

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団  
一般研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団  
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2025 年 4 月 26 日

氏名 鷹谷 絢

所属 大阪大学大学院基礎工学研究科

職位 教授

### 1. 申請研究の題目

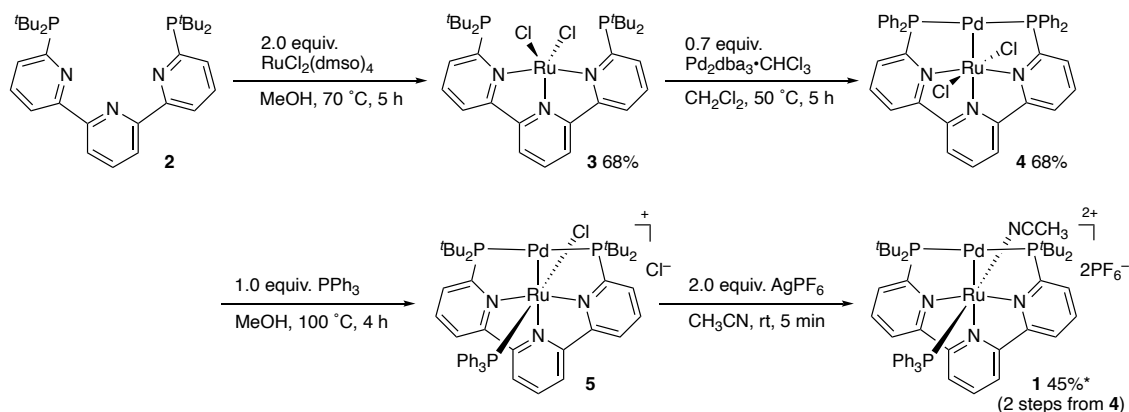
二酸化炭素の高度資源化を可能にする均一系複合金属触媒の創製

### 2. 研究の目的

太陽光エネルギーを用いる二酸化炭素の還元的分子変換反応は、炭素資源代替や二酸化炭素削減につながる重要な科学技術として近年盛んに研究されている。特に均一系金属錯体を用いた反応系においては、より高い反応効率や生成物選択性の実現を目指し、光エネルギーの捕集と二酸化炭素還元を1つの金属錯体で効率的に行う複合機能触媒の開発が注目されている。今回我々は、2つの遷移金属を金属-金属結合を介して組み合わせた“複合金属触媒”を新たに創製し、その二酸化炭素光還元触媒としての機能評価を行った。

### 3. 研究の内容

独自に開発した 6,6''-bis(phosphino)-2,2':6',2''-terpyridine 誘導体 **2** に対し  $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$  をメタノール中加熱条件で作用させることで、テルピリジン部位にルテニウムが導入された単核ルテニウム錯体 **3** を合成した (Scheme 1)。続いてこれに  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  をジクロロメタン中  $50^\circ\text{C}$  で作用させると、ルテニウム-パラジウム結合を有する Ru-Pd 二核錯体 **4** が収率 68%で得られることを見いだした。さらに錯体 **4** に対して等モル量の  $\text{PPh}_3$  配位子を添加し、メタノール中加熱条件で反応させると、1つの塩素配位子が置換されたモノカチオン性錯体 **5** が得られることを見出した。また、**5** に対して2倍モル量の  $\text{AgPF}_6$  を MeCN 中室温で作用させることで、ルテニウム上にホスフィン配位子と MeCN 配位子を持つジカチオン性 Ru-Pd 錯体 **1** を得ることに成功した。



\*Obtained as crystals of  $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

Scheme 1. 複合金属錯体の合成

合成したジカチオン性 Ru-Pd 二核錯体が光増感機能と二酸化炭素還元能を併せ持つ単一錯体触媒として機能することを期待し、これを触媒とする二酸化炭素の光化学的還元反応を検討した。その結果、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下、DMA 溶媒中で触媒として PPh<sub>3</sub> 配位錯体 **1**、犠牲還元剤として約 1300 倍モル量の 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を用い 425 nm の光を室温で 2 時間照射すると、二酸化炭素の 2 電子還元生成物である一酸化炭素が触媒回転数 (TON) = 469, 触媒回転頻度 (TOF) = 235 で生成することを見出した (Entry 1, Table 1)。またこの時、二酸化炭素のもう 1 つの 2 電子還元生成物であるギ酸の生成は少量にとどまり (<2%), 高い一酸化炭素選択性で反応が進行することが明らかとなった。なお、生成した一酸化炭素は、PID 検出器を用いた GC によって定量し、ギ酸はイオン排除カラムを用いた HPLC によって定量した。また Ru-Pd 二核錯体 **1** を最適触媒として反応時間を 6 h まで延長したところ、一酸化炭素生成の TON が 849 まで向上することもわかった。これらの触媒活性は、単一錯体触媒を用いた二酸化炭素から一酸化炭素への選択的光還元反応において、これまでに報告されたなかでも最高レベルである。興味深いことに、本反応は少量の水が存在すると著しく阻害された (Entry 3)。またジカチオン性 Ru-Pd 錯体 **1** の代わりに、単核ルテニウム錯体 **3** や (Entry 4)、中性あるいはモノカチオン性の Ru-Pd 錯体 **4**, **5** では触媒活性が低かった (Entries 5 and 6)。

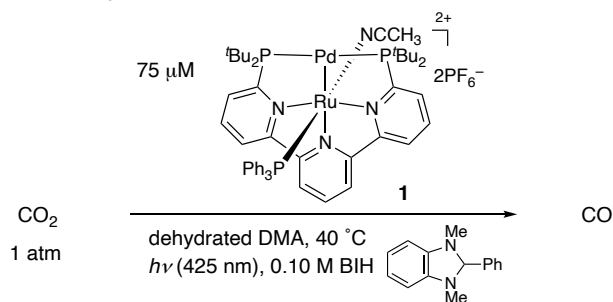


Table 1. 二酸化炭素の光還元反応

| Entry | Deviation                    | Time | CO production <sup>a</sup> |                           |
|-------|------------------------------|------|----------------------------|---------------------------|
|       |                              |      | TON                        | TOF / h <sup>-1</sup>     |
| 1     | –                            | 2 h  | 469 $\pm$ 21 <sup>b</sup>  | 235 $\pm$ 10 <sup>b</sup> |
| 2     | –                            | 6 h  | 849 $\pm$ 38               | 142 $\pm$ 6               |
| 3     | DMA with 1% H <sub>2</sub> O | 2 h  | 83 $\pm$ 4                 | 42 $\pm$ 2                |
| 4     | <b>3</b> instead of <b>1</b> | 2 h  | 31 $\pm$ 1                 | 15 $\pm$ 0.5              |
| 5     | <b>4</b> instead of <b>1</b> | 2 h  | 157 $\pm$ 5                | 78 $\pm$ 2                |
| 6     | <b>5</b> instead of <b>1</b> | 2 h  | 150 $\pm$ 5                | 75 $\pm$ 2                |

<sup>a</sup> >98% selectivity over HCOOH. <sup>b</sup> Average of four experiments.

#### 4. 研究の成果と結論、今後の課題

以上の結果は、ジカチオン性 Ru-Pd 二核錯体が光増感機能と二酸化炭素還元能を併せ持った複合機能触媒として非常に有望であることを示しており、人工光合成反応開発における新たな触媒分子設計を提示するものとして大きな意義を持つ。一方で、還元剤として複雑な構造をもち反応性の高いアミンを必要としており、これをより安価かつ入手容易なものへと置き換えることが今後の課題として求められる。

## 5. 成果の価値

### 5-1. 学術的価値

本研究は、金属-金属結合をもつ二核金属錯体の光酸化還元機能を明らかにした先駆的研究であり、均一系遷移金属触媒における新しい触媒分子設計を確立したものとして触媒化学・合成化学・有機金属化学分野において大きな学術的波及効果をもつ。

### 5-2. 社会的価値

有機化合物の最終酸化物である二酸化炭素を再利用する物質合成は、化石資源に依存した現代の物質生産社会から脱却するために、我々化学者が成し遂げなければならない重要科学技術の1つである。特に、光エネルギーを利用して二酸化炭素を一炭素資源（MeOH, CO, ギ酸など）へと還元する反応は人工光合成の重要な素過程であり、活性や耐久性の点で触媒構造のさらなる進化が求められている。本研究は、金属-金属結合をもつ複合金属触媒という新しい触媒設計コンセプトを提示し、その二酸化炭素光還元触媒としての有用性を実証した初めての例であり、その社会的意義は極めて大きい。

## 6. 研究成果

Yang, S.; Morita, Y.; Nakamura, Y.; Iwasawa, N.; Takaya, J. Tuning Photoredox Catalysis of Ruthenium with Palladium: Synthesis of Heterobimetallic Ru-Pd Complexes That Enable Efficient Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 12288–12293 (2024).

以上