

ポルフィリンによる効率的な CO₂ 光還元反応に向けたゲル内反応場の設計

代表研究者 長尾 匡憲
九州大学 大学院 工学研究院 化学工学部門 助教

研究要旨

本研究では二酸化炭素を光還元する触媒 (鉄ポルフィリン、以下 FeTPP) を含むスチレン系高分子を合成し、触媒近傍に官能基を配置することで還元反応の向上を狙った。近年の環境意識の高まりから二酸化炭素の還元技術は重要であり、特にグリーンエネルギーである太陽光 (可視光) を使用する光還元技術の性能向上が課題である。FeTPP は従来からよく研究されている二酸化炭素の還元触媒であり、ポルフィリン環への化学官能基の修飾による触媒活性の向上が多く論文で報告されている。しかし触媒の社会実装を鑑みると、再利用しやすい固定化触媒の開発が望まれる。そこで申請者は今回、高分子担体に着目した。ポルフィリンをモノマー化して重合することで簡単に調整できることに加え、官能基の共重合による触媒活性の向上を期待した。これは酵素のような天然の触媒系において、タンパク質という高分子の中に組み込まれた触媒分子が周囲のアミノ酸残基のもつ官能基の化学的影響を受けてその活性を向上させる事例に着想を得ている。本研究ではスチレン系の高分子に FeTPP を組み込み、さらにそこにピリジン基を導入することを試みた。別グループの既往の研究より、ピリジンが FeTPP 近傍にあることで (i) CO₂-Fe の結合状態を安定化させる、(ii) 可逆的なプロトドナーとしてはたらくことで水分子の引き抜きを促進する、という効果が期待された (*Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1683)。

ラジカル重合のためのビニル基を 2 つ持つ FeTPP モノマーの合成、およびそれを組み込んだスチレン系高分子の合成を達成した。ジビニルベンゼンを高分子全体の 10 wt% 導入することで架橋構造とした。またスチレン : ビニルピリジンの比率を 100 : 0、50 : 50、0 : 100 と割り振ることで異なるピリジン含有率をもった FeTPP 含有高分子を作製した。得られた高分子中の Fe 導入率は蛍光 X 線分析により行い、仕込み通りに Fe 原子が存在していることを確認した。これらの高分子を用いて二酸化炭素の還元実験を行った。固体高分子を粉末状に砕き、溶液中に懸濁した状態で白色光 ($\lambda > 400$ nm) を照射することで実験を行った。それぞれの高分子において CO₂ から CO への還元が見られ、副生成物の水素はほとんど発生していなかったことから、FeTPP をもつ高分子系不均一触媒の開発に成功した。しかしこのとき、高分子の主成分がスチレンであるときとビニルピリジンであるときで高分子の剛性が大きく異なり、砕いた粉体の大きさを同様に揃えることができなかった。結果としてバイアル中で触媒が受け取る光の強度が揃わず、触媒性能を正しく比較できないということが判明した。このため、共存官能基の影響を見るには溶液に均一に可溶性高分子系を使用すべきという結論に達した。