



CO₂分子の屈曲活性化

名古屋大学 山本宗昭

地球温暖化の主因である二酸化炭素 (CO₂) は、熱力学的に極めて安定な分子であり、その変換・固定には高いエネルギー障壁が伴う。CO₂分子は直線構造 (O=C=O) をとることで、電子的にも構造的にも反応に対して不活性な状態にある。この直線構造を破り、分子を「屈曲 (bending)」させることは、CO₂の活性化の鍵となる。本稿では、その一つの有望な戦略として、ルイス酸とルイス塩基の協奏的作用による屈曲活性化について紹介する。

CO₂は炭素が正電荷 (δ^+)、酸素が負電荷 (δ^-) を帯びており、電子受容体 (ルイス酸) と電子供与体 (ルイス塩基) の両者に応答する性質を持つ。このため、CO₂の C 原子にルイス塩基、O 原子にルイス酸を選択的に配置することで、分子内で双方向の引力が発生し、CO₂の直線構造が屈曲する。

このようなルイスペアを空間的に近接させながらも直接結合させずに配置した FLP (Frustrated Lewis Pairs) [1]は、反応性の高い活性部位を形成する概念であり、酸性部位は酸素原子の孤立電子対を引き寄せ、塩基性部位は炭素原子に電子を供与する。このような電子の「押し合い効果 (push-push effect)」[2,3]によって、CO₂分子はその対称性を失い、分子構造が屈曲する。CO₂の屈曲や C-O 結合長の変化は、分子軌道の形状とエネルギー準位を大きく変化させることが知られており、CO₂の反応性を大きく高める[4]。

実際に、このような FLP 構造は、In₂O_{3-x}(OH)_y[5]や CeO₂[6]、CoGeO₂(OH)₂[7]といった酸化物材料の表面において構築されており、水素分子や CO₂分子の活性化に利用されている。特に FLP の構築は、光

触媒中の CO₂ 吸着サイトを増加させ、活性領域空間を形成するだけでなく、分子内ドナー・アクセプター分極による電場を形成することにより、電子雲の再分布を誘導し、光生成電荷の非局在化を促進する可能性がある。[8]

最近では水素結合媒介 FLP も提案されており、ここではルイス塩基としての窒素や酸素の孤立電子対と、ルイス酸としての表面水酸基の水素原子とが、水素結合を介して立体的に干渉しあうように配置される。これにより、適度な距離を保ったまま電子供与・受容作用が可能となり、CO₂分子がその空間に侵入した際、分子全体が強く偏極し、屈曲が誘発される。さらに、水素結合の存在は CO₂の吸着中間体の安定化や、反応場の内部電場形成にも寄与し、反応効率を飛躍的に高めることができ、CO₂の活性化と電荷分離を促進する上で重要な役割を果たしている[8]。このような FLP の構造は、ナノスケールでの材料設計によって実現可能であり、今後の触媒設計における重要な設計指針となることが期待される。

- [1] G. C. Welch *et al.*, *Dalton Trans.*, 3407-3414 (2007).
- [2] T. A. Rokob *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4425-4437 (2013).
- [3] Y. Shang *et al.*, *ACS Catal.*, **13**, 14530-14539 (2023).
- [4] A. Álvarez *et al.*, *ChemPhysChem*, **18**, 3135-3141 (2017).
- [5] Y. Dong *et al.*, *Adv. Sci.*, **5**, 1700732 (2018).
- [6] S. Zhang *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 15266 (2017).
- [7] X. Wan *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1804191 (2018).
- [8] M. Zhou *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202407468 (2024).