

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05675

研究課題名(和文) 典型元素ポルフィリン錯体を光触媒とする水の過酸化水素への二電子酸化反応系の構築

研究課題名(英文) Construction of two-electron oxidation system to form hydrogen peroxide from water by using typical element porphyrin complexes as a photocatalyst

研究代表者

白上 努 (Shiragami, Tsutomu)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：60235744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：人工光合成研究において、「いかにして可視光によって水分子を電子源として組み込んだ物質変換系を構築するのか」という課題に対して、元素戦略の観点から汎用性の高いリン原子に着目し、リンポルフィリン錯体を光触媒として利用することで、水分子を酸化して高エネルギー物質である過酸化水素の生産が可能であることを明らかにした。また、Ge, P, Snを中心とするポルフィリン錯体の様々な光化学挙動を明らかにすることで、「典型元素ポルフィリン錯体」の新たな有用性も見いだすことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

可視光のような低エネルギー光にて、水分子を過酸化水素のような有用物質へ変換することができる技術は、再生エネルギー利活用の観点から重要である。本研究では、元素戦略の観点からゲルマニウムの代わりに汎用性の高いリンを導入したポルフィリン錯体においても、水の二電子酸化反応が進行することを明らかにした。また、典型元素を利用して可視光にて水分子を活性化する方法を提案できた点は学術的に意義深いと考えられる。加えて、本研究の成果は、グリーントランスフォーメーション(GX)への社会的貢献が可能である。

研究成果の概要(英文)：It was investigated that the construction of two-electron oxidation system from viewpoints of artificial photosynthesis study. We could find that two-electron oxidation of water to hydrogen peroxide catalyzed by phosphorus porphyrin complex using photovoltaic cell system. It is significant from viewpoint of "elemental strategy" to be able to utilize phosphorus as a photocatalyst, which is a versatile typical element. Moreover, we could also find the usability of typical element porphyrin complexes such as Ge, P, and Sn by elucidating the photochemical behaviors of them.

研究分野：錯体光化学

キーワード：人工光合成 典型元素ポルフィリン錯体 水の酸化反応 過酸化水素

1. 研究開始当初の背景

人工光合成の最大の課題は、非常に安定な水分子を可視光エネルギーによって、いかに活性化し、物質変換のための電子源として組み込み可能な光反応系を開発できるかにある。一般的な水分子の酸化反応を表1に示す。人工光合成の研究では、金属錯体のような分子錯体による水分子の四電子酸化に伴う酸素発生の研究が多数報告されている。しかし、これらの研究は電気化学的手法によるものであり、光化学プロセスによるものではない。実際に、光化学プロセスを利用した水分子の多電子酸化反応の報告例は極めて少ない現状にある。この理由としては、「光子束密度による制限」が指摘されている(図1)。光の吸収断面積としてポルフィリン環を前提として自然光の光子束密度を考慮して計算すると、最初の光子が吸収された後、同じ分子が次の光子を吸収するまでに要する時間は約0.6秒と見積もられる。例えば、水分子の四電子酸化を光化学プロセスで行うには、4光子の光吸収プロセスが必要であり、対象とする触媒分子は約2.4秒の間、活性化状態を維持する必要がある。したがって、光子束密度による制限というのは、「秒単位の反応活性化状態を維持するのは通常では容易でないことから、光化学プロセスによる多電子変換系の構築は困難である」という指摘である。それゆえ、特に分子触媒を用いた「光による多電子変換系」を構築するには、「いかにして光子束密度による制限を克服するのか」という観点が、人工光合成研究にとって重要な学問的な問いになる。

表1. 水の酸化反応

酸化過程	反応	酸化電位 V vs. SCE
一電子	$\text{OH}^- \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + e^-$	1.66
二電子	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	1.53
四電子	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	0.99

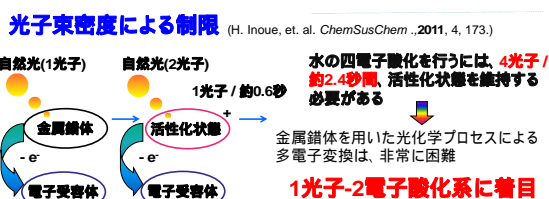


図1. 光子束密度による制限

申請者は、酸化チタン(TiO₂)表面への吸着基として側鎖にカルボキシル基を有するゲルマニウムポルフィリン錯体(Getpp)電と TiO₂ 電極との複合電極を陰極、白金電極を陽極および電解水溶液から構成される光電気化学セル(図2)において、陰極側へ可視光照射すると、水から過酸化水素への二電子酸化反応が進行することを報告している。反応機構を詳細に検討した結果、本反応は1光子の吸収によって、水分子を一度に二電子酸化できることを明らかにしている。したがって、先述した「光子束密度の制限」を受けない酸化反応系として、人工光合成分野では注目されている。

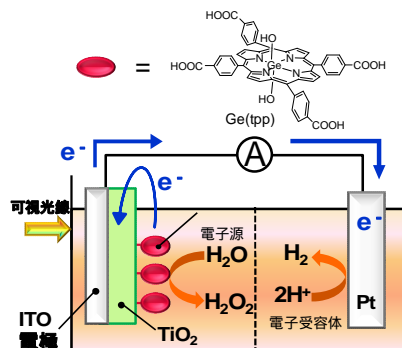


図2. 水を電子源とする光合成セル

一方、人工光合成系では、ルテニウム(Ru)やコバルト(Co)のような貴金属錯体が頻りに用いられている。本研究のもう一つの狙いとしては、用いる錯体の「元素戦略」も考慮して、14・15 族の典型元素に着目している。これまで申請者が研究を行ってきた、アンチモン(Sb)やゲルマニウム(Ge)を中心元素とするポルフィリン錯体の光機能性に関する研究は乏しく、典型元素ポルフィリン錯体の光化学挙動を明らかにすることは、錯体化学および触媒化学の分野でも新たな発見が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、水分子を電子源とした過酸化水素への光二電子酸化反応の光触媒として、「元素戦略」の観点から、典型元素の中でも Ge (クラーク数: 6.5×10^{-4}) よりもクラーク数が大きくかつ汎用性の高いリン(P)原子 (クラーク数: 0.08) に着目し、リンポルフィリン錯体(Ptpp)を用いた水の酸化反応系を構築することを目的とした。さらに、ポルフィリン配位子以外の配位子として、ポルフィリン環よりも長波長側(650 nm ~ 700 nm)に吸収帯を有する N-混乱ポルフィリン

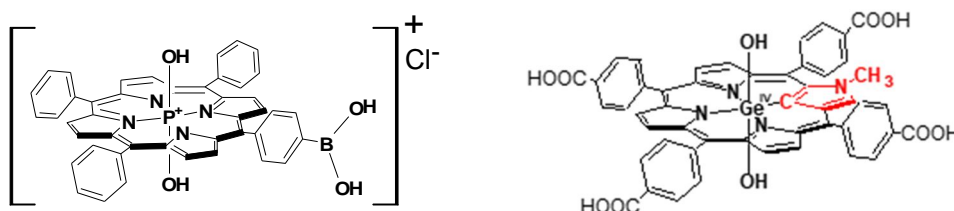


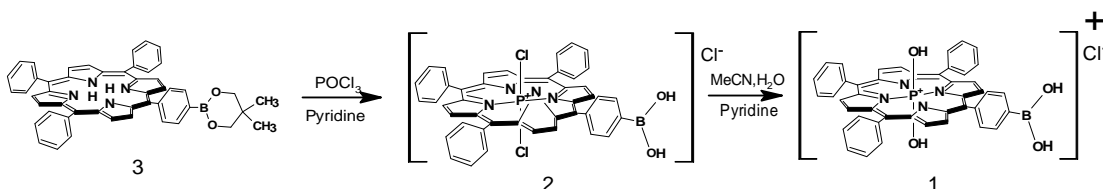
図3. Ptpp および GeNcp の分子構造

配位子を用いた Ge 錯体(GeNcp)による水の酸化反応を試み、光反応の駆動波長の広領域化を目指すことも目的とした。また、光酸化反応に伴う触媒の分解の保護を目的として、粘土および半導体ナノシート上での光反応に関する基礎的な知見を得ることも本研究の目的とした(図3)。(クラーク数とは、地球上の地表付近に存在する元素割合の値のことをいう。)

3. 研究の方法

() リンポルフィリン錯体による水の過酸化水素への光二電子酸化反応

Ptpp は Scheme 1 に従って合成した。リンゼー法を用いて、ボロン酸エステル基を1つ導入したフリベスポルフィリン **3** を合成した。中心金属としてリンを導入するために、**3** と POCl_3 をピリジン中で還流することで **2** を得た。このとき、ボロン酸エステルの加水分解も同時に進行した。次に、軸配位子を水酸基へ置換するために **2** を含むアセトニトリル水溶液を還流することで目的とする生成物である Ptpp を得た。Ptpp の精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行った。Ptpp の同定は、Vis 吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ および ESI-MS を用いて行った。



Scheme 1. 合成方法

複合電極は、 TiO_2 がコーティングされた FTO 透明電極 (TiO_2 の露出面積: 0.8 cm^2) と Ptpp を含むメタノール含有トルエン溶液に 24 時間浸漬することで調製した(図4)。光電池は、複合電極を負極、白金電極を正極とする二槽型とし、電解溶液は支持電解質($\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$: 0.1 M)を含む水溶液を用いた。また、正極側の水溶液は pH=3 に調整した。短絡光電流の測定は、負極側へ LED ランプ (> 400 nm) を用いて照射しながら行った。負極側の水溶液内の H_2O_2 の定量は、チタンポルフィリン色素を用いた吸光光度法にて行った。

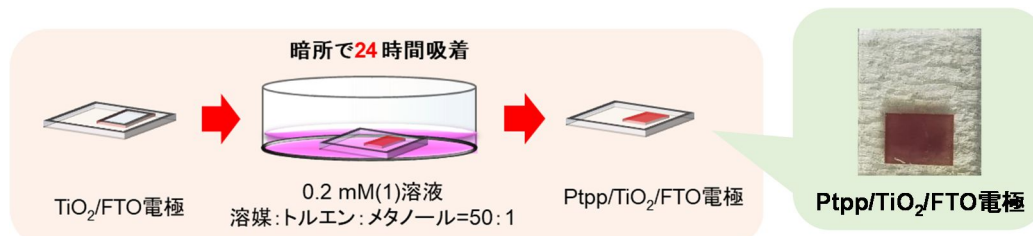
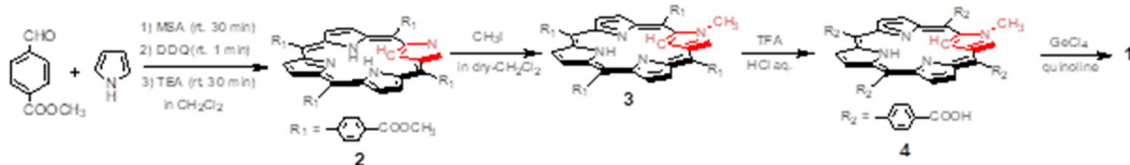


図4 . Ptpp/TiO₂/FTO 電極の作製方法

() ゲルマニウム-N-混乱ポルフィリン錯体による水の過酸化水素への光二電子酸化反応

GeNcp(**1**)の合成経路を Scheme 2 に示す。ピロール、テレフタルアルデヒドメチル、メタンシルホニル酸(MSA)を含む塩化メチレン溶液を室温にて攪拌した後、2,3-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)、トリエチルアミン(TEA)を順次加えて反応させることで **2** を得た。次に、**2** とヨウ化メチルを含む脱水塩化メチレン溶液を 24 時間、室温にて攪拌することで **3** を得た。エステル基を加水分解するために、**3** をトリフルオロ酢酸(TFA)と濃塩酸を含む水溶液中で 24 時間還流して **4** を得た。Ge 原子を導入するために、**4** と四塩化ゲルマニウム(GeCl_4)を含むキノリン溶液を 180 °C で 4 時間還流することで **1** を得た。**1** の精製はアルミナカラムを用いた。各化合物の同定は、UV-Vis 吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ および ESI-MS にて行った。



Scheme 2. 合成方法

複合電極は、 TiO_2 がコーティングされた FTO 透明電極 (TiO_2 の露出面積: 0.8 cm^2) と **1** を含むメタノール含有トルエン溶液に 24 時間浸漬することで調製した。光電池は、複合電極を負極、白金電極を正極とし、電解溶液は支持電解質($\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$: 0.1 M)を含む水溶液を用いた。短絡光電流の測定は、負極側へ LED ランプ (> 400 nm) を用いて照射しながら行った。水溶液内の H_2O_2 の定量は、Ti - ポルフィリン色素を用いた吸光光度法にて行った。

() 粘土ナノシート上でのカチオン性ゲルマニウムポルフィリン錯体の光化学挙動

光反応は、分光セル内に Getmpy (1) (図 5) と粘土 (スメクトン SA:SSA) 複合体 (1/SSA 複合体 (1: 4.0×10⁻⁶ M; CEC20%)) を含む L-アスコルビン(AA)水溶液 (4.0×10⁻² M) を用意し、Ar 置換後、LED ランプを用いて水溶液を攪拌しながら可視光 (> 400 nm) を照射することで行った。電気化学分光法による 1 の還元種の吸収スペクトルの測定は、1 (1.0×10⁻³ M) を含む支持電解質 (Et₄N⁺BF₄⁻; 0.1 M) 水溶液を電気化学セル (作用極と対極は白金電極、参照電極は Ag/AgCl 電極) に入れ、1 の一電子還元電位である -0.67 V にて定電位還元することで行った。

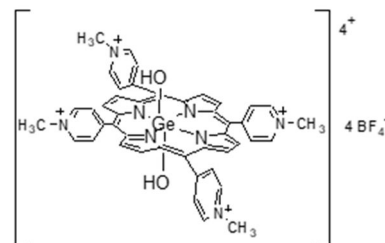


図 5 . Getmpy の分子構造

4 . 研究成果

() リンポルフィリン錯体による水の過酸化水素への光二電子酸化反応

短絡電流を測定した結果、1 時間の光照射によって、平均で 3.2 μA の電流が得られた。また、光電流に対する作用スペクトルは、Ptp (1) の吸収スペクトルと類似することがわかった (図 6)。このことは、発生した光電流が 1 の増感反応によって進行していることを強く示している。次に、1 時間光照射後の負極側の電解水溶液から H₂O₂ (52.9 nmol) の生成が確認された。このことは、1 においても水の二電子酸化反応が進行することを示している。図 7 に H₂O₂ の生成量に対する経時変化の様子を示す。光照射時間とともに、H₂O₂ が直線的に生成することがわかった。また、TiO₂ への 1 の吸着量から算出した H₂O₂ の生成に対するターンオーバー (TON) 数が 2.5 となったことから、本反応が触媒的に進行していると考えられる。以前検討した Getpp の場合、その TON も 2.5 であったことから、1 においても同程度の触媒活性を持つことがわかった。さらに、光照射 1 時間後の H₂O₂ の生成に対するファラデー効率 (FE) は、ほぼ 100% となったことから、本酸化反応においては H₂O₂ のみが選択的に生成することもわかった。CV 測定の結果、1 の酸化電位は、+0.84 V vs. SCE であり、TiO₂ の伝導帯電位 (-0.88 V vs. SCE) を考慮すると、1 の励起一重項状態から、TiO₂ の伝導帯電位への光電子移動に伴う自由エネルギー変化 (ΔG) は、-0.3 eV となり、TiO₂ への光電子移動は発エルゴニックに進行することがわかった。さらに DFT 計算の結果から、中間体には、リンオキソ (P=O) 錯体が関与していることも示唆された (図 8)。

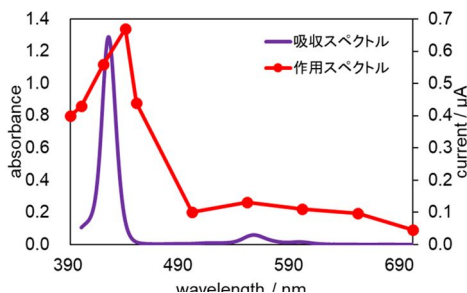


図 6 . 作用スペクトル

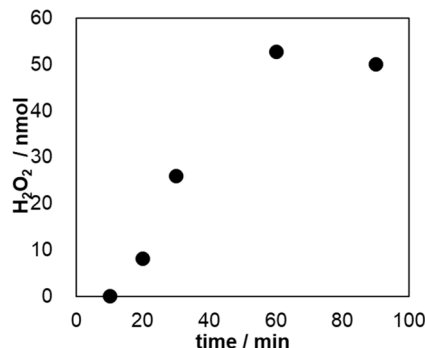


図 7 H₂O₂ 生成に対する経時変化

() ゲルマニウム-N-混乱ポルフィリン錯体による水の過酸化水素への光二電子酸化反応

図 9 は Ge(Ncp) (1) と Getpp の吸収スペクトルを比較した結果を示す。Getpp と比較すると 1 の Soret 帯は、約 30 nm レッドシフトした。またピーク形状もより幅広くなった。Q 帯に着目すると、Getpp では 2 つのピークが観測されるのに対して、1 では 3 つのピーク (559 nm, 710nm, 766 nm) が観測され、基本的に Ncp の吸収スペクトルの特徴を示した。以上のことから、Getpp では観測されない 650 nm から 800 nm にかけての吸収帯が得られたことから、N 混乱化することで、より長波長側に吸収帯を持つ Ge 錯体が得られることがわかった。次に、光電池において (電解水溶液の pH=6) 1 へ光照射すると短絡光電流 (短絡電流密度; J = 0.46 μA/cm²) が観測された。さらに光照射 30 分後の電解液には、H₂O₂ (2.8 nmol) の生成が確認された。また、この時の H₂O₂ の生成に対するファラデー効率を算出すると 68% となった。このことは、Ge の配位子が Ncp 環であっても、水の光酸化反応が進行することを示している (表 2)。

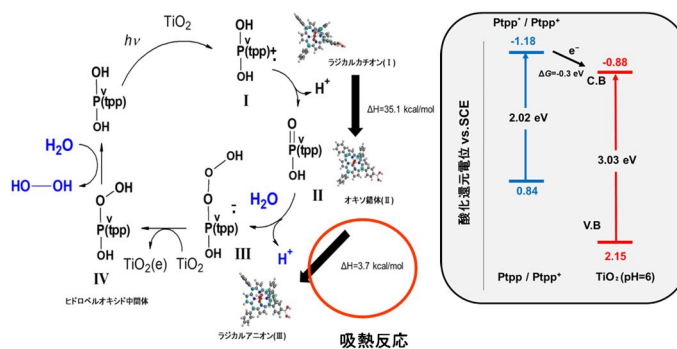


図 8 . 推定反応機構

表 2 . 短絡電流、 H_2O_2 生成量およびファラデー効率

pH	$J / \mu\text{Acm}^{-2}$	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{nmol}$	FE / %
1.0	0.48	1.16	29
3.0	0.59	4.25	84
6.0	0.46	2.84	68

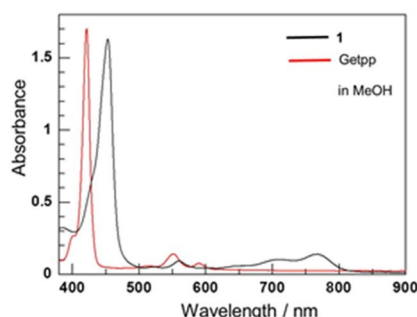


図 9 . 吸収スペクトル

() 粘土ナノシート上でのカチオン性ゲルマニウムポルフィリン錯体の光化学挙動

本研究では、SSA 上に吸着した Getmpy (1) と AA との脱酸素下における光還元反応を検討した

AA 存在下、1/SSA 複合体への光照射による 1 の吸収スペクトルの経時変化を図 10 に示す。

1 の Soret 帯および Q 帯の減少とともに等吸収点を有しつつ 500 nm 付近に新たな吸収帯が確認できた。SSA が存在しない 1 と AA のみの光反応では、1 の吸収スペクトルの変化は全く見られなかった。また反応終了後、反応系を空気下にするると、500 nm 付近の吸収は速やかに消失し、Soret 帯の吸光度が回復した。このような吸収の変化は、1 の還元種が生成した時によく観測されるので、電気化学分光法を用いて、1 の一電子還元体の吸収スペクトルを測定した。図 11 に 1 の定電位還元によって得られた差吸収スペクトルを示す。電圧印加後、時間の経過とともに 500 nm に極大吸収波長を持つ吸収帯が現れ、同時に 550 nm の 1 の Q 吸収帯が減少した。このことから、500 nm の吸収帯は、1 が一電子還元されたラジカルアニオンと同一である。電気化学分光で得られた 1 の吸収帯の形状が光反応で得られたものとよく一致していることから、AA からの光電子移動反応によって SSA 上に 1 のラジカルアニオンが生成していることが明確になった。次に AA およびメチルピオローゲン(MV)共存下で 1/SSA 水溶液に光照射した結果、ラジカルアニオンの吸収帯のみで、MV の一電子還元体の吸収帯は全く観測されなかった。これは、ラジカルアニオンから MV への電子移動は進行しないことを示している。この電子移動は発エルゴニックであり、溶液中では十分に進行する反応である。したがって、SSA 上に吸着した 1 のラジカルアニオンは非常に安定化し、長寿命化していると考えられる。また、半導体性能を有するチタン酸塩およびニオブ酸塩のナノシートの作製に成功している。さらに、ニオブ酸と界面活性機能を持つ有機アゾ化合物との有機-無機ハイブリッド材料が光応答性を示し、シート層間でのスライド運動あるいはナノスクロール化等、光によって形態制御ができる材料の開発にも成功している。

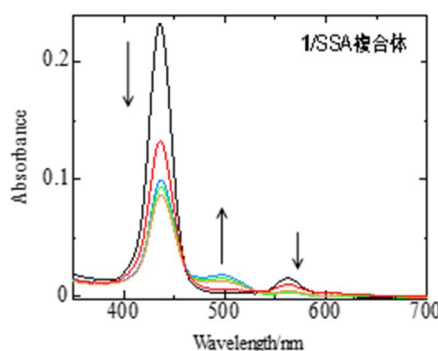


図 10 . 光照射による吸収スペクトルの変化

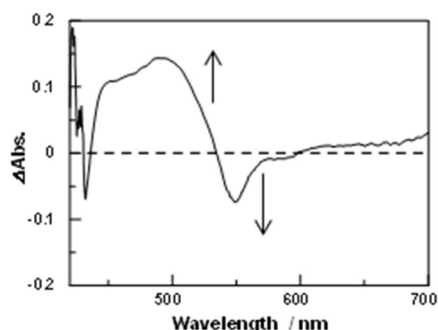


図 11 . 定電位還元による差吸収スペクトルの変化

() 結論

・Ge 以外の典型元素であるリンポルフィリン錯体において、水の過酸化水素への光二電子酸化反応が進行することを見だし、過酸化水素の生成反応に対するファラデー効率を 90% にすることに成功した。

・新規ゲルマニウム-*N*-混乱ポルフィリン錯体の合成に成功し、本錯体においても水の過酸化水素への光酸化反応が誘起されることを見出した。

・Ge, P および Sn を中心とするカチオン性典型元素ポルフィリン錯体が粘土ナノシート表面上にて光電子移動反応が進行することを見だし、粘土ナノシート上では、ポルフィリン還元種が安定化され電荷分離効率を向上させることに成功した。

以上のことより、典型元素ポルフィリン錯体において、人工光合成のモデルとなる可視光駆動型の水の光酸化触媒として機能するだけでなく、光電子移動および一重項酸素生成等、広範囲な光機能性に関する知見を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Arii, Y. Iwanami, D. Nakane, H. Masuda, J. Matsumoto, T. Shiragami, K. Mochida, T. Kawashima	4. 巻 40
2. 論文標題 Synthesis of germacyclic compound by cyclization and annulation reaction utilizing in situ generated germyl cations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1363-1370
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.1c00141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Z. Hassan, Y. Nabetani A Matsumoto, T. Shiragami, Z. Tong, H. Tachibana, H. Inoue	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of a photo-responsive single-walled nanoscroll and its photo-reactivity in a nano-layered microenvironment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 21738-21745
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9cp0835c, 2019/10/9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹田ひかり、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 新規ゲルマニウム-N-混乱ポルフィリン錯体の酸化還元特性
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大場朋大、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 粘土ナノシートに吸着したカチオン性スズポルフィリン錯体の光化学挙動
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹田ひかり、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 ゲルマニウム-N-混乱ポルフィリン錯体を増感剤とする一重項酸素生成反応
3. 学会等名 2022光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬ノロジュシア、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 リンポルフィリン・酸化チタン電極を用いた水の過酸化水素への光酸化反応
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀬ノロジュシア、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 ゲルマニウム-N-混乱ポルフィリン・酸化チタン電極を用いた水の過酸化水素への光酸化反応
3. 学会等名 2021光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 具志堅 允、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 粘土ナノシート上に吸着したカチオン性ゲルマニウムポルフィリン錯体の光還元反応
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今村奎吾、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 Sb-ポルフィリン・酸化チタン複合電極による色素増感光電変換
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三樹貴博、鍋谷 悠、白上 努
2. 発表標題 Ge-ポルフィリン・WO3複合電極を触媒とする水の過酸化水素への光酸化反応
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------