

## ルテニウム複核錯体を光触媒として用いた CO<sub>2</sub> から CO への還元反応を開発

ルテニウム (Ru) 複核錯体を、自己光増感能を有する光触媒として用い、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) から高選択的に一酸化炭素 (CO) を与える光触媒的還元反応を開発しました。気相中の初期 CO<sub>2</sub> 濃度を 1.5% まで下げてもこの反応は高効率に進行し、加えた CO<sub>2</sub> をほぼすべて CO に変換できることが示されました。

植物の光合成のように、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵することで、資源問題や地球温暖化などの環境・エネルギー問題の解決に寄与できると期待されます。その方法の一つとして、現在、光エネルギーを利用して二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を有用物質に変換する技術の開発が盛んに研究されています。

本研究では、ルテニウム (Ru) 複核錯体を、自己光増感能を有する光触媒として用い、高選択的に一酸化炭素 (CO) を与える高効率な光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応を開発しました。光触媒として Ru 複核錯体を含むジメチルアセトアミド/H<sub>2</sub>O 混合溶媒に犠牲還元剤を加え、1 気圧の CO<sub>2</sub> 雰囲気下、中心波長 450 nm の光を 10 時間照射した結果、加えた犠牲還元剤と基質である CO<sub>2</sub> がすべて消費され、CO が 99% 以上の選択性で生成していることが確認されました。また 450 nm における量子収率は、最大で 19.7% と決定できました。気相中の初期 CO<sub>2</sub> 濃度を 1.5% まで下げても、この Ru 複核錯体による光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応は高効率に進行し、加えた CO<sub>2</sub> をほぼすべて CO に変換できることが示されました。

今回開発した Ru 複核錯体では、2 つの Ru 錯体部位が互いに光増感作用を及ぼす上に、非常に強いキレート効果により反応条件における錯体触媒の安定性が高められたと考えられます。今後は、触媒活性をさらに高め、大気と同等の CO<sub>2</sub> 濃度 (およそ 420 ppm) でも、高効率に CO<sub>2</sub> 還元反応が進行する反応系を創出する予定です。

### 研究代表者

筑波大学 大学院数理物質系化学域

小島 隆彦 教授

## 研究の背景

現在、世界のエネルギー源の約 80%を占める石油や石炭などの化石燃料は、太古の時代の大气中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が、植物の光合成によって炭化水素化合物となったものであり、化石燃料を燃料として消費することは、太古にあった CO<sub>2</sub> を現代の大气に放出することに他なりません。CO<sub>2</sub> は温室効果をもたらすとされ、大气中の CO<sub>2</sub> 濃度が上昇することで地球温暖化が進行し、さまざまな環境問題を引き起こしていると言われてしています。

化石燃料への依存から脱却するため、近年、化石燃料に依存しないクリーンなエネルギーとして、水力、地熱、太陽光などの再生可能エネルギーを使った発電が注目を集めています。しかし、自然現象をエネルギー源として利用する場合、発電量が日々大きく変動して不安定な上に、得られた電気エネルギーは貯蔵が難しいという問題があります。一方、植物の光合成のように、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵することで、上述のさまざまな問題を解決できると期待されます。そのための手法の一つとして、光触媒<sup>注1)</sup>的に CO<sub>2</sub> を固定化する技術は、現在、盛んに研究が進められており、化石燃料に依存しないクリーンで持続可能な社会を構築する上で大きな期待を集めています。中でも、光増感剤<sup>注2)</sup>と触媒の両方の機能を持った自己光増感型の均一系触媒は、触媒設計の際に光増感剤と触媒間の電子移動効率を考慮する必要がなく、高効率な光触媒系が得られると期待されています。

## 研究内容と成果

本研究チームは、ルテニウム (Ru) 複核錯体 (図 a) を自己光増感能を有する光触媒として用い、CO<sub>2</sub> から高選択的に一酸化炭素 (CO) を産生する高効率な光触媒的還元反応を開発しました。この Ru 複核錯体は、Ru 源となる化合物のエタノール溶液に、エタノールに溶解させた Ru 複核錯体の補助配位子である六座配位子を滴下し、加熱還流することで合成しました。得られた Ru 複核錯体の単結晶 X 線構造解析<sup>注3)</sup> (図 b) では、2つの Ru 中心が同じ鏡像異性体<sup>注4)</sup>構造を有しており、結晶中にラセミ体<sup>注5)</sup>が混合物として含まれることが示されました。

この Ru 複核錯体を光触媒として光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応を行いました。ジメチルアセトアミド (DMA) /H<sub>2</sub>O (体積比 4 : 1) 混合溶媒に、光触媒 Ru 複核錯体 (0.1 mM) と犠牲還元剤<sup>注6)</sup>として 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH、約 0.10 M) を加え、1 気圧の CO<sub>2</sub> 雰囲気下、中心波長 450 nm の光を 10 時間照射しました。得られた気相中の生成物をガスクロマトグラフィー<sup>注7)</sup>によって定量したところ、加えた BIH と CO<sub>2</sub> がすべて消費され、CO が 99%以上の選択性で生成していることが確認されました (図 c)。また、450 nm における量子収率<sup>注8)</sup>(Φ)は、最大で 19.7%と決定できました。これは、これまでに報告されている自己光増感型の光触媒の中で最大値に匹敵し、高い効率で光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応が進行していることを示します。さらに、触媒反応後の溶液に、新たに同量の BIH を加え、気相を 1 気圧の CO<sub>2</sub> で置換してから光照射を行い、光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応を繰り返しました。その結果、触媒反応を繰り返しても、ほぼ同量の CO が生成し、Ru 複核錯体は触媒反応後も分解せず、同様の光触媒活性を示すことが明らかになりました。3 回の繰り返し触媒反応を行うと、合計の触媒回転数は、延べ 26 時間で 2400 回になりました。また、気相中の初期 CO<sub>2</sub> 濃度を 1.5%まで下げても、この反応は高効率に進行し、加えた CO<sub>2</sub> をほぼすべて CO に変換できることが示されました。

種々の速度論的な調査の結果、この Ru 複核錯体による光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応の反応機構を、以下のよう推定しました。Ru 複核錯体は可視光を吸収して三重項励起状態となり、BIH から電子を受け取って一電子還元種となり、さらに BIH の一電子酸化生成物から脱プロトン化により生成する強い還元剤による還元を受け二電子還元種となります。その後、還元された配位子のピピリジン部位のトランス効果<sup>注9)</sup>により、二電子還元種のピピリジン部位 1 つが解離して空の配位座が生じ、この空の配位座を用いて錯

体と CO<sub>2</sub> が反応します。この過程が律速段階<sup>注10)</sup>であると推測されます。CO<sub>2</sub> は、錯体上に蓄えられた 2 電子と水のプロトンを受け取ってただちに CO となり、還元された配位子によるトランス効果がなくなったことでキレート効果<sup>注11)</sup>の影響が強くなり、解離していたピピリジン部位が、生成物である CO を追い出し、元の Ru 複核錯体に戻ることで、触媒サイクルが完結していると考えられます。

### 今後の展開

擬中心対称<sup>注12)</sup>を持つ同核複核錯体を自己光増感型の光触媒に用いた研究は、本研究が初めてです。このような複核錯体では、2 つの Ru 錯体部位がお互いに光増感作用を及ぼす上に、非常に強いキレート効果により、反応条件における錯体触媒の安定性を高められると考えられます。今回の実験条件で最も低い CO<sub>2</sub> 濃度は 1.5% でしたが、今後は、Ru 複核錯体の分子設計をより精密に最適化して触媒活性を高め、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度レベル (およそ 420 ppm) でも、高効率に触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応が進行する反応系を創出する予定です。

### 参考図

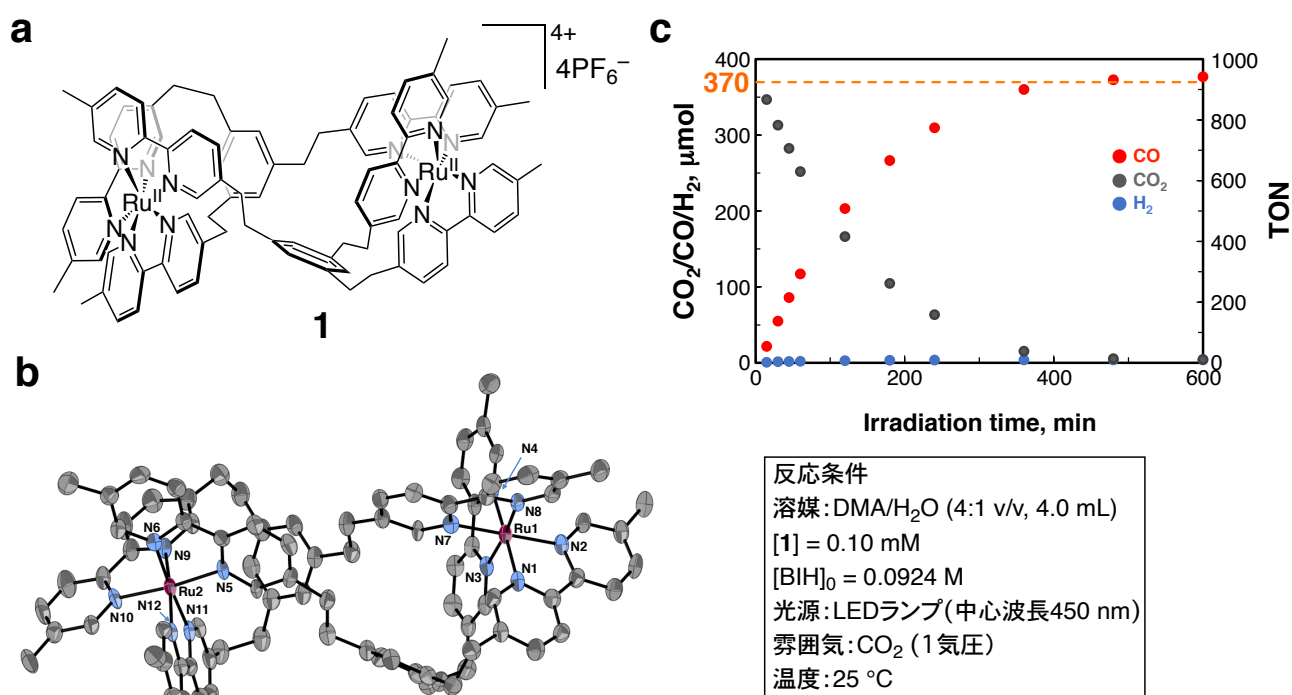


図 本研究に用いた Ru 複核錯体の構造 (図 a) と陽イオン部分の結晶構造 (図 b)、およびこの Ru 複核錯体を用いた光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元における基質 (CO<sub>2</sub>) と生成物 (CO および H<sub>2</sub>) 濃度の時間変化 (図 c)。

### 用語解説

注 1) 光触媒的 (反応)

触媒反応の中で、光エネルギーを駆動力として進行する反応の総称。

注 2) 光増感剤

光を吸収して得たエネルギーを他の物質に渡すことで、化学反応や発光を誘起する物質。

注 3) 単結晶 X 線構造解析

単結晶に入射した X 線が、特定の方向に多数の回折点を与える性質を用いて、結晶を構成する分子の構造を決定する解析手法。

注4) 鏡像異性体

ある分子とその鏡像が、互いに重ね合わせることができない時、それらは互いに鏡像異性体の関係にあるという。

注5) ラセミ体

互いに鏡像異性体の関係にある2種類の分子が等量存在し、その結果、旋光性を示さなくなった状態の化合物。

注6) 犠牲還元剤

光触媒反応などにおいて、自らは電子を触媒などに渡しながらか分解することで反応を進行させる化合物。

注7) ガスクロマトグラフィー

サンプルと移動相が共に気体であるクロマトグラフィーの一種で、気体や気化しやすい化合物の同定・定量に用いられる。

注8) 量子収率

光化学反応を起こした分子の個数  $m$  と、吸収された光子の個数  $n$  との比  $m/n$ 、もしくはそれを百分率に変換したもの。

注9) トランス効果

電子供与性の強い配位子などが、そのトランス位に位置する別の配位子の置換反応を促進する効果。

注10) 律速段階

いくつかの素反応が連鎖する反応において最も遅い素反応のこと。反応全体の反応速度に対して強い影響を及ぼし、その反応の振る舞いを決定づける。

注11) キレート効果

複数の配位座を有する配位子が中心金属から解離しにくくなり、金属錯体が安定化される効果。

注12) 擬中心対称

見かけ上、分子構造が中心対称（ある点に関して対称で、その点を中心に折り返す操作を行っても、元の構造に重なる）になっていること。本研究に用いた Ru 複核錯体は、2つの Ru 錯体部位がほぼ同じ構造を有するために、一方が光増感剤、もう一方が触媒として働き、この役割を入れ替えることが可能という特徴を有する。

### 研究資金

本研究は、科研費（21K18973, 21H01947, JP23H04902）などの研究プロジェクトの一環として実施されました。

### 掲載論文

【題名】 Self-Photosensitizing Dinuclear Ruthenium Catalyst for CO<sub>2</sub> Reduction to CO  
(CO<sub>2</sub>をCOに還元するための自己光増感能を有するルテニウム複核錯体触媒)

【著者名】 Tomoya Ishizuka, Atsushi Hosokawa, Takuya Kawanishi, Hiroaki Kotani, Yipeng Zhi, Takahiko Kojima

【掲載誌】 Journal of the American Chemical Society

【掲載日】 2023年10月13日

【DOI】 10.1021/jacs.3c07685

**問合わせ先**

**【研究に関すること】**

小島 隆彦（こじま たかひこ）

筑波大学数理物質系化学域 教授

URL: <http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Site/Home.html>

**【取材・報道に関すること】**

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)