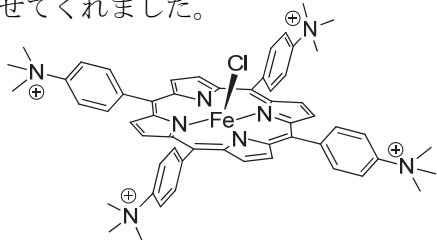




分子触媒開発における 温故知新：CO₂還元の場合

神奈川大学 松原康郎

分子触媒開発者にとって 2017 年は色々な発見があり、忘れられない年となりました。例えば、ポルフィリンという有機分子をまとった鉄錯体(下図)を触媒に用いて、二酸化炭素(CO₂)をメタンまで光化学的に還元できることがわかりました[1-2]。この 40 年、研究者達は CO₂ に 2 電子を注入することにより一酸化炭素やギ酸、6 電子注入することによりメタノール、さらには 8 電子注入することによりメタンへと CO₂ を還元する分子論的な方法を模索してきました。その一方で、金属担体や固体触媒の研究もかなりの進展を見せ、最近では、表面構造の微細な制御によって、分子触媒の十八番であった生成物の選択性や効率の高さについても目を見張るようになってきており[3]、「分子論的なアプローチ、危うし」という状況になりつつあるのではないかと、私の最近の印象でした。そのような中、この鉄錯体は分子触媒の可能性を再確認させてくれました。



興味深いのは、CO₂ 還元の分野に限ると、この鉄錯体の配位子が一度は忘れられてしまっていた(?)ということです。ポルフィリンという分子は我々の生活になじみ深く[4]、例えば、植物の葉の中にある葉緑体を構成している分子の一つはポルフィリンのマグネシウム錯体です。小学校や中学校の理科実験で、葉っぱをエーテルに浸すと緑色の物質が抽出されるという現象を観察された方もおられるかもしれません。ポルフィリン分子は色々な元素と錯体を作ることがで

き、その色合いが鮮明で独特であるので、CO₂ 還元の分野でも古くより注目されてきました。その過程の中で、この配位子はコバルトの錯体として 1986 年には水中での CO₂ 還元の能力が検討されていたのです。1989 年には、Sauvage 先生(2016 年にノーベル化学賞を受賞)がこの錯体を含めて CO₂ 還元の今後の方向性について総説[5]で詳しくまとめられており、この総説を再読しながら、当時の分析技術がそこまでの水準に達していなかったからなのか、鉄錯体特有の現象なのか、はたまた自分が現役の研究者だったとしたらどうしただろうかと考えてしまいます。当時はまだ、「CO₂ 還元を選択的に還元する」ということ自体が手探りで、新規配位子の探索に明け暮れていた時代のようにも思えます[6]。

来る 10 年、より良い CO₂ 固定化方法を探求する動きは年ごとに増すものと思われ、忘れることなく、高効率な分子触媒系をより体系的に構築することが求められるのではないのでしょうか？触媒の性能を系を問わずに評価できるような仕組み[7]も、その一つの基盤となるでしょう。近年では、分子触媒開発における永遠のテーマである「新規配位子の開発」に加えて、「新たな第 2 配位圏を創出する」、いわゆる従来の錯体の周辺環境を整備するという研究も重要視されるようになってきています。人工知能による深層学習という「黒船」が到来する可能性もあり、次の 10 年でどのような結果となるのか、目が離せません。

[1] J. Bonin and M. Robert *et al.*, *Nature* **2017**, 548, 74-77. [2] G. M. Miyake and M. Robert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17830-17834. [3] K. Rajeshwar *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 332-338. [4] 森重樹, *化学と教育* **2015**, 63, 600-601. [5] J. P. Collin and J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 93, 245-268. [6] C. Creutz, *Carbon Dioxide Binding to Transition-Metal Centers In Electrochemical and Electrocatalytic Reaction of Carbon Dioxide*; B. P. Sullivan, K. Krist, and H. E. Guard, Eds.; Elsevier, 1993. [7] Y. Matsubara, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1886-1891.