

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05677

研究課題名(和文) イミダゾリル亜鉛ポルフィリンダイマーを用いた光化学的CO<sub>2</sub>還元反応の高効率化研究課題名(英文) Efficient photochemical CO<sub>2</sub> reduction using imidazolyl-porphyrinatozinc dimer

研究代表者

倉持 悠輔 (Kuramochi, Yusuke)

東京理科大学・理学部第二部化学科・講師

研究者番号：30457155

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：天然の光合成では、反応中心のスペシャルペアが光エネルギー変換に重要な役割を果たしている。一方、メソ位にイミダゾリル基を有する亜鉛ポルフィリンは、イミダゾリルから亜鉛イオンへの相補的配位により、スペシャルペア類似の二量体を形成する。本研究では、初めてこのポルフィリン二量体を光触媒CO<sub>2</sub>還元反応の光増感剤として用いた。Re錯体を有する二量体が光エネルギーによりCO<sub>2</sub>を還元し選択的にCOを与えること、またその反応量子収率は光強度に依存せず、比較的強い光の照射下で従来の系(J. Am. Chem. Soc. 2020)よりも1桁以上大きい触媒回転数2800以上(18時間後)を示すことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工光合成系の構築にあたって、希薄な太陽光を効率よく捕捉する光増感剤の開発は必須であり、特に太陽光の大部分を占める可視光成分を如何に吸収できるかが重要なカギとなる。本研究で用いたスペシャルペアモデルポルフィリン二量体は、従来光増感剤として広く用いられている貴金属錯体などに比較して、可視光領域において幅広い吸収帯及び約10から20倍の吸光係数を有している。この二量体が、レドックス光触媒の中で特に変換が困難な反応のひとつであるCO<sub>2</sub>還元反応で光増感剤として高い性能を示したことから、太陽光を有効利用できる多種多様なレドックス光触媒系への応用展開も可能となると期待される。

研究成果の概要(英文)：In natural photosynthesis, the collected energy is transferred to the chlorophyll dimer in the reaction center, the so-called "special pair". On the other hand, zinc porphyrins having an imidazolyl group at the meso-position form a slipped-cofacial dimer by complementary coordination from the imidazolyl to the zinc ion of the porphyrin center. The dimeric structure mimics the special pair in the photosynthetic systems. In this work, the special-pair mimic porphyrin dimer has first utilized as the photosensitizer for the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. The photocatalytic CO<sub>2</sub> reductions using the dimers having the Re complex(es) selectively gave CO, whose reaction quantum yields are independent on light intensity and a high turnover number reaching >2800 after 18 h was observed under irradiation of relatively strong light, which is an order of magnitude higher than the value (172 after 18 h) of the previous system (J. Am. Chem. Soc. 2020).

研究分野：光化学、錯体化学、超分子化学

キーワード：スペシャルペア 人工光合成 光触媒的二氧化碳素還元 光増感剤 分子触媒 ポルフィリン レニウム錯体 超分子集合体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や資源枯渇の観点から、太陽光エネルギーで水から電子を取り出し、CO<sub>2</sub>を還元して炭素資源にできる人工光合成系の研究が注目されている。人工光合成系を構築するにあたって、希薄な太陽光を効率よく捕らえる光増感剤の開発は必須であり、特に太陽光の大部分を占める可視光成分を如何に吸収できるかが重要なカギとなってくる。CO<sub>2</sub>還元反応や水の酸化触媒反応における優れた光増感剤として、これまでルテニウム(II)ポリピリジル錯体 ([Ru(N<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)を始めとする貴金属錯体や 9-cyanoanthracene などの有機分子が用いられてきたが、可視光領域の吸収強度は十分とは言えない。一方で、可視光域に高い光吸収能を有するテトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体を光増感剤として用いる試みも数例行われていたが、光誘起電子移動後の逆電子移動反応が競合するなどして [Ru(N<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>ほどの性能が得られていなかった。

一方、天然の光合成反応中心には、スペシャルペアと呼ばれるクロロフィル二量体が存在し安定な電荷分離状態の形成に重要な役割を担っている。小夫家らは、イミダゾリル基を導入したポルフィリン亜鉛錯体が亜鉛とイミダゾリル基の相補的な配位によって天然のスペシャルペアを模したポルフィリンダイマーが非配位性溶媒中で安定に形成されることを報告している (図1)。これを利用して申請者らはポルフィリン大環状組織体を構築し光捕集能や光誘起電子移動反応について研究を行ってきた (Kuramochi, Satake, Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* 2004 他)。

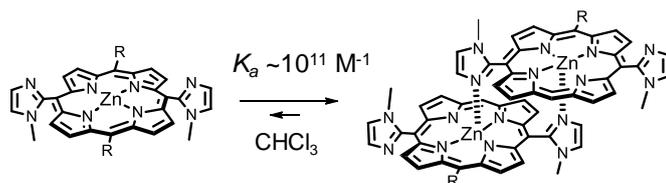


図1. イミダゾリル亜鉛ポルフィリンダイマーの構造。

このポルフィリンダイマーは、天然の光合成反応中心で光誘起電子移動反応を行うスペシャルペアに非常に類似した構造を有しており、ダイマー上で電荷を非局在化することにより逆電子移動を抑制できることが確認されている。さらには、このポルフィリンダイマーは上記の [Ru(N<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>と同様またはそれ以上の還元力を有することから、CO<sub>2</sub>還元反応などにおける光増感剤として優れた特性を示すことが期待される。しかしながら研究開始当初の時点において、このポルフィリンダイマーは光誘起電子移動反応機構について詳細に調査されることはあっても、実際に触媒と組み合わせて光触媒反応での光増感剤として用いられたことは無かった。

### 2. 研究の目的

ポルフィリンは可視光領域に貴金属錯体に比較して約 10~20 倍の非常に大きな吸収帯を持つことから、貴金属錯体に比べてはるかに効率よく太陽光を捕集できる。しかしながら競合する逆電子移動によって貴金属錯体よりも光触媒反応における光増感剤特性が低くなる傾向があった。本研究ではこの欠点を補うために上記ポルフィリンダイマーを光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応の光増感剤として用いることで、電荷分離状態の安定化に伴う逆電子移動反応の抑制を行い、光を余すことなく捕集し、その光エネルギーを効率よく CO<sub>2</sub>還元反応に用いることができる光触媒系の構築を目的とした。

### 3. 研究の方法

メソ位にイミダゾリル基を有する亜鉛ポルフィリンに、フェニレン架橋部位を介して CO<sub>2</sub>還元触媒として知られるレニウム (2,2'-ビピリジン) トリカルボニル錯体を導入することで、イミダゾールから亜鉛イオンへの相補的配位によって両側に触媒部を有するポルフィリンホモダイマー (ReDRe)を得た。このダイマー構造は配位結合にて構築されているため、異種ポルフィリンをピリジンなどの配位性溶媒中で混合することで組み換えを起こすことができる。さらにポルフィリンの側鎖にオレフィン部位を導入しておくことで閉環メタセシス反応にて共有結合でつなぐことで、構造を固定化することができ、図2に示した片側及び両側にレニウム錯体を連結させた2種のダイマー (ReD'と ReD'Re)を安定に単離することができる。これらポルフィリ

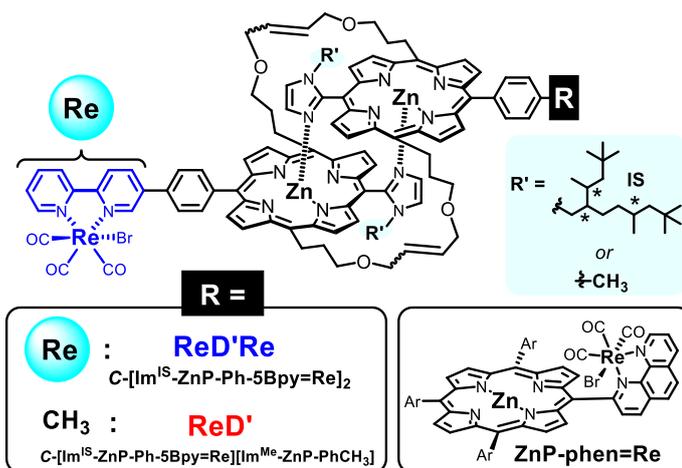


図2. 共有結合連結ダイマー (ReD'と ReD'Re)、及び ZnP-phen=Re の構造。

ンをピリジンなどの配位性溶媒中で混合することで組み換えを起こすことができる。さらにポルフィリンの側鎖にオレフィン部位を導入しておくことで閉環メタセシス反応にて共有結合でつなぐことで、構造を固定化することができ、図2に示した片側及び両側にレニウム錯体を連結させた2種のダイマー (ReD'と ReD'Re)を安定に単離することができる。これらポルフィリ

ンダイマーを、電子源として 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH)を含む CO<sub>2</sub> 飽和 *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 溶液中で光照射を行い生成した CO を定量することで光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応活性について評価を行った。本研究実施期間中に新たに高い活性が認められたポルフィリン=レニウム錯体連結二元系触媒 (**ZnP-phen=Re**, Kuramochi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2020) との比較、配位性のジメチルスルホキシド (DMSO) 中での **ReDR<sub>e</sub>** (未メタセシス: 溶液中ではモノマー構造) と **ReD'<sub>e</sub>** との比較を通してダイマー構造が活性に与える影響について調査した。

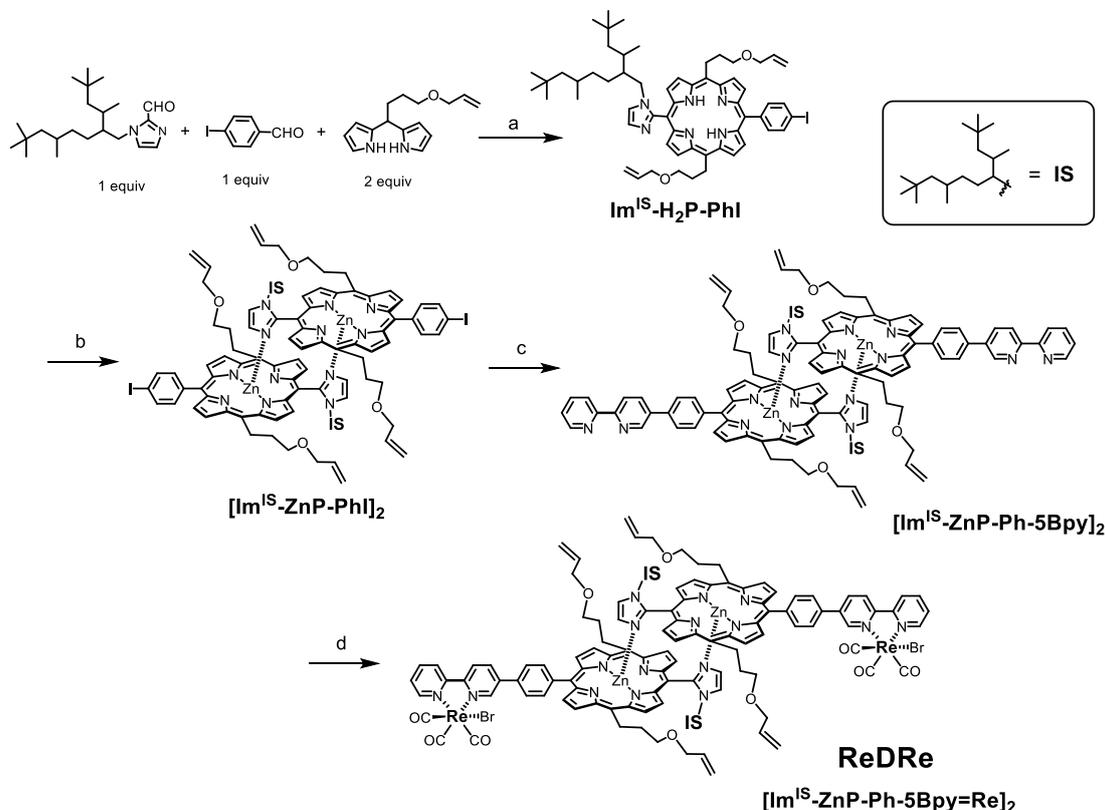


図 3. **ReDR<sub>e</sub>** の合成ルート: (a) (i) trifluoroacetic acid/CHCl<sub>3</sub>, rt, 3.5 h, (ii) Et<sub>3</sub>N, *p*-chloranil, rt, overnight, 19%; (b) Zn(OAc)<sub>2</sub> (8 equivalent (equiv)), CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, rt, overnight, 96%; (c) 5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bipyridine (**5**-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bipyridine, 1.5 equiv), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2 equiv), CsCO<sub>3</sub> (2.9 equiv), toluene/DMF/water, 90 °C, 4 h, 89%; (d) Re(CO)<sub>5</sub>Br (0.97 equiv), toluene, 90 °C, 2 d, 72%.

#### 4. 研究成果

閉環メタセシス反応前のホモダイマー (**ReDR<sub>e</sub>**) は図 3 に従い合成した。当初、イミダゾリル基にはメチル基を導入していたが、レニウム錯体化後の溶解性が著しく低下し、トルエンやクロロホルム、ジクロロメタンを始めとする非配位性溶媒に溶けなくなった。イミダゾリル基に高い置換基としてイソステアリル基 (IS 基) を導入したところ、溶解性の問題は解消し、続くメタセシス反応を滞りなく行うことができた。**ReDR<sub>e</sub>** とレニウム錯体を持たない **D** をピリジン中で混合して溶媒留去を行うことで構造の組み換えを行い、さらにクロロホルム中で Grubbs 触媒を用いた閉環メタセシス反応を行うことで三種類のダイマーを形成させた (図 4 上)。粗生成物をピリジン中でのゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって分析することで、反応前のポルフィリンが見られないことから閉環反応が、ほぼ定量的に進行したことを確認した。さらに、構造が固定化され、配位性溶媒中でもダイマー構造を保持するそれぞれのダイマーが統計学的に合成出来ていることを確認した (図 4 下)。この生成物をリサイクル分取 GPC によって精製し、それぞれの閉環ダイマー (**ReD'** と **ReD'<sub>e</sub>**) を単離することに成功した。

得られた **ReD'** と **ReD'<sub>e</sub>** の紫外可視吸収スペクトルを図 5 に示す。挿入図はポルフィリンダイマーと *fac*-Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br とのスペクトル比較である。レニウム (2,2'-ビピリジン) カルボニル錯体類は光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応の触媒だけでなく優れた光増感剤としても知られており、この比較からもポルフィリンが可視光領域に非常に強い吸収帯を持っていることが分かる。さらには 2 枚のポルフィリン同士の近接に伴う励起子相互作用によって、400~500 nm 付近の Soret 帯が 2 本に分裂し幅広い吸収帯を示すことから、モノマーに比べて幅広い波長域の光を捕集する能力をダイマーは有していることが分かる。

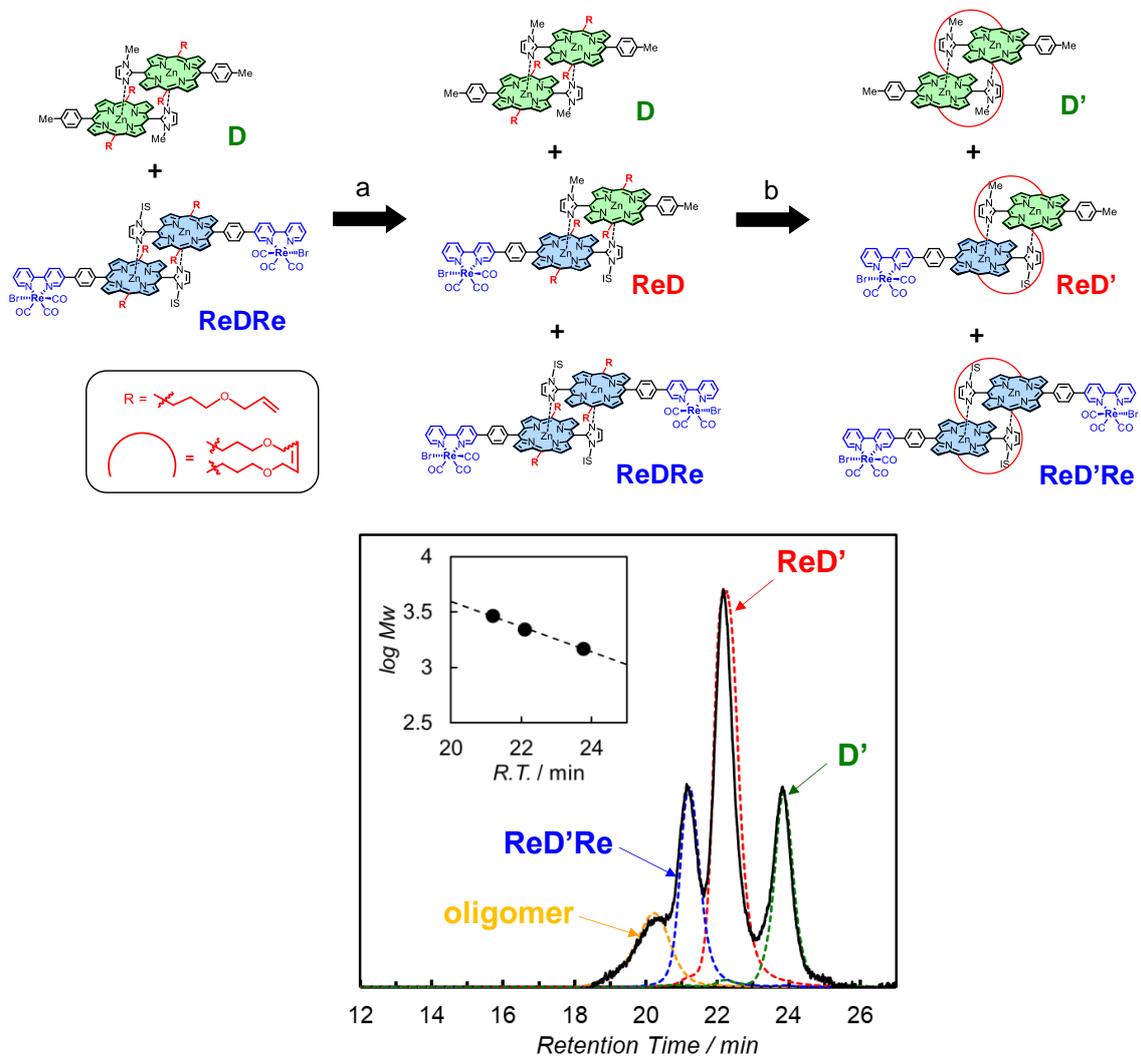


図 4. (上) **ReD'**の合成ルート: (a) (i) mixing in pyridine at rt, (ii) evaporating the solvent in vacuo; (b) Grubbs catalyst (0.5 equiv),  $\text{CHCl}_3$ , rt. (下) メタセシス反応後クルードサンプルの GPC-HPLC チャート (TSK gel G2500H<sub>HR</sub> + G2000H<sub>HR</sub>, pyridine, 1.0 mL/min, 440 nm). 点線は単離精製後各サンプルの GPC-HPLC.

**ReD'**と **ReD'R** を光増感剤及び触媒として光触媒的  $\text{CO}_2$  還元反応 (励起波長 560 nm) を行ったところ、ともに生成物が  $\text{CO}$  のみであった。**ReD'**に対してトリエタノールアミン (TEOA) の添加を行ったところ反応開始から 18 時間で  $\text{CO}$  生成の触媒回転数 ( $\text{TON}_{\text{CO}}$ ) が 2800 に達し、添加しなかった際 ( $\text{TON}_{\text{CO}} \approx 15$ ) に比べて著しく高い活性を観測した (図 6a)。両側に触媒部を有する **ReD'Re** も TEOA を添加した際  $\text{TON}_{\text{CO}} \approx 2800$  (ダイマー部位換算) と同様に高い活性を示した。また、同一条件下で、**ZnP-phen=Re** を触媒として用いると反応開始から 2 時間で  $\text{TON}_{\text{CO}} \approx 30$  であったのに対し、**ReD'**、**ReD'Re** はともに反応開始から 2 時間で  $\text{TON}_{\text{CO}} \approx 740$  と高い活性を観測した (図 6b)。

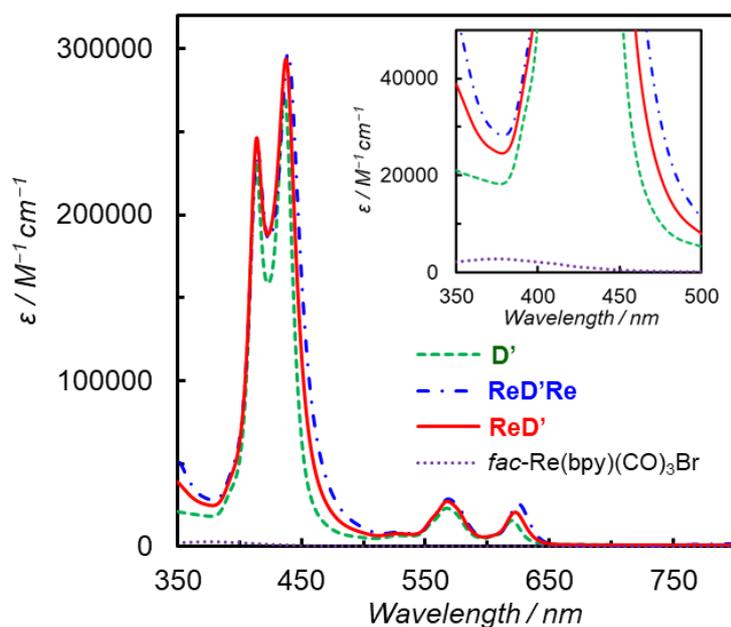


図 5. 紫外可視吸収スペクトル (DMA 中). 挿入図: Soret 帯領域拡大図.

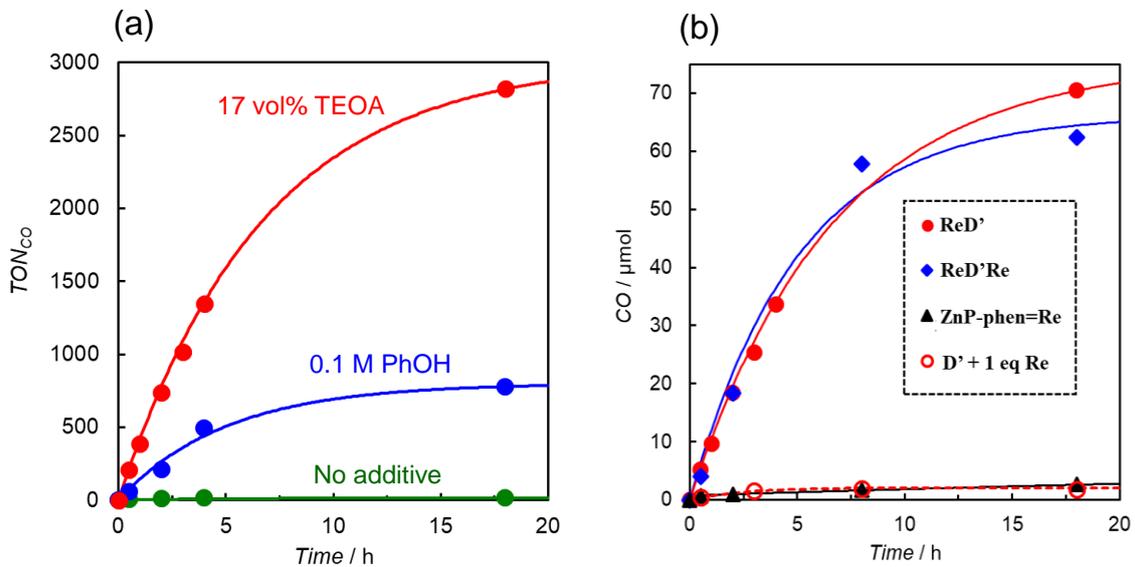


図 6. (a) CO 生成の経時変化 (560 nm 励起). CO<sub>2</sub>-飽和 DMA 溶液 (total 1.0 mL, 0.025 mM **ReD'**, 0.1 M BIH). 無添加 (green), [PhOH] = 0.1 M (blue), DMA:TEOA = 5:1 v/v (red). (b) CO 生成の経時変化 (560 nm 励起). CO<sub>2</sub>-飽和 DMA-TEOA 溶液 (5:1 v/v, total 1.0 mL, 0.1 M BIH). **ReD'** (0.025 mM), **ReD'Re** (0.025 mM), **ZnP-phen=Re** (0.050 mM), **D'** (0.025 mM) と *fac*-**Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br** (**Re**: 0.025 mM) の混合.

ポルフィリンのタイマー構造が高活性にどのように寄与するのかを明らかにするために、より配位力の強い溶媒である DMSO 中にて **ReDRe** と **ReD'Re** を使用し、同一条件下で光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応を行った。閉環メタセシス反応を行っていない **ReDRe** はこの濃度条件では完全に解離してモノマー構造となっていることを吸収スペクトルから確認している。また解離したモノマーと **ReD'Re** の第一酸化還元電位はほぼ同じであることが電気化学測定から観測されている。図 7 はそれぞれの CO 生成経時変化を示している。ここで励起波長はポルフィリンの Q 帯を励起する 560 nm を使用しているが、Q 帯のスペクトル形状はポルフィリン同士の励起子相互作用を受けにくく、モノマーとダイマーで形状強度ともに大きな違いはない (図 7 での初期時には励起波長での吸光度はほぼ同じ)。ダイマーである **ReD'Re** の TON<sub>CO</sub> は、モノマー **ReDRe** の TON<sub>CO</sub> よりも 2 倍以上の値を示している。**ReD'Re** の光照射時の吸収スペクトル変化がほぼ見られない一方で、**ReDRe** では著しいポルフィリンの退色が見られたことから、ダイマー構造が触媒耐久性を向上させたことが確認できた。おそらくこれは、ポルフィリンは 2 電子還元を受けると分解していくが、ダイマー構造では仮に 2 電子還元を受けても 2 枚のポルフィリン間で電荷を分け合うことができるため分解が抑制されたと考えられる。また蛍光の消光実験から **ReD'Re** 及び **ReD'**、解離モノマーでは分子内電子移動に伴う電荷分離状態を触媒反応で経過していることが分かってきた。モノマーに比較してダイマーでの電荷分離速度の促進も示唆されており、触媒反応中での電荷安定化がダイマー構造で起こっていることも期待される。今後は、時間分解測定等を通してダイマーの反応機構について詳細に調査していく予定である。

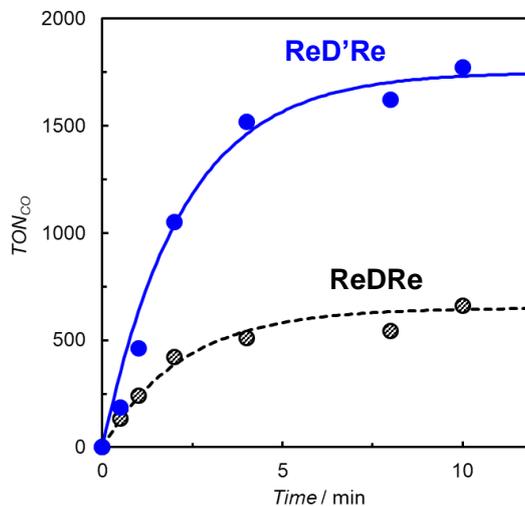
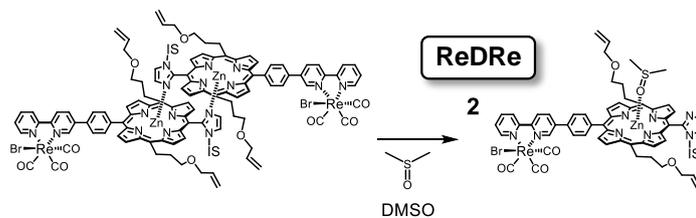


図 7. (上) DMSO 中での **ReDRe** の解離. (下) CO 生成の経時変化 (560 nm 励起). CO<sub>2</sub>-飽和 DMSO-TEOA (5:1 v/v, 0.01 M BIH). **ReD'Re** (2.5 μM), **ReDRe** (2.5 μM). TON<sub>CO</sub> は Re 原子基準で計算.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤廉・倉持悠輔・佐竹彰治
2. 発表標題 片側および両側にRe カルボニル錯体を有するスペシャルペアモデルポルフィリン光触媒のCO <sub>2</sub> 還元反応活性調査
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 倉持悠輔
2. 発表標題 超分子亜鉛ポルフィリンを光増感剤として用いた光触媒的二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 第70回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木勇斗・倉持悠輔・佐竹彰治
2. 発表標題 結合位置の異なるZnポルフィリン-Reカルボニル錯体二元系の光化学的CO <sub>2</sub> 還元反応活性
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 棚橋耕太郎・倉持悠輔・佐竹彰治
2. 発表標題 レニウム錯体内包型ポルフィリンナノリングのピピリジン上置換基改良による光化学的CO <sub>2</sub> 還元触媒活性の向上
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤廉・倉持悠輔・佐竹彰治
2. 発表標題 レニウム錯体を連結した配位組織化亜鉛ポルフィリンダイマーを用いた高耐久性CO <sub>2</sub> 還元触媒の構築
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤廉・倉持悠輔・佐竹彰治
2. 発表標題 Reカルボニル錯体が連結したスペシャルペアモデルポルフィリン光触媒によるCO <sub>2</sub> 還元反応
3. 学会等名 オンラインライジングスター研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 棚橋耕太郎・倉持悠輔・佐竹彰治
2. 発表標題 ポルフィリンナノリングが形成する特異的空孔内での光化学的二氧化碳変換反応
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 廉・佐久間 大樹・倉持 悠輔・佐竹 彰治
2. 発表標題 スペシャルペアモデル亜鉛ポルフィリンを光増感剤とする 光化学的二氧化碳還元反応
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 廉・倉持 悠輔・佐竹 彰治
2. 発表標題 Re錯体連結スペシャルペアモデルZnポルフィリンによる光化学的CO <sub>2</sub> 還元反応
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 廉・佐久間 大樹・倉持 悠輔・佐竹 彰治
2. 発表標題 スペシャルペアモデル亜鉛ポルフィリンを光増感剤とする 光化学的二氧化碳還元反応
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京理科大学研究者情報データベース <a href="https://www.tus.ac.jp/ridai/doc/ji/RIJIA01User.php?act=pos&amp;kin=soc&amp;diu=6d1d">https://www.tus.ac.jp/ridai/doc/ji/RIJIA01User.php?act=pos&amp;kin=soc&amp;diu=6d1d</a>
--

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
---------	---------