

## 微生物の酵素を模倣した新しい触媒系で人工光合成に成功

### 研究成果のポイント

1. 自然界の酵素の活性中心を模倣したニッケル錯体を触媒として用いて、99%以上の高い選択性で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を一酸化炭素(CO)に還元することに成功しました。
2. 本研究で用いたニッケル錯体の CO 生成における触媒回転数(TON)は 700 回以上に達し、1.4%の量子収率が得られました。
3. 人工光合成の実現に向けて、高価なレニウムやルテニウム錯体に代わる、コストパフォーマンスの高い、高効率かつ高選択的な二酸化炭素の光還元触媒として期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質科学研究科化学専攻 塚越 悠人(博士前期課程2年)と数理物質系化学域 小島 隆彦教授らは、国立研究開発法人産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 洪 達超研究員と共同で、第一遷移金属であるニッケルと硫黄を含む配位子<sup>注1)</sup>からなる錯体<sup>注2)</sup>を触媒<sup>注3)</sup>として用いた新しいCO<sub>2</sub>の光還元系を開発し、プロトンの還元による水素発生をほとんど伴わず、選択的にCO<sub>2</sub>をCOに還元することを実現しました。

光エネルギーを化学エネルギーへと変換する人工光合成<sup>注4)</sup>システムの実現は、深刻化する環境・エネルギー問題の解決や持続可能な社会の構築に向けた喫緊の重要課題として注目されています。本研究チームは、人工光合成システムを構成する反応の一つである、CO<sub>2</sub>の還元反応を可能とする均一触媒系<sup>注5)</sup>の開発に取り組み、自然界に存在する酵素の活性中心をモデル化したニッケル錯体を触媒に用いて、高効率かつ高選択的にCO<sub>2</sub>からCOへ光触媒的に変換することに成功しました。

本研究で開発されたニッケル錯体触媒は、これまで用いられてきた高価なレニウムやルテニウム錯体の代替触媒となることが期待されます。

本研究成果は、アメリカ化学会の「Journal of the American Chemical Society」誌に、2017年5月17日付で公開されました。

\* 本研究は、文部科学省科研費補助金 新学術領域研究 人工光合成「遷移金属錯体及びポルフィリン超分子を用いたCO<sub>2</sub>光還元系の開発」(研究期間:平成27~28年度、研究代表者:小島隆彦)によって実施されました。

### 研究の背景

自然界の緑色植物における光合成では、太陽光を利用して、水と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)から、最終的にグルコースなどの有機物を生産することで、太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換、貯蔵しています。深刻化する環境・エネルギー問題の打開策として、人工的に光エネルギーを利用して CO<sub>2</sub> を有用な化合物へと変換する「人工光合成システム」の技術を確立することは焦眉の課題です。CO<sub>2</sub> を資源として有効利用することができれば、化石燃料に過度に依存しないクリーンかつ持続可能な社会の実現に向けて大きな進歩が得られます。そのためには、極めて安

定な化合物である CO<sub>2</sub> を活性化し、有用な化合物へと変換する高性能な CO<sub>2</sub> 還元触媒の開発が必要不可欠です。

先行研究では、貴金属である白金やルテニウム、レニウムなどの金属錯体が、光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応に対して高い触媒活性を示すことが分かっていました[1]。しかし、安価なニッケルや鉄などを用いた金属錯体触媒は、CO<sub>2</sub> を還元するよりも先に水を還元し、水素を発生させてしまうことが課題でした。

## 研究内容と成果

本研究グループは、CO<sub>2</sub> の効率的還元反応に向けて、天然に豊富に存在する安価な金属を用いる戦略として、自然界の微生物が有する CO<sub>2</sub> と CO を相互変換する一酸化炭素デヒドロゲナーゼ (CODH) に着目しました。この酵素の活性中心は、硫黄を配位原子として有する鉄とニッケルを含むクラスター<sup>注6)</sup>であることが知られています。そこで、CODH 活性中心の構造をヒントに、まず硫黄原子を支持配位子を含むニッケル錯体1を合成し、X 線結晶構造解析によりその構造を決定しました(図 1)。この錯体を触媒とし、還元剤<sup>注7)</sup>及び光増感剤<sup>注8)</sup>存在下、波長が 450 nm の可視光を照射した際の触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応に対する触媒活性の評価を行いました(図 2a)。その結果、CO<sub>2</sub> より還元されやすいプロトンの還元による水素発生をほとんど伴わず、99%以上の選択性で CO<sub>2</sub> を還元し、化学原料として有用な CO が生成することを見出しました(図 2b)。その触媒回転数<sup>注9)</sup>は、50 時間で 700 回を超え、450 nm における量子収率<sup>注10)</sup>は 1.42%と決定されました。すなわち、本研究で開発したニッケル錯体1は、これまでに報告されたニッケル錯体よりもはるかに高い光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元活性を示すことがわかりました。また、ニッケル錯体1は、世界で初めての CODH 活性中心の機能モデルと位置づけられます。

さらに、ニッケル錯体による光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応について様々な反応条件で検討し、得られた結果から反応機構を推定しました(図 3)。光増感剤であるルテニウム錯体([Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>、bpy = 2,2'-bipyridine)が光を吸収することで励起状態となり、還元剤(BIH;図 2(a)参照)から電子を受け取り、1 電子還元されたルテニウム錯体([Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>)を生成します。その一電子還元種によって還元されたニッケル錯体1と CO<sub>2</sub> との反応により、反応中間体と想定されるニッケル-CO<sub>2</sub> 錯体が生成します。そのニッケル-CO<sub>2</sub> 錯体が水から水素イオン(H<sup>+</sup>)を得て水分子を放出し、CO が生成すると考えられます。同じ条件下で、炭素を同位体<sup>注11)</sup>ラベルした <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> を用いると <sup>13</sup>CO が得られることから、錯体1は確かに CO<sub>2</sub> を還元して CO を生成していることが示されました。

## 今後の展開

今回開発したニッケル触媒をベースに、今後、量子収率や錯体としての安定性を向上させ、より高活性な第一周期遷移金属を用いた錯体触媒を開発していく予定です。具体的には、配位子に工夫を施して、金属錯体上に CO<sub>2</sub> 還元により有利な反応場を構築するとともに、金属中心の性質を制御することにより、コストパフォーマンスに優れ、高効率かつ高活性な人工光合成系の構築を目指します。

参考図

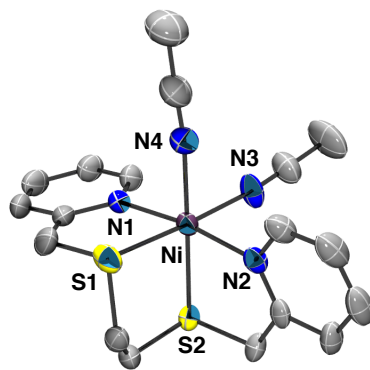


図 1 本研究で用いたニッケル錯体1の結晶構造

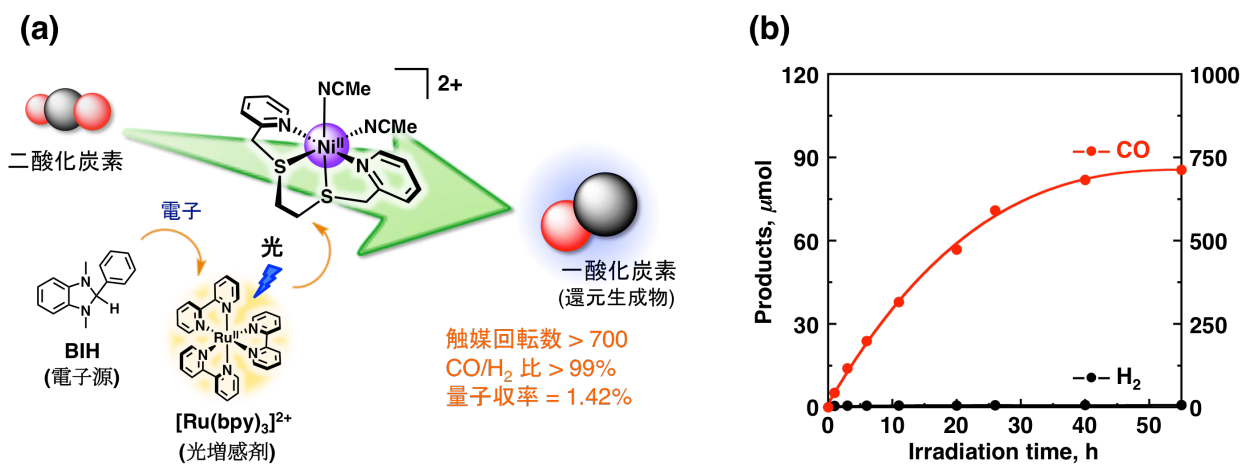


図 2 (a)今回の反応系における CO<sub>2</sub> 還元反応の模式図、および (b)光反応による生成物の経時変化。横軸は光照射時間、縦軸は生成物の物質量を示す。プロトンの還元による水素発生ではなく、CO<sub>2</sub>の還元によるCOの生成が選択的に進行する。

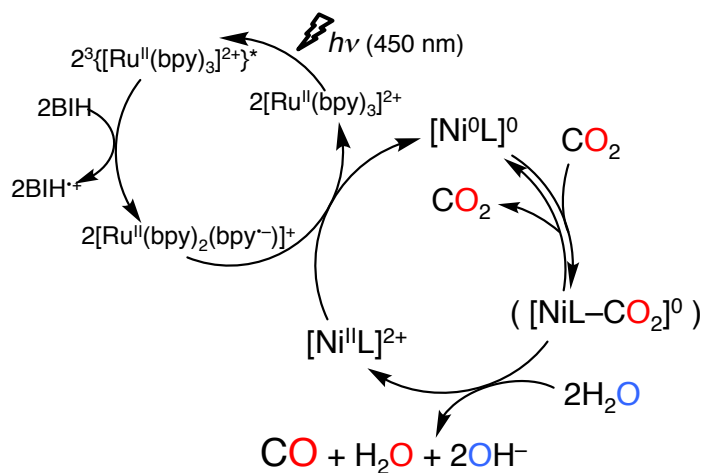


図 3 ニッケル錯体による CO<sub>2</sub> 還元の推定反応機構。光増感剤が還元的消光後、ニッケル錯体に電子を渡し、ニッケル錯体は反応中間体と想定されるニッケル-CO<sub>2</sub> 錯体となった後に、還元生成物として CO を放出すると考えられる。

## 用語解説

### 注1) 配位子

金属錯体において、金属又は金属イオンに結合している物質。有機化合物だけでなく、無機化合物も配位子として用いられる。

### 注2) (金属)錯体

配位子としての無機・有機分子又はイオンが金属原子又は金属イオンに結合して形成される、金属を含む1つの集合体としての分子又はイオン。

### 注3) 触媒

それ自身は反応の前後で変化せず、化学反応を促進させる物質。

### 注4) 人工光合成

人工的な化合物を用いて、光のエネルギーを利用した物質変換を実現すること。

### 注5) 均一触媒系

触媒として機能する物質が、反応する化合物とともに溶媒に完全に溶解している触媒反応系。

### 注6) クラスタ

金属イオンが複数個集まって形成される金属錯体の形態の総称。

### 注7) 還元剤

電子を与える試薬。

### 注8) 光増感剤

光を吸収して得たエネルギーを他の分子に渡すことで、本来光を吸収しない化合物による反応の進行を助ける役割をする物質。

### 注9) 触媒回転数

均一系触媒反応において、触媒 1 分子が反応過程で生産する反応生成物の分子数。触媒 1 分子が原料及び反応試薬と反応して生成物を与えて元に戻る過程(触媒サイクル)を一回転すると、1 分子の生成物が得られることから、触媒サイクルが回った回数に相当する。

### 注10) 量子収率

吸収した光子の量に対する反応で生成した物質の量の百分率。

### 注11) 同位体

原子番号が同じ元素で、原子核に含まれる中性子数の違いによって、原子量が異なるもの。水素と重水素など。

## 参考文献

- [1] Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O., Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using metal complexes. J. Photochem. Photobiol., C 2015, 25, 106–137.

## 掲載論文

【題名】 Visible-Light-Driven Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by a Ni(II) Complex Bearing a Bioinspired Tetradentate Ligand for Selective CO Production

(選択的な CO 生成反応のためのバイオインスパイアード四座配位子を有するニッケル錯体による可視光駆動の光触媒二酸化炭素還元)

【著者名】 Dachao Hong(洪 達超), Yuto Tsukakoshi(塚越 悠人), Hiroaki Kotani(小谷 弘明), Tomoya Ishizuka(石塚 智也), Takahiko Kojima(小島 隆彦)

【掲載誌】 Journal of the American Chemical Society(DOI: 10.1021/jacs.7b01956)

問合わせ先

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