

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18691

研究課題名（和文）金属ポルフィリン錯体への酸素分子の配位結合制御と酸素吸脱着デバイスへの展開

研究課題名（英文）Investigation of oxygen binding behaviors of metal porphyrin complexes for application of oxygen adsorption and desorption devices

研究代表者

津島 将司 (Tsushima, Shohji)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30323794

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：酸素は、様々なエネルギー変換デバイスにおける反応化学種である。酸素の空気中濃度は約21%であるが、これを高めることができれば、化学反応を促進することが可能となる。しかしながら、物質の濃縮は多くのエネルギーを消費するプロセスであり、エネルギー変換デバイスへの適用を前提とした研究はほとんど見当たらない。自然界では、血液中の酸素運搬など、低エネルギー消費での酸素分子の分離・濃縮と輸送が実現されている。そこで本研究では、溶液中の金属ポルフィリン錯体への酸素分子の配位結合に着目し、省エネルギープロセスとしての酸素吸脱着を金属元素と電子供与性配位子の組み合わせにより制御し、実証するための研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸素は、様々なエネルギー変換デバイスにおける反応化学種である。酸素の空気中濃度は約21%であるが、これを高めることができれば、化学反応を促進することが可能となる。本研究では、血液中の酸素運搬から着想し、低エネルギー消費での酸素分子の分離・濃縮と輸送の実現に向けて、溶液中の金属ポルフィリン錯体への酸素分子の配位結合に着目した研究を実施した。酸素または窒素供給下における吸光度計測にもとづいて、酸素吸脱着に適した金属ポルフィリン錯体の検討を行った。その上で、酸素吸脱着に伴う電気化学応答を基礎的に調べることで、デバイス応用に向けた基礎的な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Oxygen is a reactive species in various energy conversion devices. The oxygen concentration in the air is about 21%, and once it can be increased, chemical reactions can be promoted. However, the concentration of substances is a process that consumes a lot of energy, although in the natural world, separation/concentration and transport of oxygen molecules are realized with low energy consumption, such as oxygen transport in the blood. Therefore, in this study, we focus on oxygen binding behaviors of metal porphyrin complexes in solution and examine its electrochemical response associated with oxygen binding.

研究分野：熱工学

キーワード：分離濃縮 酸素富化 吸脱着制御 金属ポルフィリン錯体 物質輸送

### 1. 研究開始当初の背景

酸素は、燃焼機器、燃料電池に代表される様々なエネルギー変換デバイスにおける反応化学種である。通常、酸化反応は系のエンタルピーや自由エネルギーが減少する方向となることから、熱や仕事を外部に取り出しうる反応系を構築することができる。その際、酸素の空气中濃度は約21%であることから、反応器（燃焼器や燃料電池）には空気として供給される。酸素濃度を高めることができれば、化学反応を促進することができる。例えば、燃料電池においては、エネルギー損失を大幅に低減できることが実験的に明らかになっている。一般に、物質の濃縮は多くのエネルギーを要するプロセスと考えられ、エネルギー変換デバイスへの適用を前提とした研究はほとんど見当たらない。しかしながら、自然界では、血液中の酸素運搬など、低エネルギー消費での酸素分子の分離・濃縮と輸送が実現されている。加えて近年は、太陽光や風力などの再生可能エネルギーによる発電で得た電気エネルギーを、水素やアンモニアに変換して用いるための研究開発が進められている。このとき、水電解により生成した酸素を利活用する研究開発は見当たらない。従前は、工業的には純酸素としての利用が想定されており、そのために高エネルギー消費となる系（圧力スイング、空気液化、分子ふるい、酸素イオン伝導など）でしか、酸素の分離・濃縮といったプロセスが検討されていなかったことに起因している。

### 2. 研究の目的

酸素吸脱着を省エネルギーで実現している物質として生体材料であるヘモグロビンやミオグロビンがあげられる。Collman ら[1]は、ピケットフェンス構造（図1）を導入した鉄ポルフィリン錯体（図1）により、ミオグロビンモデルとしての機能を持つ低分子量化合物の合成に初めて成功した。その後、北岸ら[2]はシクロデキストリンにより鉄ポルフィリンを包摂することでミオグロビンモデルとして機能する合成化合物を得るなど、様々な研究が報告されている。これらの研究においては、複雑な構造と機能を有する人工血液のモデル材料として合成化合物がつくられている。本研究課題では、工学的有用性の観点から酸素吸脱着能に限定し、生体親和性などの制約をなくし、より単純化した酸素吸脱着系について検討を行う。溶液中の金属ポルフィリン錯体への酸素分子の配位結合に着目して、省エネルギープロセスとしての酸素吸脱着を金属元素と電子供与性配位子の組み合わせにより制御し、実証することを目的とする。

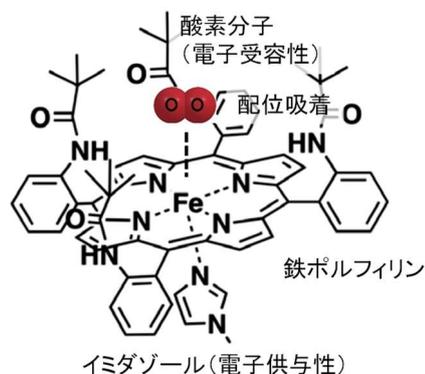


図1 ピケットフェンス構造の鉄ポルフィリン錯体の酸素吸脱着

### 3. 研究の方法

中心金属元素ならびに構造が異なる11種類の金属ポルフィリン錯体について、密閉容器内での気相（酸素または窒素）バブリング実験系を構築し、吸収分光計測にもとづいた酸素吸脱着能の評価を実施した。分光光度計に光路長10mmまたは1mmの光ファイバースローブを接続し、紫外域から可視域のスペクトルの測定を行った。酸素吸脱着実験においては、ガラス容器中に貯留した金属ポルフィリン溶液中に窒素ガス（N<sub>2</sub>）または酸素ガス（O<sub>2</sub>）を圧力調整器、流量調整器を通して、バブリング法により供給した。温度管理は温度調節器を用いた。熱電対をセンサーとし、ラバーヒーターより加熱した。計測は室温（約25°C）にて行った。配位子濃度の影響、温度依存性、可逆性、に着目した実験を実施し、酸素吸脱着デバイスへの適用に向けた金属ポルフィリン錯体の探索と選定を行った。その上で、金属ポルフィリン錯体を用いた酸素吸脱着デバイスの実証のために、金属ポルフィリン錯体を含有する電解液の電気化学的応答について検討を行った（図2）。

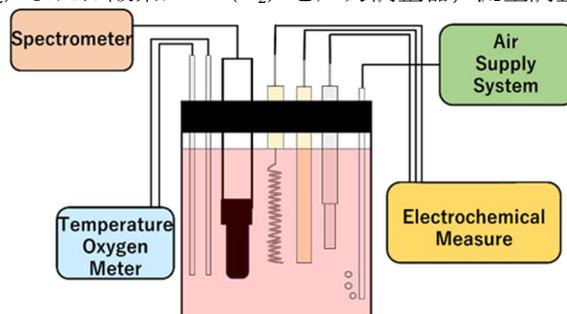


図2 酸素吸脱着・分光電気化学実験系

### 4. 研究成果

酸素吸脱着性能への中心金属とポルフィリン構造の影響を調べた。初期に窒素を30分供給し、酸素を30分、その後、窒素を30分供給した。供給中10分毎に吸光度を測定した。CoTPP溶液とZnTPP溶液の吸収スペクトルの変化を図3に示す。CoTPP溶液では、酸素供給時に411nm付近のピークが減少し、窒素供給時にはこのピークが増大している。時系列的に変化することが確

認でき、初期 (ini), 酸素供給時 (O<sub>2</sub>), 窒素供給時 (N<sub>2</sub>) のそれぞれにおける吸光度  $I$  を用いて、次式から酸素吸着変化率  $\gamma$  と脱離変化率  $\delta$  を算出した。

$$\gamma = \frac{I_{ini} - I_{O_2}}{I_{ini}}$$

$$\delta = \frac{I_{N_2} - I_{O_2}}{I_{ini}}$$

11 種類の金属ポルフィリンを用いて実験を行った。酸素吸着変化率, 脱離変化率の関係を図4に示す。結果より, CoOEP, CoTMPP, CoTPP, MnTPP, FeTPP, CuTPP において酸素吸脱着特性が確認された。

良好な酸素吸脱着特性が確認された CoOEP, CoTPP について, 配位子として用いた 1-メチルイミダゾール (以下 1-MIm) のモル比が酸素吸脱着特性に及ぼす影響を調べた。CoOEP, CoTPP に対する 1-MIm のモル比 ( $\phi$ ) について,  $\phi=0$  から 12000 の範囲で, CoOEP では 11 種類, CoTPP では 13 種類の溶液を調製し, 酸素の吸着と脱離の変化率を求めた (図5)。 $\phi=0$  から 4000 までは吸着変化率, 脱着変化率ともに増加し, 吸着変化率は 4000 以降一定値に達した。脱着変化率は  $\phi$  を 4000 よ

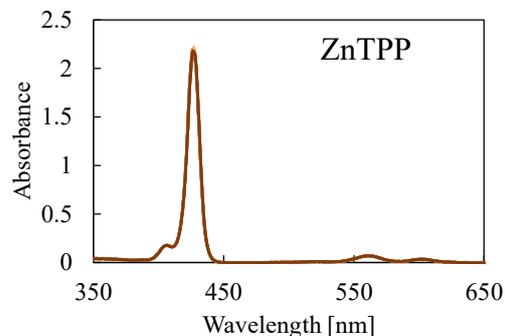
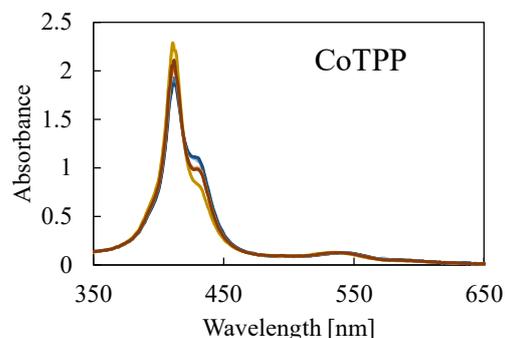


図3 CoTPP 溶液と ZnTPP 溶液の吸収スペクトル計測結果

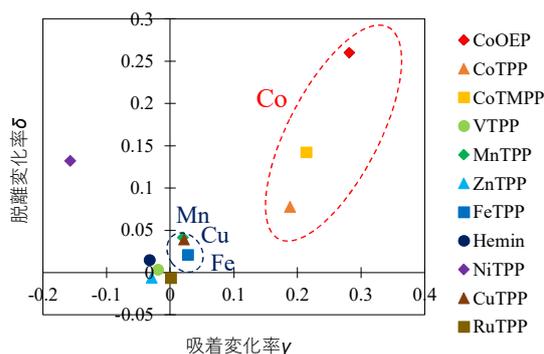


図4 金属ポルフィリン錯体の酸素吸着・脱離変化率

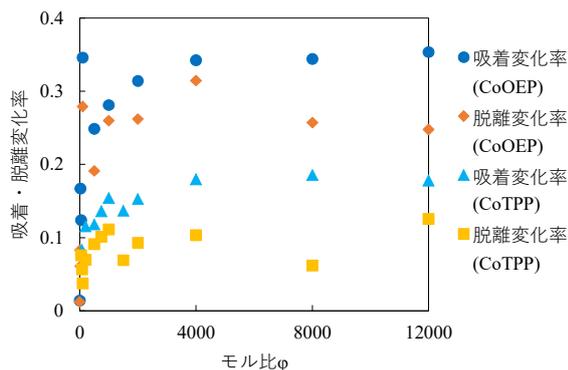
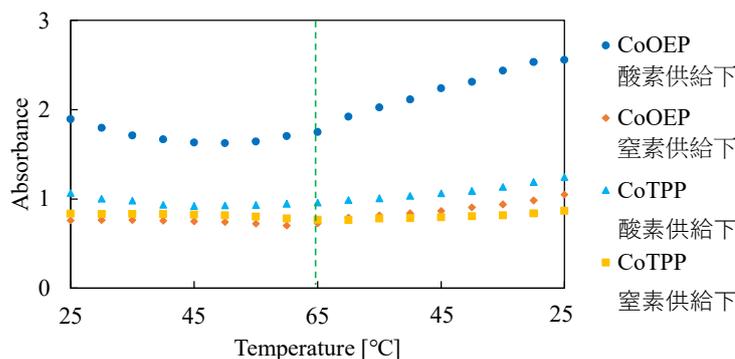


図5 CoOEP と CoTPP の酸素吸着・脱離変化率とモル比の関係

り増加すると減少する挙動がみられた。これより, 酸素吸脱着挙動については 1-MIm 濃度の最適値があることが示唆された。

さらに CoOEP, CoTPP 溶液の温度依存性を調べるために, 脱酸素化状態と酸素化状態の溶液を 25°C から 65°C に上昇させ, 次に 65°C から 25°C へ変化させ, 5°C 毎に吸光度を測定した。酸素吸着に感度を示す波長における吸光度の変化を図6に示す。温度上昇過程では酸素脱離の吸光度の変化が微小に確認され, 65°C に達した後, 温度を下降させると酸素吸着の変化が確認された。この変化量は CoOEP の方が大きく, 温度の影響を受けやすいことが示された。



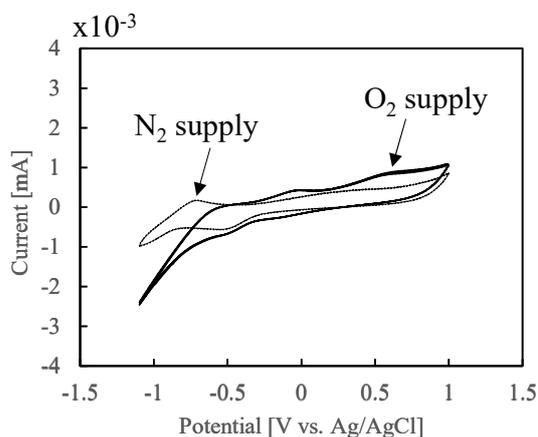


図7 CoTPP 溶液の CV 測定結果

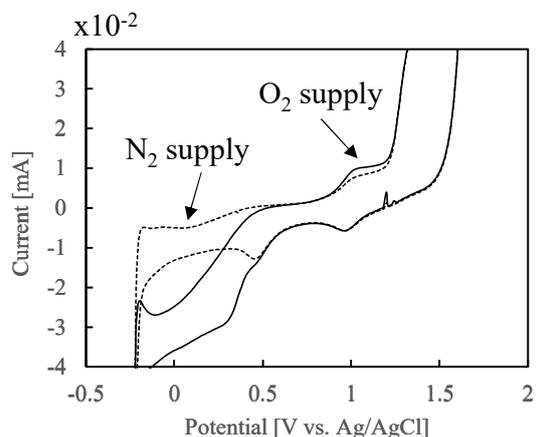


図8 CoTPPS 溶液の CV 測定結果

図7と図8に CoTPP 溶液および CoTPPS 溶液のサイクリックボルタモグラムを示す。CoTPP 溶液には有機溶媒，CoTPPS にはプロトン性溶媒を用いている。いずれにおいても，窒素供給時と酸素供給時において電気化学的な応答が変化していることが見て取れる。吸収スペクトルの変化とあわせて考えると，窒素供給時と酸素供給時のそれぞれにおいて酸素吸脱着が進行しており，ここで見られる電気化学的応答が溶媒中の Co(III), Co(II), Co(I)に加えて，CoTPP と CoTPPS に対する酸素吸脱着に起因するものと考えられ，酸素吸脱着デバイスへの応用が期待される。

<引用文献>

- ① Collman, J. P. et al., Reversible oxygen adduct formation in ferrous complexes derived from a picket fence porphyrin. Model for oxymyoglobin, *J. Am. Chem. Soc.*, 95(23), (1973), 7868.
- ② 北岸宏亮, 加納航治, 水中で二原子分子 (O<sub>2</sub>, CO, NO) を捕捉する完全合成化合物, *人工血液*, 17(4), (2009), 160.
- ③ Huang C, Study on the interaction of O<sub>2</sub> with CoTPP in DMSO solution by a thin-layer spectroelectrochemical method, *J. Electroanal. Chem.*, 272 (1989) 179.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	鈴木 崇弘  (Suzuki Takahiro)  (90711630)	大阪大学・大学院工学研究科・講師    (14401)	

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