



歪んだポルフィリンの魅力

筑波大学 小谷弘明

ポルフィリンは、 18π 共役系を有する芳香族化合物であり、特徴的な吸収帯や電子移動特性を示すため、光合成や生体内代謝反応に至る重要な反応の構成要素として機能している。これまでに「人工光合成」の実現に向けて、平面性ポルフィリンを基盤とする機能性分子の開発が盛んに行われてきた。一方、ポルフィリンの外周部に12個のフェニル基を導入したドデカフェニルポルフィリン(H_2DPP)は、置換基同士の立体反発によってサドル型に歪むことが知られており、その歪みによってピロール窒素の塩基性度が上昇するため、容易にジプロトン化体(H_4DPP^{2+})を生成する。 H_4DPP^{2+} は、平面性ポルフィリンに比べてより正側の一電子還元電位を示すとともに、近赤外領域付近に強い吸収帯を示す。今回、筆者らは H_4DPP^{2+} を利用した新規機能発現に成功したので、その成果について紹介する。

まず、内部ピロールをジメチル化した H_2DPP ($syn-Me_2P$)による過酸化水素と酸素の可逆的変換反応を発見した¹。平面性ポルフィリンでは同様の反応は進行しない。この $syn-Me_2P$ による特異的な相互変換が達成できた理由は、1) $syn-Me_2P$ が過酸化水素と反応して二電子還元体であるイソフロリン($syn-Me_2lph$)を生成すること、2) $syn-Me_2lph$ が酸素を選択的に2電子還元可能であること、3) 両反応間のエネルギー差が小さいことに起因している。実際、 $syn-Me_2P$ に対して過剰の過酸化水素を含むDMF溶液にアルゴンを吹き込むと $syn-Me_2lph$ へ変化し、酸素を吹き込むと元に戻る反応が繰り返し観測できた(図1)。この可逆的変換反応には、歪んだジメチル化 $syn-Me_2P$ のピロール窒素と過酸化水素との水素結合による中間体の安定化が、重要な役割を果たしている。

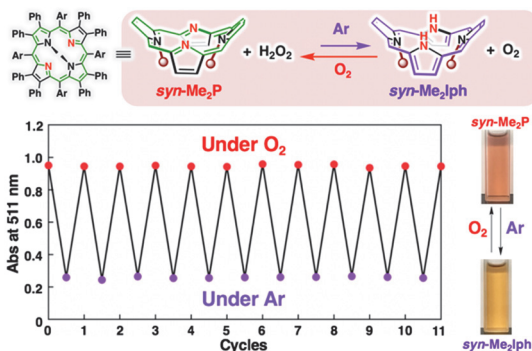


図1. $syn-Me_2P$ による可逆的変換反応

また、 H_4DPP^{2+} を光増感剤、白金ナノ粒子を水素発生触媒として用いた近赤外光による水素発生系の構築に成功した²。最適化された各濃度条件において光水素発生を行った結果、水素生成量は3時間で $60 \mu\text{mol}$ 、触媒回転数は1500、さらに710 nmにおける H_2 生成の量子収率は17%に到達した(図2)。この量子収率は、既報の近赤外光による H_2 発生反応の中で最も高い値であった。また、 H_2 発生終了後に電子源と酸を再添加する繰り返し実験を行うと、その水素発生速度は全く減速しないことから、高効率かつ高耐久性な光触媒的水素発生系であることが判明した。

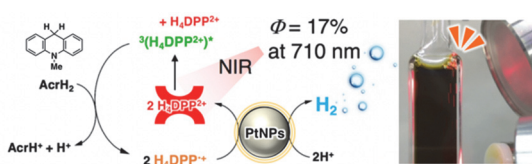


図2. H_4DPP^{2+} による近赤外光水素発生系

以上、歪んだDPPの性質を利用した新規機能について明らかにする事が出来た。今後は更に歪みを利用した機能性分子の開発や新規触媒反応への応用展開を進め、人工光合成の発展に貢献出来ればと考えている。

1. W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5987.
2. H. Kotani, T. Miyazaki, E. Aoki, H. Sakai, T. Hasobe, T. Kojima, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 3193.