

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		水中で機能するバイオインスパイアード二酸化炭素光還元反応の高効率化に関する研究			
研究テーマ (欧文) AZ		A study on bio-inspired photochemical reduction of CO ₂ in aqueous solution			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓) タキザワ	名) シンヤ	研究期間 B	2014 ~ 2015 年
	漢字 CB	滝沢	進也	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Takizawa	Shin-ya	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学大学院総合文化研究科・助教			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>化石資源の枯渇や地球温暖化が懸念されている近年、太陽光によって二酸化炭素 (CO₂) を還元し再資源化する技術が注目されている。本研究では、緑色植物の光合成からヒントを得て、両親媒性分子が水中に形成する球状の脂質二分子膜 (ベシクル) を反応場とする CO₂ 光還元系の構築と高効率化を目指した。我々は、ルテニウム (Ru) 錯体を増感剤、レニウム (Re) 錯体を触媒とするベシクル中における CO₂ 光還元反応をこれまで達成していたが、光反応に伴い Ru 錯体が分解してしまうため耐久性に乏しいという問題があった。そこで、2-フェニルピリジン (ppy) を配位子とするイリジウム錯体 Ir(ppy)₃ を増感剤として用いることを着想した。Ir(ppy)₃ は有機 EL のりん光材料として知られ、そのシクロメタレート配位構造のため Ru 錯体より優れた光安定性と高い還元力を有することが期待される。さらに、ベシクル膜への取り込み濃度を増大させる目的でヒドロキシメチル基を置換した Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) も合成し、クロロホルム中およびベシクルに取り込ませた状態の光物性を調査した。その後、実際に Ir 錯体を増感剤とするベシクル中における CO₂ 光還元反応を検討した。</p> <p>2つの Ir 錯体は、ppy を配位子とする塩素架橋 Ir ダイマーを経由する方法によって合成した。次に UV-vis 吸収・発光スペクトルをクロロホルム中で測定し、その後、発光量子収率および発光寿命を測定した。その結果、2つの Ir 錯体からはほとんど同じ形状の吸収スペクトルが得られた。また、いずれも 513 nm に極大を有する発光を示し、同程度の発光量子収率、発光寿命を有することが分かった。すなわち、ヒドロキシメチル基を導入しても Ir(ppy)₃ そのものの物性は維持できることが判明した。次に、Ir 錯体を含むリン脂質 DPPC からなるベシクル溶液を既に確立された方法によって調製したところ、Ir(ppy)₃ は取り込み率 (15.9%) が低くベシクル膜に効率よく取り込まれなかったのに対して、Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) では 65.6% となり大きく向上した。この結果は、導入した置換基によって期待通りに脂質二分子膜への親和性を増加させることができたことを示す。</p> <p>こうして、Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) がベシクルに充分取り込まれることが分かったため、CO₂ 光還元反応を検討した。触媒として Re 錯体を同時に取り込ませたベシクル溶液 3 mL を調製し、外水相に電子供与体となるアスコルビン酸ナトリウム (0.1 M) を添加し CO₂ 雰囲気下で光照射 (λ > 390 nm) を行った。その結果、4 時間の光照射で 20 μL (0.82 μmol) の一酸化炭素 (CO) が発生し、目的とする CO₂ 光還元反応が進行した。また、吸収スペクトル測定によって Ir 錯体の状態を追跡したところ、分解している様子は観測されず Ru 錯体よりも高い安定性を有することが分かった。現時点では Ru 錯体を用いた系よりは反応効率の点で劣っているが、電子供与体・増感剤・触媒濃度の最適化や異なる膜分子を用いることによる反応場の探索を引き続き行うことにより、反応の高効率化が充分期待できる。</p>					
キーワード FA	二酸化炭素	イリジウム錯体	ベシクル	人工光合成	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Environmentally benign CO₂ reduction using sunlight has attracted much attention since it is expected to solve our serious problems concerning the continued combustion of fossil fuels and increasing human energy consumption. Recently we have succeeded in constructing a new photochemical CO₂ reduction system using vesicles that incorporate ruthenium (Ru) complexes and rhenium (Re) complexes as sensitizers and catalysts, respectively. However, the Ru sensitizer is unstable during photoirradiation, which limits further application of this new photochemical CO₂ reduction system. In this work, a tris-cyclometalated iridium (Ir) complex [Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH)] comprising two 2-phenylpyridine (ppy) ligands and one hydroxymethyl-substituted ppy (ppyCH₂OH) was prepared as a new potential sensitizer and examined for its photophysical properties in chloroform and vesicles. This Ir complex was expected to show higher stability and stronger reducing power compared with the Ru complex due to its cyclometalated coordination structure. Photophysical properties of Ir(ppy)₃ without the hydroxymethyl group were also investigated for comparison. Furthermore, we conducted photochemical CO₂ reduction sensitized by Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) in vesicles.

Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) and Ir(ppy)₃ exhibited almost identical absorption and phosphorescent properties in chloroform, indicating that the hydroxymethyl group does not have a significant impact on the photophysical properties of Ir(ppy)₃. Nevertheless, this substituent was very effective to increase the concentration of the Ir complex in the vesicle membrane. Thus, we performed the photochemical CO₂ reduction reaction ($\lambda > 390$ nm) in vesicles using sodium ascorbate (0.1 M) as the electron donor, Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) as the sensitizer, and the Re complex as the catalyst. The solution (3 mL) produced 20 μ L (0.82 μ mol) of the reduced product CO after 4 h-irradiation, and the absorption spectra measurement revealed that Ir(ppy)₂(ppyCH₂OH) is relatively stable compared with the Ru sensitizer.