



40 年来の謎の解明を目指して

広島大学 鴨川 径

ニュースレターへの寄稿の機会をいただき、ありがとうございます。私は昨年度、石谷治先生のご指導の下で博士号を取得しました。現在は広島大学で、引き続き石谷先生の下で特任助教として研究を続けています。本稿では、Ru(II)-Re(I) 二核錯体 **RuC2Re** (図 1) による CO₂ 還元光触媒反応の機構研究を紹介いたします。

Lehn らは、*fac*-[Re^I(diimine)(CO)₃L]⁺型錯体が DMF-トリエタノールアミン(TEOA)混合溶媒中で、CO₂ を CO に選択的に還元する光触媒として機能することを報告しました^[1]。以来、Re 錯体は様々な光触媒系に応用されてきました。私たちのグループは、脱プロトン化した TEOA が配位した Re(I)錯体の Re-O 結合に CO₂ が挿入された炭酸エステル錯体が、中間体として生成することを明らかにしました^[2]。さらに、この錯体と Ru 光増感剤をエチレン鎖で架橋した **RuC2Re** が、高い耐久性と量子収率で CO₂ を CO に還元することを見出しました。しかし、捕集された CO₂ が CO に還元される反応の機構は長らく未解明でした。

RuC2Re による CO₂ 還元反応の機構研究は、私が石谷研究室に配属された直後に与えられたテーマでした。当時、合成よりも物理化学に関心を抱いていた私は、レーザーを使った実験ができることに惹かれ、このテーマを選びました。研究は、研究室に導入されたばかりの UNISOKU の過渡吸収測定装置(picoTAS)を使った実験から始まりました。その後、九州大学の恩田健先生と宮田潔志先生のご協力の下、pump-probe 法による時間分解赤外分光 (TR-IR) 測定を行いました。CO 配位子や捕集された CO₂ の振動エネルギー変化を追跡できる TR-IR 測定は、触媒中間体の同定にきわめて有効です。こうした分光測定によって、Ru 光増感部の還元的消光と、それに続く Re 触媒部への分子内電子移動、さらに犠牲還元剤の

酸化により生じたラジカル種による反応の詳細が明らかとなりました^[3]。

これらの一電子還元種 **RuC2(Re)⁻** の生成過程は、ナノ秒~マイクロ秒の時間スケールで進行します (図 1(a))。しかし、さらに研究を進めていくと、**RuC2(Re)⁻** の後続過程はサブ秒の時間スケールで進行し、一電子目の還元過程との間に時間スケールの大きな乖離があることが分かってきました。そこで今度は、名古屋大学の野口巧先生、加藤祐樹先生のご協力の下で、数十ミリ秒~分スケールでの測定が可能な rapid-scan-FTIR 法による TR-IR 測定を行い、二電子目の還元や CO 放出を含む多段階の後続過程を明らかにしました (図 1(b-d))^[4]。

中間体の構造や反応速度などの情報は、より優れた光触媒の開発には不可欠ですが、その解明は容易ではありません。多くの光触媒反応において、光物理過程や光誘起電子移動反応などの”速い”反応と、複数の電子やプロトンが関与する CO₂ 還元反応の間には時間スケールの隔たりがあります。そのため、幅広い時間領域をカバーできる測定手法が求められます。本研究では、多くの先生方のご支援を得ることで、Lehn らの報告から約 40 年間未解明であった、Re(I)触媒による CO₂ 還元反応機構の全容を解明しました。この成果を足掛かりとして、より優れた光触媒の開発に取り組んでいます。

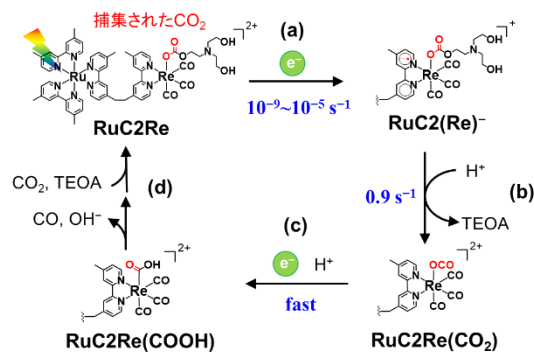


図 1. **RuC2Re** による CO₂ 還元反応機構

- [1] J. M. Lehn, et. al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 536. [2] T. Morimoto, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16825. [3] K. Kamogawa, et. al., *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9682. [4] K. Kamogawa, et. al., *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 2074.