

白金微粒子を触媒とした ピルビン酸光還元系の構築および乳酸生成機構

(大阪市大) ○紀太^{きた} 悠・東^{ゆう ひがし} 正信・天尾^{まさのぶ あまお} 豊^{ゆたか}

1. 緒言

近年、環境問題の一つであるプラスチック汚染が生態系に深刻な影響を及ぼし、その解決策として生分解性高分子が注目されている。再生可能エネルギーである太陽光と地球温暖化の原因物質である CO₂ から生分解性高分子を合成することができれば、新たな CO₂ 利用技術および生分解性高分子合成法の確立につながる。そこで本研究は、生分解性高分子の一つであるポリ乳酸を CO₂ と光エネルギーからピルビン酸、乳酸を経てポリ乳酸の合成を目的とした。本発表は、その過程の中のピルビン酸光還元に基づく乳酸生成に関する研究を報告する。ピルビン酸の光還元には、可視光駆動型水素発生系で用いられる可視光増感剤、電子伝達体およびポリビニルピロリドンで分散した白金ナノ微粒子 (Pt-PVP) からなる光酸化還元系¹⁾を適用した (図 1)。

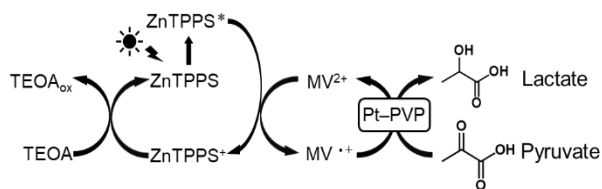


図 1. 電子供与体にトリエタノールアミン (TEOA), 可視光増感剤に亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (ZnTPPS), 電子伝達体にメチルビオローゲン (MV), 触媒に Pt-PVP を用いた可視光駆動型選択的ピルビン酸還元系

2. 実験

TEOA (0.20 M), ZnTPPS (17 μM), MV (1.0 mM), Pt-PVP (白金換算 ; 160 μM) およびピルビン酸 Na (0 ~10 mM) を含む反応溶液にハロゲンランプを光源に用い可視光を照射することで反応を開始した。原料であるピルビン酸および生成した乳酸はイオンクロマトグラフィーにより定量した。

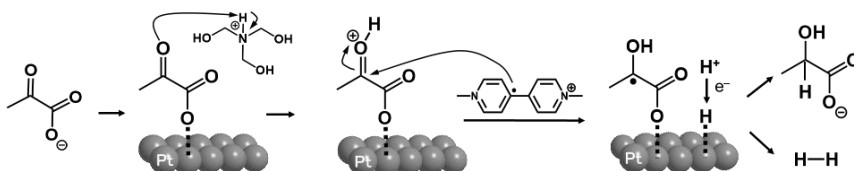


図 2. 推定乳酸生成機構

3. 結果と考察

TEOA, ZnTPPS, MV, Pt-PVP およびピルビン酸 Na (2 mM) を含む反応溶液に可視光を 24 時間照射した結果、光照射時間とともに定常的に乳酸が生成し、ピルビン酸の約 40%が乳酸へと還元された²⁾。

この反応系では、乳酸生成に加え水素生成が同時に進行し、水素は溶媒中のプロトンが白金に吸着して発生したと考えられる。乳酸および水素生成は競争的に進行しており、ピルビン酸初濃度を高くすることで水素生成を抑制し、乳酸生成のみ促進することに成功した。

次に、ピルビン酸光還元系に対する pH の影響を調べた。塩基性条件では乳酸および水素生成の両者ともが抑制された。これは乳酸および水素生成にはどちらもプロトンを必要とするため、プロトン濃度の低い塩基性条件では両者とも抑制されたと考えられる。これに対し酸性条件では、プロトン濃度が高いにも関わらず、水素生成は抑制され乳酸生成のみ促進された。この現象を明らかにするために、プロトン化された TEOA 濃度 ([TEOAH⁺]) および乳酸生成の相関関係を調べた。その結果、[TEOAH⁺]が高くなるにつれて乳酸生成が増加した。酸性条件下では TEOA の大部分が TEOAH⁺として存在しており、ピルビン酸のカルボニル基のプロトン化を促進することが示唆された。したがって、[TEOAH⁺]の高い酸性条件では乳酸生成が促進されたと考える。

これらの結果を踏まえ、ピルビン酸光還元系に基づく乳酸生成機構を推定した (図 2)。

1) Y. Amao, *ChemCatChem*, **3**, 458 (2011) .

2) Y. Kita, Y. Amao, *New J. Chem.*, **45**, 11461 (2021) .