせたことが一般的であるが、 CO_2 還元反応や水素発生反応等の光触媒反応を行うためには、高極性溶媒のみを用いた二層溶液を構築することが望ましいと考えられた。

高極性溶媒と水溶液の二層溶液の構築を可能にするための手法として本研究では、「塩析効果」に注目した。様々な塩を検討したところ、硫酸アンモニウム、酢酸カリウム、塩化カリ

ウム、炭酸カリウム等の塩は塩析効果を強く発現し、通常は混和するアセトニトリルと様々な液性の水溶液の二層溶液を構築できることが明らかになった。

■ 研究項目 2 二層溶液における各基質・触媒の分配比に関する系統的調査

本研究が目指す反応系を達成するためには、それぞれの反応場(上層と下層)に目的とする基質や触媒を選択的に配置する必要がある。そのため、上述のアセトニトリル-水溶液の二層溶液系を用いて各基質や触媒等の分配比を制御するための分子設計指針を模索した。一例として典型的な光増感錯体である Ru(II)トリスビピリジン型の錯体に対して様々な置換基を導入して分配比を調べたところ、無置換体(水層へ 70%分配)及びヒドロキシメチル基を有する錯体(水層へ 98%分配)は水層へ、メチル基を有する錯体(有機層へ 94%分配)は有機層へ選択的に分配されることが分かった。汎用的な置換基の導入によって分配比を制御できることが明らかになった。

典型的なレドックスメディエーターであるビオローゲン誘導体においても、側鎖の炭素鎖長をメチル基からヘキシル基まで系統的に変化させ、アセトニトリル-酢酸バッファの二層溶液における分配比の測定を行った。側鎖置換基内の炭素数が4以上になると急激にアセトニトリル層への分配比が増大した(図2左)。

さらにメチルビオローゲン骨格に対し、4つのメチル基を芳香環上の別の位置に導入した場合には、炭素数の合計が同じであるプロピルビオローゲンと同様の分配比になった(図2左中◇)。本二層系における分配比は、ビオローゲン誘導体内の炭素数によりおおよそ決定されていると考えられる。還元種の分配比は、亜ジチオン酸ナトリウムを用いた化学還元を用いて嫌気下で測定を行った。還元剤とビオローゲン誘導体を含む二層溶液を混合すると還元種の生成に伴って溶液が青色へ変化した。還元種に由来する600 nm付近の特徴的な吸収帯の吸光度から分配比を算出したところ、どの場合においても有機層へ選択的に分配されることが分かった。これらの結果から置換基内の炭素鎖数が適切であれば基底状態では水層に、還元状態ではMeCN層に存在する割合が高いことを意味し、還元反応に伴って層間移動し得ることを示している。分配比の変化は、電荷数の変化に伴って親水的な対アニオンを失って水溶性が低減したことに起因すると考えられる。その他、触媒や還元剤においても同様に分子の電荷数や置換基の親疎水性を考慮して分子設計を行うことで目的の溶液層に分配させることができた。

■ 研究項目 3 酸化還元に伴うレドックスメディエーターの層間移動反応の観測

前項の検証から、ビオローゲン誘導体は、還元されることで水層からアセトニトリル層へ移動することが明らかになった。そこで、光反応中の層間移動に関する速度論的解析を試みた。光照射中に上層と下層の吸収スペクトルを同時に測定できる「二光路分光器」を、日本分光株式会社の協力を得て設計し、それぞれの層におけるビオローゲン誘導体還元種の蓄積量の経時変化を追跡した。光増感剤・還元剤・ビオローゲン誘導体を含むアセトニトリル-水

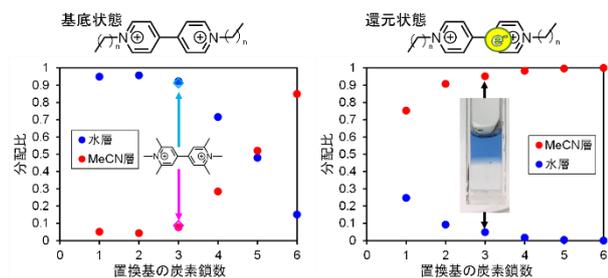


図2. アセトニトリル(上層)-酢酸バッファ(pH = 5, 5 M, 下層)の二層系に対するビオローゲン誘導体の分配比(左図)、及び一電子還元状態における分配比(右図)。

溶液の二層溶液の下層(水層)に光照射を行ったところ、ビオローゲン還元種に由来する特徴的な吸収帯(極大吸収波長: 605 nm)の立ち上がりが観測された。反応初期において下層では迅速な吸光度の増加が見られたが、還元種の蓄積に伴う内部フィルター効果や電荷再結合速度の増大によって蓄積速度は徐々に減少した。一方、上層では短い誘導期間の後に、600 nm の吸光度が直線的に増大した。この結果は、秒スケールの比較的速い時間スケールで層間移動反応が進行していることを意味している。単層溶液(水層のみ取り分けて使用)と比較したところ、二層溶液を用いた場合の方が、光照射 20 分以降の時間領域における還元種の蓄積量が多いことが分かった。この蓄積量の増大は、二層溶液中の下層から上層へ還元種を移動させることで単層溶液系と比べて下層における内部フィルター効果や電荷再結合が抑制されたことに由来すると考えられ、光触媒反応においても反応効率向上に寄与する可能性を示唆している。

■ 研究項目 4 レドックスメディエーターの層間移動を用いた光触媒反応

前項の検討において、ビオローゲン誘導体の還元種の層間移動反応は、光触媒反応を行う上で問題にならない時間スケールで進行すること、及び二層溶液系では還元種の蓄積量を増大させられることを見出した。そこで、アセトニトリル-硫酸アンモニウム水溶液(塩濃度:0.5 M)の二層溶液系に対して、光増感剤、還元剤、レドックスメディエーター、及び有機層へ選択的に分配される水素発生触媒である Co 錯体を加えて水素発生反応を試みた(図 3 上図)。アルゴン雰囲気下、480 nm 以上の可視光を照射したところ、水素が光触媒的、かつ直線的に生成した。反応条件(塩析用塩の種類、還元剤の添加量、光増感剤・触媒・メディエーター・還元剤の分子構造等)を検討したところ、3

時間における触媒回転数は最大で 270 まで増大し、同じ水素発生触媒を用いた複数の既報の反応系を大きく上回る触媒回転数を達成した。本反応系をより深く理解するために、種々のコントロール実験も行った(図 3 下図)。還元剤・光増感剤・メディエーター・水発生触媒のいずれかを除いた場合、及び二層溶液を取り分けて上層のみ、または下層のみの状態にした場合にも反応速度の減少が観測された。これらの結果から、主の反応経路には全ての基質・触媒、及び上層・下層の両方が反応に関与しており、明反応場と暗反応場が分離された反応系であることが強く示唆された。加える塩濃度を 0.1 M まで減らすことで塩析効果を低減させ、2 種類の溶媒が混和した単層溶液を調製したところ、二層溶液系と比べて低い反応速度を示した。この結果は、前項で観測された二層溶液系における内部フィルター効果・電荷再結合の抑制効果が光触媒反応においても有効であることを示していると考えられる。

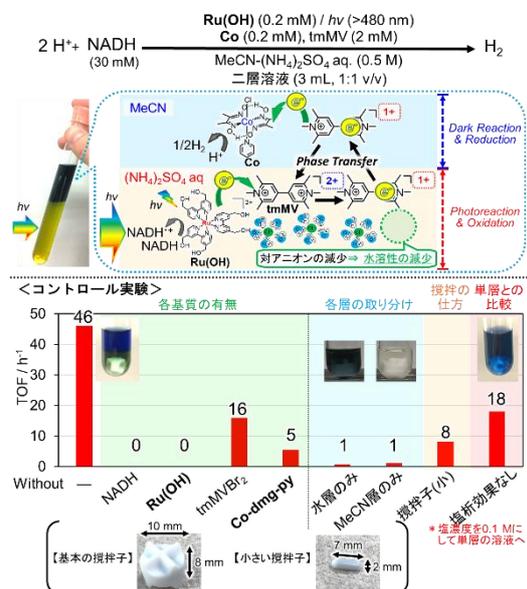


図 3. 二層溶液を用いた光触媒的水素発生反応(上図)。コントロール実験結果は下図に示した。

■ 研究項目 5 Z スキーム型電子移動を用いた新規光触媒反応

さらに発展的な反応系への展開を目指し、従来の単層溶液系では達成が難しい水を電子源とした光触媒反応も試みた。まず水層と有機層のそれぞれに選択的に分配される2種類の光増感剤、触媒(水素及び酸素発生触媒)、メディエーターを選定した。結果として、前項で用いた Ru 錯体(水溶性光増感剤)、Co 錯体(疎水性水素発生触媒)、メチルビオローゲン(メディエーター)に加え、アクリジニウム誘導体(疎水性光増感剤)、ベンゾキノン誘導体(疎水性メディエーター)、酸化ルテニウム粒子(酸素発生触媒、酸化チタン上に担持)を用いた際に、光触媒的な過酸化水素生成(4.3 equiv./Co)が観測できた。分光分析及び既報の知見から、本反応系では、まず水層中の Ru 錯体がビオローゲンへの電子移動によって酸化種となり、酸化ルテニウムを酸化して酸素発生を引き起こすと予想される。その後、生成したビオローゲンの還元種は、上述の層間移動反応により MeCN 層へ移動し、キノンの還元(ヒドロキノンの生成)を行うと期待される。更にヒドロキノン還元剤として利用した光誘起電子移動反応により Co 錯体が還元され、Co 錯体上で酸素の還元反応が触媒的に進行したと考えられる。ヒドロキノン可逆なメディエーターであるが、酸化還元時にプロトンの着脱を伴うため電荷再結合が遅く、Z スキーム型の電子移動が可能になったと予想される。類似した反応条件において Co 錯体の代わりに典型的な CO₂ 還元触媒の Re(I)錯体を用いた際には、触媒量を上回る CO (6.1 equiv./Re)及び過酸化水素(2.9 equiv./Re)の生成が観測された。今後更なる改善は必須であるが、これらの結果は二層溶液系が様々高度な光反応系へ応用できる可能性を示すものであると考えられる。

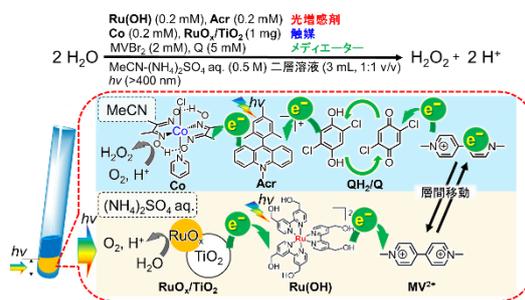


図 4. Z スキーム型の電子移動反応を含む光触媒的過酸化水素発生反応。

3. 今後の展開

最終年度において、本プロジェクトの1つの集大成として二層溶液系でなければ達成の難しい反応系である Z スキーム型の電子移動反応を含む光触媒反応に挑戦した。目的とする反応が進行している可能性を示す結果が得られたため、まずは反応条件の最適化を行い、光触媒活性の向上に向けた検討に取り組む予定である。水を電子源とした CO₂ 還元反応は、高い酸化力と還元力の両方を必要とする反応系であるため、本反応を十分な効率で進行させられる電子移動系を構築できた場合には、触媒種を変更するだけで多様な反応系へ応用できることも期待される。反応機構の詳細な解析と併せて研究を進め、汎用性の高い新しい光反応系として報告したいと考えている。

4. 自己評価

相間移動触媒を含め、二層溶液を用いた反応系はこれまでも多くの報告例が存在する。しかし、多くの場合、水層と有機層の両方を別々の反応場として利用することはなく、反応基質、もしくは片方の層で生じた反応生成物(酸化・還元生成物を含む)を貯蓄するために使われていた。その

要因の1つは、これまで水溶液-低極性有機溶媒の組み合わせであることが多く、適用できる反応系に制限があったためではないかと考えられる。本研究では、塩析効果に着目することで比較的高極性の有機溶媒と水溶液の二層溶液を構築することができたため、二つの溶液層の両方を反応場として活用できる可能性を広げることができたと考えられる。また、例えばアセトニトリル-水溶液系等のように極性の差が小さい二層溶液を用いることで電荷数の変化に対する分配比の変化が大きくなり、メディエーターの効果的な層間移動反応を可能にしたと考えられる。この層間移動反応を実際に効率的な水素発生反応へ繋げることができたため、光を用いてイオンを能動的に動かして化学反応を高効率化するという本領域の目標の達成に一部貢献できたのではないかと考えている。更なる検証は不可欠であるが、水を電子源とした CO₂ 還元光触媒反応等の高度な反応系への応用可能性も示すことができたため、今後も研鑽を重ねることで当該研究分野に十分大きなインパクトを与えられる研究成果になると確信している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1 件

1. K. Kamogawa, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, Y. Yamazaki, Y. Tamaki, O. Ishitani, “Mechanistic study of photocatalytic CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst”

代表的な CO₂ 還元触媒である Re(I)錯体を用いた光触媒反応における反応機構を詳細に調査した。時間分解分光分析を用いて光励起後の過程を追跡したところ、Ru(II)光増感錯体から Re(I)錯体への電子移動反応は非常に速い時間スケール(ナノ秒スケール)で生じていることが明らかになった。一方、Re 錯体が一電子還元された後の化学反応(CO₂ から CO への変換反応)は遅く、秒スケールの長い時間を要することが明らかになった。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演・特別講演】

- 1) Y. Yamazaki, M. Ogasawara, T. Tsubomura, Y. Nishibayashi, “Development of a New Photocatalytic System Using Immiscible Double-Layer Solutions”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Bali 2023, IGS 15, Indonesia Bali, September 2023 (Invited presentation).
- 2) 2022 年電気化学会秋季大会 シンポジウム「S3. 有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料」, 特別講演, 横浜, 2022 年 9 月
- 3) 第 130 回触媒討論会 分野横断型若手シンポジウム, 依頼講演, 富山, 2022 年 9 月
- 4) 錯体化学会第 72 回討論会 シンポジウム“Smart design of coordination compounds for innovative material transformations”, 特別講演, 福岡, 2022 年 9 月

【国際学会発表】

- 1) Y. Yamazaki, T. Tsubomura, “Development of a photocatalytic system comprising two immiscible liquid layers”, 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 3444063, On-Line, December 2021.

【発表賞】

- 1) 第33回配位化合物の光化学討論会「優秀講演賞」