

光エネルギー変換を指向した分子性複合光触媒の開発

東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻*

鈴木 康介

1. はじめに

近年、太陽光を利用した光エネルギー変換や人工光合成に関する研究が活発に進められている。可視光を吸収するポルフィリン類は優れた光増感剤であり、光触媒反応や酸素活性化反応などへの応用が期待されている¹⁾。ポルフィリンの光物性や触媒特性は分子間相互作用や積層構造に大きく依存するものの、分子間距離や回転角、位置ずれなどを精密に制御した分子集合体の構築は容易ではない。また、ポルフィリンは三重項励起状態からのエネルギー移動により、活性酸素種である一重項酸素を効率的に生成することができるが、生成した一重項酸素による自己分解を受けやすく、耐久性の向上も重要な課題となっている。

本研究では、我々のグループがこれまで開発してきた欠損型ポリオキソメタレート（Polyoxometalate : POM）の有機分子との自己組織化技術^{2,3)}を発展させ、欠損型ポリオキソメタレートをリンカーとして利用することで、二枚のポルフィリンを積層した分子集合体の構築と集積様式の制御を目的とした。特に、ポルフィリン二量体の位置ずれ、回転角、分子間距離を自在に制御し、それらが光物性、光触媒特性および耐久性へ及ぼす影響を体系的に明らかにすることを目指した。本研究は、分子性複合光触媒の設計に必要な分子レベルでの構造制御技術を高度化するものであり、光エネルギー変換材料の創製に向けた重要な基盤研究として位置付けられる。

2. 欠損型ポリオキソメタレートを用いたポルフィリン二量体の設計

欠損型 POM を分子リンカーとして利用し、二枚のポルフィリン分子を一定の空間配置で固定した分子性複合体の構築を行った。従来、対面配置したポルフィリン二量体は、その積層構造に応じて光物性や触媒機能が大きく変化することが知られているものの、分子間距離や位置ずれ、回転角を独立に制御することは容易ではなかった。本研究では、我々がこれまで開発してきた欠損型 POM とピリジル基との相互作用を利用した自己組織化法をさらに発展させることで、これらの構造因子を精密に制御できる分子設計手法の確立を目指した。

まず、二欠損型ポリオキソメタレート（**SiW10**）と 5,10,15,20-テトラ（4-ピリジル）ポルフィリン（**H₂TPyP**）との反応について、反応溶媒や結晶化条件を詳細に検討した。その結果、我々が最近報告した **Hybrid I**³⁾とは異なる新しい積層構造を有するポルフィリン二量体（**Hybrid II**）の合成に成功した（図 1）。この化合物は、**Hybrid I**と同一の分子組成を有するものの、ポルフィリン分子の配向や POM の配位様式が異なり、新たな構造異性体であることが示された。さらに、三欠損型ポリオキソメタレート（**SiW9**）をリンカーとして用いることに

* 2025.5 より東京大学 大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻に所属

より、ポルフィリン間距離を拡張した **Hybrid III** の合成にも成功した。これらの結果から、欠損型 POM の種類や配位様式を選択することで、同一のポルフィリン分子から異なる積層構造を有する複合体を構築できることを明らかにした。

得られた複合体について、高分解能質量分析、核磁気共鳴分光法、および単結晶 X 線構造解析を用いて詳細な構造解析を行った。その結果、**Hybrid II** では二枚のポルフィリン分子が回転方向にずれて重なった状態で積層し、分子間距離は約 3.6 Å であることが明らかとなった。一方、**Hybrid I** では約 1.1 Å の横方向の位置ずれを有する積層構造を形成しており、**Hybrid III** では三欠損型 POM を導入したことにより分子間距離が約 6.5 Å まで拡張されていることが確認された。また、**Hybrid II** および **Hybrid III** ではポルフィリン分子間にそれぞれ約 24° および 28° の回転角が導入されており、欠損型 POM の構造設計によって位置ずれ、回転角、分子間距離という三つの構造因子を系統的に制御できることを実証した。これは従来の有機リンカーや金属イオンを用いたポルフィリン二量体では実現が難しかった分子設計法であり、本研究の重要な成果である。

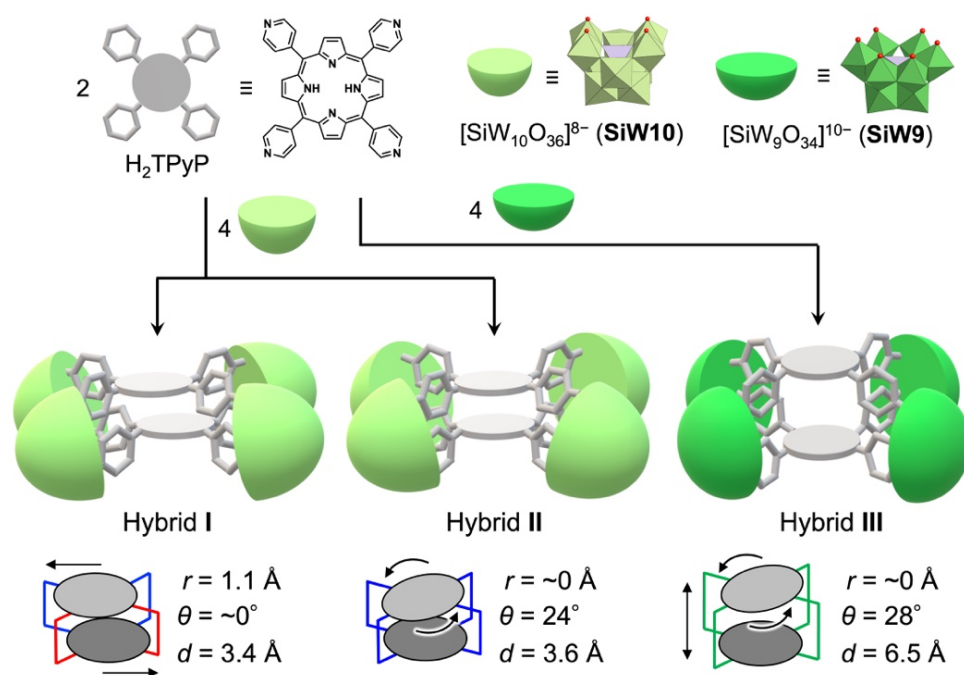


図 1. **Hybrid I, II, III** の合成と位置ずれ (r), 回転角 (θ), 分子間距離 (d)

3. ポルフィリン二量体の光物性

続いて、各複合体の光学特性を紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルにより評価した (図 2)。その結果、最も密に積層した **Hybrid II** では Soret 帯が大きく短波長側へシフトし、励起子相互作用が増大したことが確認された。また、蛍光スペクトルでは長波長側へのシフトが観測され、ポルフィリン間の軌道重なりに起因する電荷移動の寄与が大きくなっていることが示唆された。一方、分子間距離が大きい **Hybrid III** では、単量体ポルフィリン (H_2TPP) に近い吸収・発光特性を示し、ポルフィリン間相互作用が小さいことが確認された。さらに、DFT 計算を用いて電子状態を解析した結果、**Hybrid II** ではポルフィリン間の相互作用に起因する

分子軌道分裂が最も大きくなることが示され、分光学的な実験結果と良く一致した。これらの結果は、ポルフィリン二量体の空間配置を精密に制御することで、その電子状態や励起状態を自在に設計できることを示している。

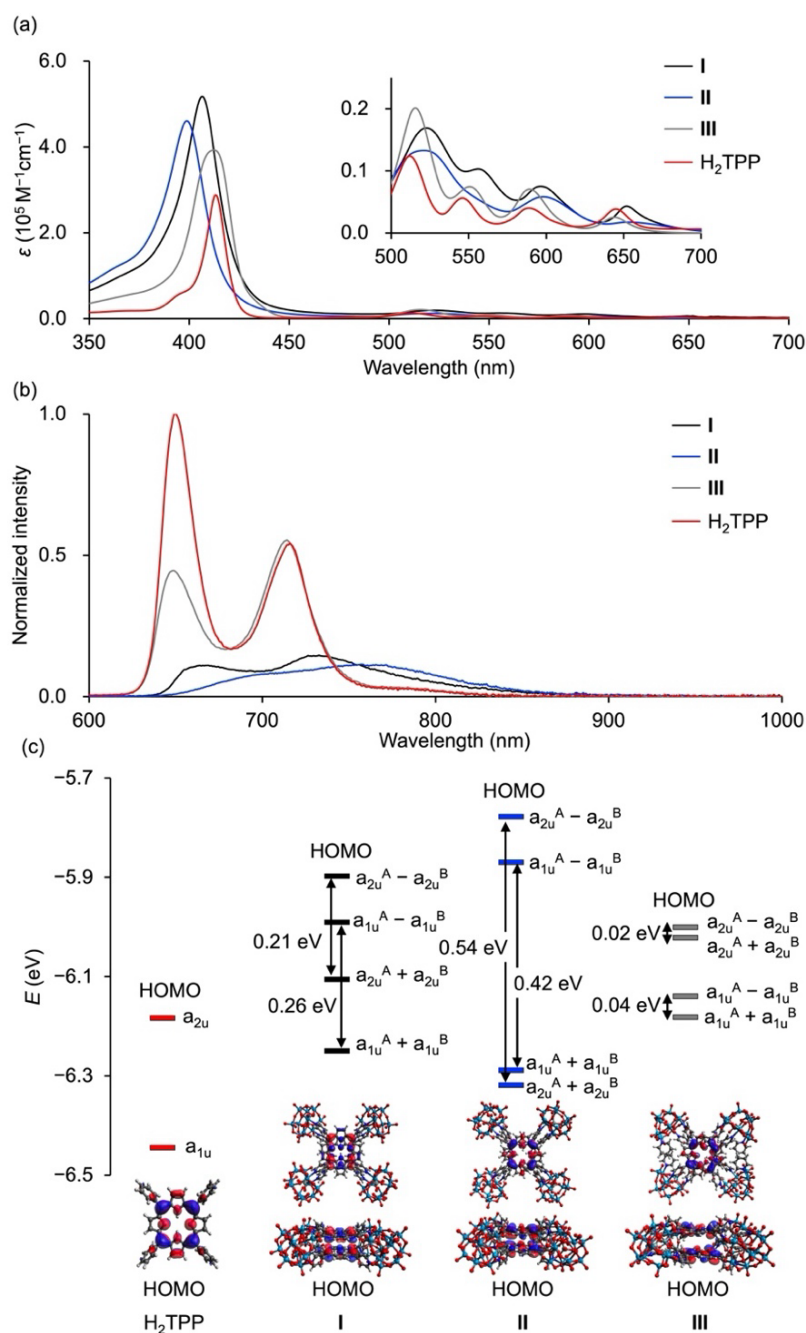


図2. Hybrid I, II, III の(a) 吸収スペクトル, (b) 蛍光スペクトル, (c) 分子軌道図

4. 光触媒反応への応用

次に、構築した複合体を可視光応答型光増感剤として利用し、一重項酸素を利用した光酸化反応への応用を検討した。可視光照射下において、分子状酸素（三重項酸素）を酸化剤として α -テルピネンの酸化反応を行ったところ、いずれの複合体も一重項酸素を経由した高選択的な酸化反応を示した（図3）。特に、Hybrid II では短時間で高い反応収率を達成するとともに、

シクロオクテン、チオアニソール、ベンジルアミンなど複数の基質に対して良好な活性と選択性を示し、本複合体が優れた可視光応答型光触媒として機能することを明らかにした。また、単なるポルフィリンと POM の混合系では同様の性能が得られなかったことから、分子レベルで複合化した構造が高い触媒性能を発現するために重要であることが示された。

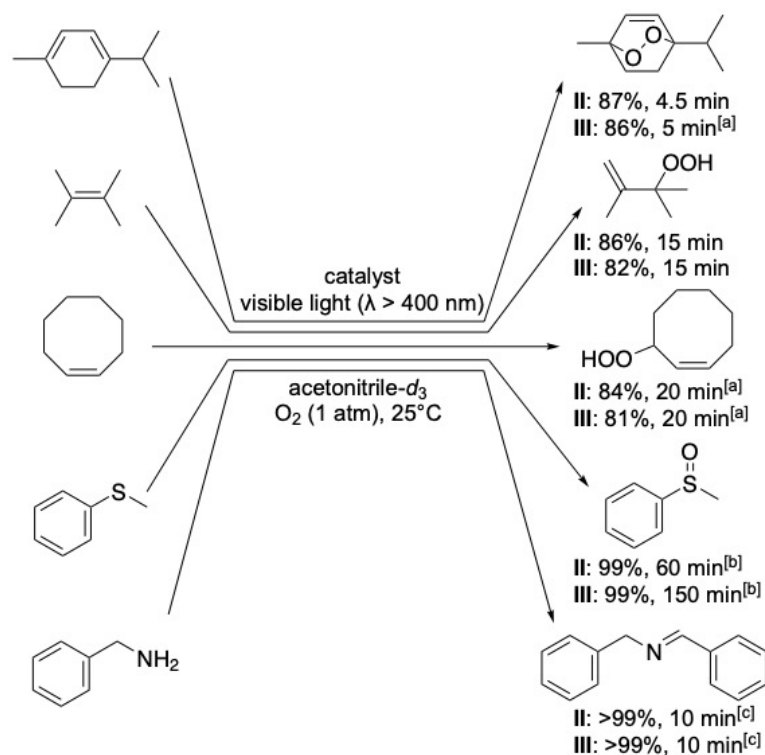


図 3. Hybrid II および III を用いた有機基質の光酸化反応

5. 耐久性の評価

最後に、各複合体の耐久性を評価するために、光照射下での Soret 帯の吸収強度の変化を追跡することで安定性試験を実施した。ポルフィリン単量体では光照射に伴い急速な分解が進行したのに対し、Hybrid I および Hybrid II では光照射後も Soret 帯の高い吸収強度を維持し、高い耐久性を示した。特に Hybrid II は最も優れた耐光性を示し、一重項酸素による自己分解が大幅に抑制されていることが明らかとなった。

また、DFT 計算からも、一重項酸素がポルフィリン骨格へ付加する際の活性化エネルギーが Hybrid II で最も高くなることが示され、POM による分子骨格の固定化と強いポルフィリン間相互作用が協奏的に働くことで、高耐久化が実現していることが示唆された。これらの成果は、光触媒材料に求められる高い耐久性と光機能を両立する新たな分子設計指針を与えるものであり、今後の光エネルギー変換材料の開発へ展開できる重要な基盤技術となることが期待される。

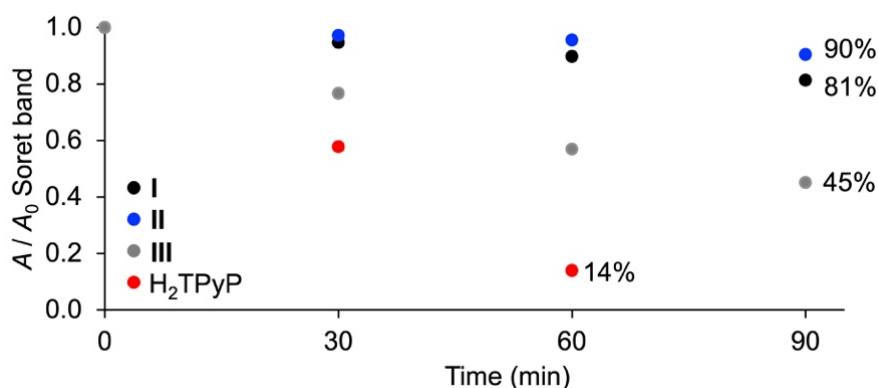


図 4. Hybrid I, II, III, H₂TPP への光照射による Soret 帯吸収強度の変化

6. まとめ

本研究では、欠損型ポリオキソメタレート分子リンカーとして利用することで、積層構造を精密に制御した三種類のポルフィリン二量体の構築に成功した⁴⁾。欠損型 POM の種類および配位様式を制御することで、ポルフィリン二量体の位置ずれ、回転角および分子間距離を自在に設計できることを示すと同時に、それらが光吸収特性、励起状態、光触媒活性および耐久性に大きく影響することを明らかにした。特に、ポルフィリン間に最も強い相互作用を有する **Hybrid II** では、可視光照射下で高効率な一重項酸素生成反応と優れた耐久性を両立し、従来のポルフィリン系光増感剤の課題であった光劣化を抑制できることを示した。

本研究成果は、分子性複合光触媒の開発に向けた基盤となる分子設計技術を発展させたものであり、今後は本研究で確立した分子設計法を活用して、電子移動機能や触媒活性点を導入した分子性光触媒へ展開することで、太陽光エネルギーを利用した有機分子変換や二酸化炭素資源化反応などへの応用が期待される。今回得られた成果は、光エネルギー変換材料の設計指針を示すと同時に、光触媒、人工光合成、光機能性材料など幅広い分野に大きく貢献するものである。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2024 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) The Porphyrin Handbook, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Academic Press, San Diego, 2000.
- 2) C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, “Self-Assembly of Anionic Polyoxometalate–Organic Architectures Based on Lacunary Phosphomolybdates and Pyridyl Ligands”, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687–7692.
- 3) M. Yamaguchi, K. Shiota, C. Li, K. Yonesato, K. Murata, K. Ishii, K. Yamaguchi, K. Suzuki, “Porphyrin–Polyoxotungstate Molecular Hybrid as a Highly Efficient, Durable, Visible-Light-Responsive Photocatalyst for Aerobic Oxidation Reactions”, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 4549–4556.

- 4) M. Yamaguchi, K. Yonesato, K. Shioya, C. Li, K. Murata, K. Ishii, K. Yamaguchi, K. Suzuki, "Engineering cofacial porphyrin dimers using lacunary polyoxotungstates", *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 9178–9185.