



班員から

低濃度の二酸化炭素を還元できる光触媒をめざして A04 班 森本樹

もし学生から、「化合物 X を 0.04% で得たのですが、これを使って次の反応に進んでもよいですか?」と問われたら、合成系の教員ならきっと、「0.04%!?! 収率が低すぎるね、次に進んでもいいけど、今後のことを考えると、もっと収率よく X を得る反応を開発しないとね。」等と答え (た後に、その学生の実験ノートを確認する) にちがいがありません。こんな時、合成屋であれば、現在の合成法や反応条件の問題点を見極め、文献や自分の経験・勘からその化合物を収率よく合成する方法を編み出し、最終目的物に向けて新しいスキームを考えるでしょう。

では、「化合物 X = 二酸化炭素(CO₂)」ならばどうでしょうか? 流石の合成屋でも、「CO₂ はガス屋さんから買ひましよう」となります。目的が合成であれ光触媒反応であれ、CO₂ を使う実験には純度の高い CO₂ ガスを用いるのが当然だと思います。一方、潤沢で純粋な CO₂ を使用できる実験室から、濃度上昇が懸念されている CO₂ が、現在でも空気中に 0.04% しか存在しない自然界に目を移すと、光合成がいかに驚異的な反応系であるかを改めて思い知らされます。

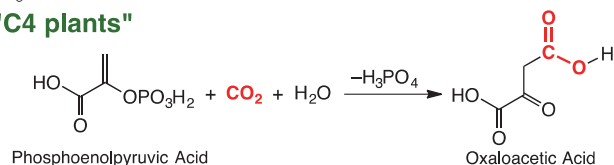
この光合成に一步でも近づくべく、2015 年 4 月から A04 班に参加させていただき、希薄な CO₂ を光エネルギーを使って、いかに還元するかという課題に取り組んでいます。自然界では 0.04% の CO₂ を使わざるをえないのに対して、これまでの光触媒系では純品の CO₂ を使っているのには合理的な理由があります。その調達のしやすさはもちろん、開発した光触媒がどの程度の性能を持っているかを擬一次反応的な条件で確認するというのも大きな点です。しかし、人工光合成を実装する際には、この低濃度 CO₂ の処理が一つの大きな問題になると考えています。

光合成は地球という大きな反応容器の中で、数十億年という長い時間をかけて進化し、その非常に精緻で洗練された反応系を獲得することで、0.04%CO₂ の処理を可能にしています。特に、比較的厳しい環境で育つ C4 植物には、CO₂ の還元を担うカルビン・ベンソン回路に加えて、空気中の希薄な CO₂ をハッチ・スラック回路でまず濃縮する機能が備わっており、光合成の効率化が図られています (図 1 上)。

CO₂ 還元だけでなく、このような CO₂ 濃縮の機能も併せ持つ金属錯体光触媒を見出しました。^[1] この錯体は特別な新規錯体ではなく、CO₂ 還元光触媒として従来からよく用いられてきたレニウム(I)錯体で、光触媒

反応の電子源としてよく用いられるトリエタノールアミン (TEOA, N(CH₂CH₂OH)₃) 存在下で、効率良く CO₂ を捕捉することが明らかになりました。その CO₂ 捕捉の機構は、TEOA がアルコキシド配位子として配位したレニウム錯体の Re-O 結合に、CO₂ が挿入する様式であることもわかりました (図 1 下)。これは、C4 植物がホスホエノールピルビン酸で CO₂ 分子を取り込み、オキサロ酢酸を生成する反応を彷彿とさせます。

"C4 plants"



"Re(I) Complexes"

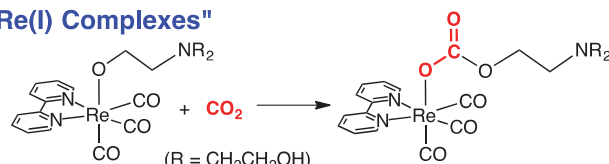


図 1. C4 植物とレニウム(I)錯体による CO₂ の捕捉。

このレニウム錯体が CO₂ を捕捉する反応の平衡定数は、TEOA を用いる通常的光触媒反応においては、CO₂ 捕捉錯体がほぼ完全に生成する程度の大きさです。実際に、レニウムトリカルボニル錯体を光触媒として用いると、その反応初期の段階で、CO₂ を捕捉した錯体が主要な化学種として確認されました。さらに、この CO₂ 捕捉錯体を利用して、最高の反応量子収率を示す CO₂ 還元光触媒系も実現しています。^[2]

現在、TEOA 等の添加剤を必要としない低濃度 CO₂ 還元光触媒系を目指して、新たな金属錯体光触媒の研究を進めています。長い年月をかけて進化してきた光合成を、数年、数十年のスパンで追いつき、超えることはそう簡単ではないと思いますが、将来の人工光合成の最終形態の中に、CO₂ 濃縮の機能を付与した光触媒が組み込まれていることを夢見つつ、本領域に貢献していきたいと思っています。今後とも領域会議等での議論やご意見・ご助言をよろしくお願い致します。

[1] Morimoto, T.; Nakajima, T.; Sawa, S.; Nakanishi, R.; Imori, D.; Ishitani, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825.

[2] Morimoto, T.; Nishiura, C.; Tanaka, M.; Rohacova, J.; Nakagawa, Y.; Funada, Y.; Koike, K.; Yamamoto, Y.; Shishido, S.; Kojima, T.; Saeki, T.; Ozeki, T.; Ishitani, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266.