



班員から

金属錯体触媒による CO₂ 還元反応： 一酸化炭素／ギ酸生成選択性に関する最近の議論

A04 班 石田 斉

あけましておめでとうございます。今年度より A04 班に加えていただき、主にルテニウム錯体を触媒とする光化学的 CO₂ 還元反応について研究を進めています。宜しくお願いします。今回、ニュースレター執筆の機会をいただきましたので、近年、私達が関連する分野で話題となっている CO₂ 還元反応生成物の選択性に関する議論をご紹介しますと思います。

CO₂ は電気化学的に二電子還元を受けると一酸化炭素(CO)またはギ酸(HCOOH)が生成します。この二電子還元反応は様々な遷移金属錯体が触媒します。多くの錯体触媒が CO を生成するのに対し、私達が研究しているルテニウム-ビピリジン錯体は、CO とギ酸の両方を生成し、反応条件によってその選択性が変化します。ここで CO 生成に関しては、CO₂ が還元型金属中心に炭素原子で配位した η^1 -CO₂ 付加錯体 ($[M-CO_2]^{(n-2)+}$) が生成し、さらにプロトンと反応することにより O²⁻ を OH⁻ として脱離してカルボニル錯体 ($[M-CO]^{n+}$) を与える機構により進行すると考えられます (図 1)。[1] ここで M-CO₂ から M-CO への反応は、O²⁻ を CO₂ との反応により CO₃²⁻ として脱離する場合や、不均化反応 ($2[M-CO_2]^{(n-2)+} \rightarrow [M-CO]^{n+} + [M]^{(n-2)+} + CO_3^{2-}$) により生成する場合があります、金属と配位子の組み合わせに依存します。

一方、ギ酸生成には二つの機構が考えられています。一つは上記の η^1 -CO₂ 付加錯体がプロトン化することにより生じるカルボン酸錯体 ($[M-C(O)OH]^{(n-1)+}$) が還元されることでギ酸を生成する機構です。もう一つは還元型金属中心に CO₂ ではなく H⁺ が配位することにより生じるヒドリド錯体 ($[M-H]^{(n-1)+}$) が CO₂ 挿入反応を起こし、フォーマート錯体 ($[M-OC(O)H]^{(n-1)+}$) を経由する機構です。CO₂ を選択的にギ酸へと還元する触媒反応ではヒドリド錯体経由の機構で進行していると考えられることが多いのですが、私達が研究しているルテニウム-ビピリジン錯体触媒系では、系中のプロトン強度が強い場合、CO 選択性が向上することが知られています。カルボン酸錯体とプロトンとの反応からカルボニル錯体を生成する平衡反応によりこの生成物選択性が説明できることから、私達はカルボン酸錯体経由の機構を支持しています。

また私達は最近、*trans*(Cl)-Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ を触媒とする CO₂ 還元反応の反応生成物が触媒濃度に依存し、低濃度条件下では CO 選択性が高く、触媒濃度が高く

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
領域略称「人工光合成」領域番号 2406
人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
実用化に向けての異分野融合

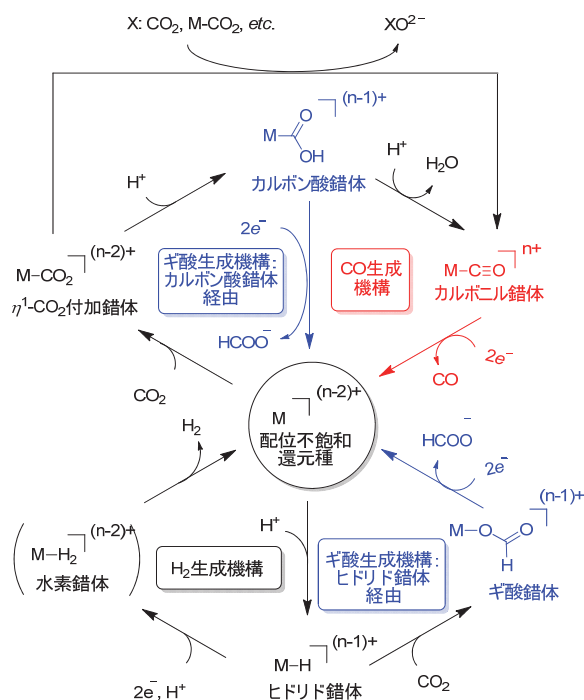


図 1. 金属錯体による CO₂ 還元触媒反応機構。

なるにつれてギ酸選択性が向上することを見出し、この現象を触媒高濃度条件では触媒二量体が生成し、この錯体がギ酸を選択的に生成すると説明しました。[2] 特に、2,2'-ビピリジン配位子の 6,6' 位に嵩高い置換基であるメシチル基を導入した *trans*(Cl)-Ru(6Mesbpy)(CO)₂Cl₂ を新規に合成し、この錯体が立体障害により触媒二量化を抑え、選択的に CO が生成することを示しました。しかしこのすぐ後に、Kubiak らのグループが同じメシチル錯体による電気化学的 CO₂ 還元反応において、ヒドリド錯体経由で生成したフォーマート錯体が、還元反応条件下、カルボン酸錯体に転移して OH⁻ を脱離し、カルボニル錯体を生成することによって CO を生じるという反応機構を提案しました。[3] 彼らが提案しているフォーマート錯体から CO が生成する過程や、私達が支持するカルボン酸錯体からギ酸が生成する過程などにはまだ不明な点が多いですが、CO₂ 還元生成物の制御に関連して重要な議論であり、今後の研究が待たれるところです。

今年の 3 月に開催される日本化学会 第 96 春季年会 (同志社大学 京田辺キャンパス) では、生物系の研究者を交えて、CO₂ 資源化をテーマに特別企画を行います。興味のある方はご参加いただければ幸いです。

- [1] 「人工光合成：光エネルギーによる物質変換の化学」
石谷 治・野崎浩一・石田 斉編著、三共出版(2015)。
[2] Kuramochi, Y., et al., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 3063.
[3] Machan, C. W., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 8564.



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

シンポジウム報告

Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPPCS2015)

(第3回 複合系の光機能化学国際会議)

主催：複合系の光機能研究会

共催：文部科学省研究費補助金新学術領域「人工光合成による太陽エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」・日本化学会フロンティア生命化学研究会

会期：2015年12月12日(土)～14日(月)

会場：Makena Beach Resort, Maui, Hawaii, U.S.A.

Organizers: Hitoshi Ishida, Kazuyuki Ishii, Garry Hanan, Zhong-Ning Chen, Peter C. Ford

本国際シンポジウムは、環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM)に合わせて5年ごとに開催され、今回で3回目となります。PACIFICHEMには多くの研究者が集まり、意見交換や情報収集がしやすい半面、参加者が多過ぎるために深い議論ができないという指摘があることから、PACIFICHEMに参加する光化学分野の研究者を中心に、比較的少人数で集まって議論を深めようという趣旨で始まりました。本シンポジウムは、金属錯体ならびに超分子系の光化学の基礎研究から応用研究まで幅広く議論するものですが、今回は発光材料・センサーなどのマテリアル研究、光治療・バイオイメージングなどの生体関連系への応用に加え、近年の人工光合成研究の進展に伴い、光触媒反応の研究成果も多く発表されました。

基調講演には井上晴夫先生(首都大東京)に、“How Can We Get Through the Bottle Neck in Artificial

Photosynthesis?: An Alternative Route of Water Oxidation”

と題してご講演いただき、人工光合成研究のこれまでの成果と今後の課題を指摘いただきました。この後、29件の招待講演、3件の口頭発表(selected)、9件のポスター発表が行われました。いずれも最新の成果を熱くご講演いただきましたが、マテリアル研究では光照射に伴って結晶が“ジャンプ”する動画を示した関根宏先生(北大院工)のご講演が、生体関連系ではCO₂光放出について講演された Alexander Schiller 先生(Friedrich Schiller Univ., Germany)が、光触媒分野では銅錯体を光増感剤、鉄錯体を触媒とする貴金属を用いないCO₂光還元触媒系を報告した竹田 浩之先生(東工大院理工)のご講演に注目が集まっていました。また、ポスター発表に先立ち、ポスター発表者による2分間のプレビューを行いました。参加者からは非常に分かりやすかったと好評でした。

過去2回のシンポジウムは、コナ(ハワイ島)で開催されましたが、ホテルの都合で今回は初めてマウイ島で行いました。3日間という短い期間で、あまりマウイ島を楽しむ時間はありませんでした。参加者の皆様にはサイエンスとディスカッションを楽しんでいただけたと思います。最後になりましたが、今回、新学術領域「人工光合成」には共催いただき、多大なご支援を賜りました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

(A04 班 石田 斉)

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第3巻・第10号(通算第34号)平成28年1月5日発行

発行責任者：井上晴夫(首都大学東京 都市環境科学研究科)

編集責任者：八木政行(新潟大学 自然科学系)

<http://artificial-photosynthesis.net/>

