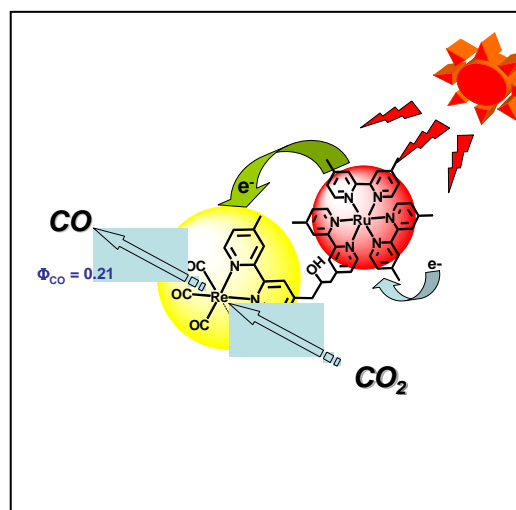


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-2. 錯体の光物性と触媒
小項目	1-2-1. 金属錯体光触媒を用いた二酸化炭素還元

概要（200字以内）

二酸化炭素光還元触媒として金属錯体は優れた性質を示す。電子移動を駆動する光増感剤と多電子還元触媒を混合した複合系を用いた二酸化炭素還元の量子収率は14%、単独でその両方の働きをするレニウム(I)錯体を用いた場合、36%が最高の値として報告されている。最近、光増感剤と多電子還元触媒を連結した超分子錯体光触媒が開発され、21%の量子収率が報告された。今後、水の光酸化触媒の開発が必要である。またそれと、二酸化炭素還元光触媒を連結するために、人工Zスキーム系の開発が望まれる。



現状と最前線

地球温暖化と化石燃料の枯渇の問題は、お互いにリンクしながら人類の将来に暗い影を落としている。太陽光をエネルギー源とし、二酸化炭素を還元資源化する光触媒の開発は、その対策として魅力的な研究課題である。金属錯体を光触媒として用いると、二酸化炭素の中心金属への配位というプロセスを活用することで、高い生成物選択性と反応効率を両立することが出来る。

二酸化炭素を安定な還元生成物に変換するためには、2電子以上を注入しなければならない。すなわち、二酸化炭素の多電子還元が可能な錯体触媒が必須となる。また、光によってこの反応が駆動しなければならないので、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) を代表例とする電子移動を駆動する光増感剤と組み合わせて用いる系がほとんどであった。このような複合光触媒系では、光増感剤による電子の汲み上げと触媒への電子移動のフラックスが同期しなければならず、効率や触媒の安定性を向上させることは容易ではない。これまでに報告された最高の量子収率は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ を触媒として用いた場合の14%である¹。

例外的な錯体光触媒として注目されているのが、レニウム(I)ジイミン錯体群である。この錯体は、単独で二酸化炭素を還元する光触媒として働くことができる。また、水が共存する条件でも水素はほとんど発生せず、高い効率で CO_2 からCOが選択的に生成するという優れた特

徴も有している²。CO 生成の量子収率は、これまで報告された均一系光触媒では最高の36%が達成されている³。

もう一つの試みとして、光増感剤と触媒を連結することで超分子光触媒の開発が行われている。報告されたほとんどの連結系は、そのモデル単核錯体の混合系より反応の効率が低下するものであったが、最近、ルテニウム(II)錯体とレニウム(I)錯体を非共役系の架橋配位子で連結することにより、飛躍的に反応の効率を向上させた超分子光触媒が開発された(図)⁴。この系の生成物選択性は高く、二酸化炭素は一酸化炭素へとほぼ選択的に還元され、水素発生はほとんど起こらない。また、CO 生成の量子収率は21%と高い値が報告されている^{4c}。

【参考文献】

1. H. Ishida, K. Tanaka, and T. Tanaka, *Chem. Lett.*, 339 (1988).
2. R. Ziessel, J. Hawecker, and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **69**, 1065 (1986).
3. (a) K. Koike, H. Hori, J. R. Westwell, M. Ishizuka, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, and O. Ishitani, *Organometallics* **16**, 5724 (1997). (b) H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, and T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **96**, 171 (1996).
4. (a) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, M. Furue, and O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **44**, 2326 (2005). (b) 佐藤俊介、石谷 治、*触媒*, **49**, 48-53 (2007). (c) S. Sato, K. Koike, H. Inoue, and O. Ishitani. *Photochem. Photobiol. Sci. in press*.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

水の酸化を駆動する錯体光触媒の開発が望まれる。これが達成するためには、4電子移動を駆動する錯体光触媒を創製しなければならない。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

水の還元と二酸化炭素還元機能の融合が必要である。そのために、2光子を順次的に吸収し、より高いエネルギーを必要とする化学反応を駆動する光触媒、すなわち人工Zスキーム系の開発が望まれる。2種の半導体を混合した系で、人工Zスキーム型の水の分解システムが開発されているが、電子の流れを制御する仕組みが本質的に作りにくい系であり、高効率は見込めない。太陽光利用に有利で、しかも二酸化炭素還元には強い金属錯体と酸化サイトとして能力の高い半導体の組み合わせが有望である。

錯体光触媒による二酸化炭素還元では、現在のところ2電子還元生成物、すなわち一酸化炭素とギ酸しか得られていない。最も望まれている生成物は6電子還元生成物であるメタノールであり、4電子以上の移動を駆動する錯体光触媒系の創製が望まれている。

キーワード

光触媒、多電子酸化還元、超分子錯体光触媒、二酸化炭素還元

(執筆: 石谷 治)