

ミセルに可溶化したクロロフィルの光アンテナ機能 を利用した水の光分解

杉山 渚・豊田昌宏・天尾 豊

大分大学工学部

870-1192 大分市旦野原700

Water Photolysis Using Light-Harvesting Function of Chlorophyll Solubilized in Micellar Media

Nagisa SUGIYAMA, Masahiro TOYODA and Yutaka AMAO

Oita University

700 Dannoharu, Oita 870-1192

Photoinduced hydrogen production with the system consisting of Mg chlorophyll-*a* (MgChl-*a*) from *spirulina* as a visible light photosensitizer, NADH, methylviologen (MV²⁺) and colloidal platinum in trimethyl alkyl bromide (CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻; n=8, 12 and 14) micellar media was investigated. Consequently, the effective MV²⁺ photoreduction and hydrogen production systems were accomplished using MgChl-*a* in CH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺·Br⁻ micellar media.

Key words: surfactant micellar; photosynthesis; platinum colloid; Mg chlorophyll-*a*; hydrogen production

1. 緒言

太陽光のエネルギー利用が注目されている。太陽光を有効に利用するためには化学エネルギーに変換し貯蔵する必要がある。水の電気分解のように太陽光を利用し、水を光分解し、酸素と水素とを獲得することができれば、太陽光エネルギーの利用法の一つとして有望なものになる。これまでに水の光分解反応に関する研究が進められてきている[1-7]。特に太陽光のエネルギー分布の大きい可視光を利用した水の光分解反応は注目されている。有機色素の光増感作用を利用した水の光分解反応は、図1に示すように2つの電子伝達体 (C1およびC2)、光増感剤 (P) および酸素発生用、水素発生用触媒からなるものである。しかしながら、図1に示すような有効的な水の光分解反応は達成されていない。そこで、水素発生系と酸素発生系とを分け、それぞれの系についての研究がなされている。水素発生系については、様々な有機色素を光増感剤として用いた反応系に関する研究が進んでいる。有機色素の中でも水溶性の亜鉛ポルフィリンは高い光増

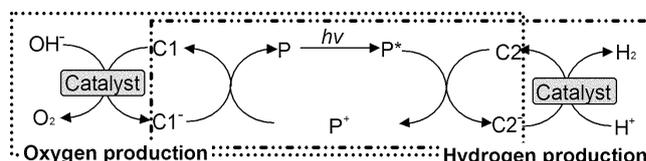


図1. 可視光を利用した水の光分解反応
C1, C2: 電子伝達体, P: 光増感剤

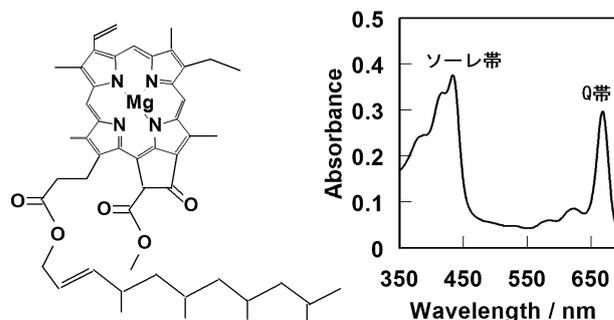


図2. MgChl-aの化学構造 (左) とメタノール溶液の紫外・可視吸収スペクトル (右)

感活性を有しており、可視光を利用した水素生産反応に広く用いられている。

一方クロロフィル (MgChl-*a*) は緑色植物に含まれ、光合成において光捕集および光誘起電子移動反応に関与している。MgChl-*a*は図 2に示すような化学構造であり、その紫外可視吸収スペクトルは波長420 (ソーレ帯) および660 nm (Q帯) 付近に極大吸収波長を有するものである[8]。つまりMgChl-*a*を太陽光に含まれる可視光増感剤として用い、白金微粒子などの触媒と組み合わせることで水の光分解系が構築できる。

本研究では、光合成反応を応用した水の燃料化材料の創成を目的とし、図1に示す水の分解反応を達成するための材料構築を目指すものである。具体的には界面活性剤を利用してMgChl-*a*を中心にもつミセルを形成させ、その表面に水素発生用触媒である白金微粒子や酸素発生用触媒である酸化ルテニウム微粒子を担持した水の燃料化材料を調製する。本論文では、主に水素発生反応に焦点をあてて、メチレン鎖長の異なる陽イオン型界面活性剤、臭化アルキルアンモニウム(CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ n=8, 12, および14; 化学構造を図3に示す)で形成されるミセルの疎水部にMgChl-*a*を導入し、電子供与体としてNADH、電子伝達体としてメチルビオローゲン (MV²⁺) および白金微粒子を加えた光水素発生反応について検討した。

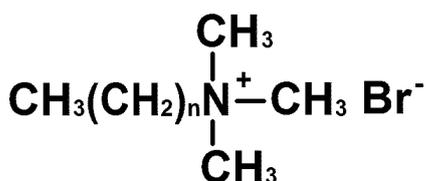


図3 陽イオン型界面活性剤臭化アルキルアンモニウムの化学構造. n=8, 12, 14

2. 実験操作

2. 1 試薬

臭化アルキルアンモニウム CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ (臭化デシルトリメチルアンモニウムn=8, 臭化テトラデシルトリメチルアンモニウムn=12, 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムn=14, NADHおよび二塩化メチルビオローゲン (MV²⁺) は東京化成から、ホウレン草由来のMgChl-*a* はジュンテックから購入し、そのまま用いた。クエン酸三ナトリウム二水和物、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物は関東化学から購入しそのまま用いた。

2. 2 白金微粒子の調製

白金微粒子はヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物をクエン酸三ナトリウム二水和物によって還元することで以下のように調製した。丸底三口フラスコ内に480 mlの蒸留水を加え、マントルヒーターを用いて1時間沸騰させた。ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物0.030 g (0.058 mmol) を蒸留水に溶解し、30 mlの塩化白金酸水溶液(0.38 g-Pt/L)を調製し、フラスコ内に加え再び30分間沸騰させた。クエン酸三ナトリウム二水和物0.60 gを蒸留水に溶解し、60 mlのクエン酸ナトリウム水溶液(1 wt%)を調製し、フラスコ内に添加し、4時間還流した。使用した全ての器具は、使用する前に硝酸を用いて洗浄した。調製した白金微粒子の濃度は分光光度計を用い、400 nmにおける吸光度とモル吸光係数($\epsilon=2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)から求めた[5,6]。また白金微粒子の活性量はジチオン酸ナトリウムで還元したMV²⁺のリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に1.0 mlの白金微粒子を添加し水素発生量を測定した。白金微粒子1 unit は1分間に1 μmol の水素を発生するものと定義した。

2. 3 MgChl-*a*を含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ミセル溶液の調製

MgChl-*a*を含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ミセル溶液は以下のように調製した。MgChl-*a* (0.4 mg, 0.44 μmol) を200 mM CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻を含む50 mMリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) 10 mlに可溶化し、MgChl-*a* を含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ミセル溶液とした。

2. 4 MV²⁺の光還元反応

NADH (2.0 mM)、MV²⁺ (0.4 mM)及び上記で調製したMgChl-*a* (9 μM) を含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ミセル溶液を50 mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に溶解した。溶液を十分に凍結脱気した後、200 Wタングステンランプを用いて光照射することで反応を開始した。還元型MV²⁺ (MV⁺) の生成量は波長605 nm における吸光度とモル吸光係数 ($\epsilon=1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) を用いて求めた[9]。

2. 5 光水素生産反応

上記2. 4で述べた反応溶液に白金微粒子 (4.9 units) を加え、十分に凍結脱気した後、気相をアルゴン置換した。200 Wタングステンランプを用いて光照射することで反応を開始し、30分毎に気相を100 μl 採取し、発生した水素をガスクロマトグラフにより定量した。ガスクロマトグラフの測定条件は以下のとおりである。

充填剤：活性炭、カラム：ステンレスカラム、検出器：TCD、キャリアーガス：窒素、キャリアーガスの流量：24 ml/min、カラム温度：80°C、検出器温度：80°C

3. 結果および考察

3.1 MV^{2+} の光還元反応

図4にはNADH (2.0 mM)、 MV^{2+} (0.4 mM)及び上記で調製したMgChl-*a* (9 μ M)を含む $CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ ミセルを溶解した50 mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に200 Wタングステンランプを用いて照射した場合の MV^{2+} 光還元反応の経時変化を示している。MgChl-*a*を $CH_3(CH_2)_8N(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ のミセル中に導入した場合以外では、いずれの場合も MV^{2+} 光還元反応が進行していることがわかる。また MV^{2+} 光還元反応速度は、MgChl-*a*の可溶化に用いた界面活性剤のメチレン鎖長 (n) に依存していることが分かった。特にメチレン鎖長が一番長いn=14の $CH_3(CH_2)_{14}N(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ を用いた場合では、照射60分後の MV^{2+} の生成量および MV^{2+} 還元率が最も高く、また反応初速度も大きくなることが分かった (□)。一方、メチレン鎖長がもっとも短い $CH_3(CH_2)_8N(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ を用いた場合では、 MV^{2+} の光還元反応が進行しなかった (○)。この原因として、メチレ

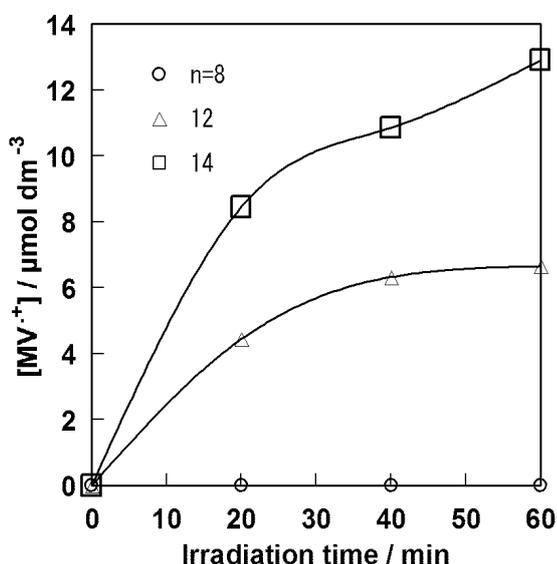


図4 NADH (2.0 mM)、 MV^{2+} (0.4 mM)及びMgChl-*a* (9 μ M)を含む $CH_3(CH_2)_nN^+(CH_3)_3 \cdot Br^-$ ミセルを溶解した50 mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に200 Wタングステンランプを用いて照射した場合の MV^{2+} 光還元反応の経時変化

ン鎖長の短い界面活性剤では、形成されるミセルサイズと疎水部が小さいため、ミセル中に取り込まれたMgChl-*a*分子同士の相互作用が強く、光増感活性が低下したことが考えられる。

3.2 光水素生産反応

上記3.1で述べたようにMgChl-*a*を含む $CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ ミセルの光増感作用を利用することによって MV^{2+} の光還元反応が進行することが分かった。そこで、上記の系に水素発生用触媒である白金微粒子を加え、可視光照射による水素生産反応を試みた。図5にはNADH (2.0 mM)、 MV^{2+} (0.4 mM)、白金微粒子 (4.9 units)上記で調製したMgChl-*a* (9 μ M)を含む $CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ ミセルを溶解した50 mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に200 Wタングステンランプを用いて照射した場合の水素発生量の経時変化を示している。 MV^{2+} 光還元反応と同様、MgChl-*a*を $CH_3(CH_2)_8N(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ のミセル中に導入した場合以外では、いずれの場合も水素生産反応が進行していることがわかる。また MV^{2+} 光還元反応と同様水素生産反応速度は、MgChl-*a*の可溶化に用いた界面活性剤のメチレン鎖長 (n) に依存していることが分かった。特にメチレン鎖長

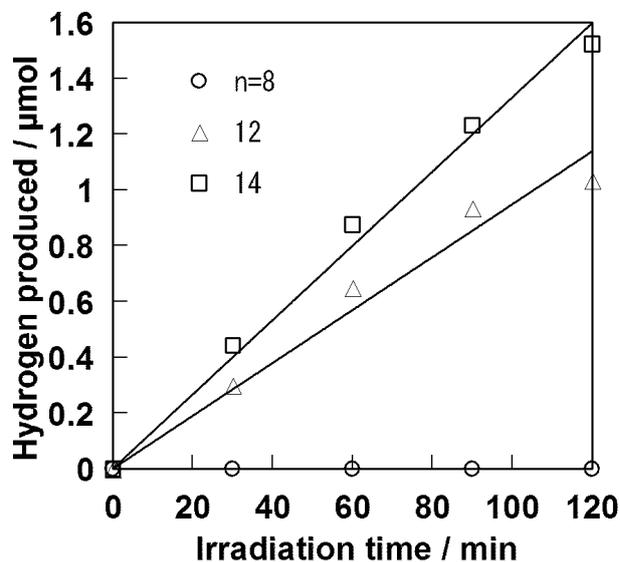


図5 NADH (2.0 mM)、 MV^{2+} (0.4 mM)、MgChl-*a* (9 μ M)を含む $CH_3(CH_2)_nN^+(CH_3)_3 \cdot Br^-$ ミセル及び白金微粒子 (4.9 units)を溶解した50 mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に200 Wタングステンランプを用いて照射した場合の水素生産反応の経時変化

が一番長い $n=14$ の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ を用いた場合には、光照射120分後の水素生産量が最も高く、また反応初速度も大きくなることが分かった。一方、メチレン鎖長がもっとも短い $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ を用いた場合には、 MV^{2+} の光還元反応と同様水素生産反応が進行しなかった。また、 MV^{2+} の光還元反応の初速度が速いほど水素生産速度も速くなることが分かった。

4. 結論

本研究では、界面活性剤を利用して $\text{MgChl-}a$ を中心にもつミセルを形成させ、その表面に水素発生用触媒である白金微粒子や酸素発生用触媒である酸化ルテニウム微粒子を担持した水の燃料化材料を調製することを最終目標として、主に水素発生反応に焦点をあてて、メチレン鎖長の異なる陽イオン型界面活性剤、臭化アルキルアンモニウム $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^- \quad n=8, 12, \text{および} 14)$ で形成されるミセルの疎水部に $\text{MgChl-}a$ を導入し、電子供与体として NADH 、電子伝達体として MV^{2+} および白金微粒子を加えた光水素発生反応について検討した。その結果、 $\text{MgChl-}a$ の光増感作用を利用した MV^{2+} の光還元反応及び水素生産反応は、用いた界面活性剤 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ のアルキル鎖長 (n) に依存することが分かった。さらに、最もアルキル鎖長が長い $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ を用いることによって MV^{2+} の光還元反応及び水素生産反応の収率が向上することが分かった。

謝辞

本研究成果の一部は、財団法人 材料科学振興財団および財団法人 向科学技術振興財団の研究助成金により遂行したものである。

参考文献

1. J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Struct. Bonding*, 49(1982) 37.
2. J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* 44 (1982) 83.
3. I. Okura, S. Aono, A. Yamada, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1593.
4. I. Okura, *Coord. Chem. Rev.* 68(1985) 53.
5. J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7214.

6. P.A. Brugger, P. Cuendet, M Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2923.
7. I. Okura, *Biochimie*, 68 (1986) 189.
8. H. Scheer (1991) *Chlorophylls* CRC Press, London.
9. T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2617.