



活性金属中心—錯体と金属表面—

広島大学大学院理学研究科 久米 晶子

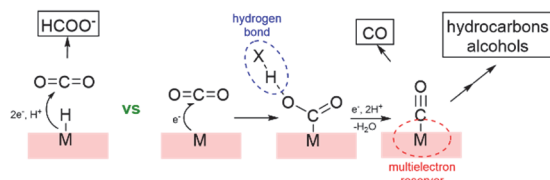
銅の色は何色？と聞かれると、大抵の人は使いこまれた 10 円玉の茶色を思い浮かべるのではないだろうか？中高時代に化学が好きだった人は、銅二価化合物の青緑系統の色を思い出すかもしれない。実際の単体の銅はピンク色といえる淡い色を示すが、空気下ではすぐに酸化されて黄色味を帯びるため、仕事でもなければなかなか目にすることがない。

色が全く違う、すなわち電子状態が全く異なることから推測できるように、我々は金属イオンを含む化合物と単体の金属は別物と考えることに慣れている。高校化学の金属と金属イオン(化合物)の違いに始まり、触媒研究に至っても錯体分子触媒と金属表面の触媒活性は金属原子上で反応が起こるにもかかわらず、全く異なる研究手法が用いられてきたように見える。

最近 Robert らは鉄ポルフィリン系分子触媒を用い、光還元過程で CO₂ からのメタン発生について報告した [1]。8 電子を分子単位の骨格から C1 中間体に注入することは、人工の分子触媒においては難業であり、大きな注目を集めている。一方で金属銅電極を用いて CO₂ を電解還元するとメタン(およびエチレンなど多炭素化合物)が発生することは、1980 年代の堀らの報告以来、盛んに研究されている [2]。

このように同じ反応が可能になると、分子触媒と金属表面の触媒反応の機構には共通点があり、同種の戦略が有効なのではないかという期待がふくらむ。

金属表面での CO₂ の 2 電子還元生成物にはギ酸イオンと一酸化炭素の二つがある。図に示すように金属カソード上で先に水が還元されて吸着水素原子ができれば、CO₂ の炭素が攻撃されてギ酸イオンが生じると考えられている。ギ酸イオンは金属表面から容易に解離するため高次還元につな



がらない。一方、一酸化炭素は初期還元過程で炭素と金属の間に結合ができたのちに、酸素にプロトンと電子が付加して水が生じることで生成する。ここで M-CO の吸着エネルギーは比較的大きく、金属中心の種類によってはさらなる高次還元を受けるチャンスがある。これらの反応過程は、分子触媒におけるヒドリド (M-H) からのギ酸生成や水を生成するカルボニル生成の過程を考えると非常に類似している。

そうなると、分子触媒におけるような有機的な反応場設計によって金属表面でも M-CO₂ 中間体を安定化し、高効率化につながるかという疑問が生じる。分子触媒では配位子にペンダント型の置換基を導入することで、金属上に配位した中間体に第 2 配位圏から水素結合等の相互作用を生じる戦略が良く知られている。金属表面上でも炭素中間体の炭素-酸素結合の切断を促進するために、反応中心周辺に水素結合部位を配置するアプローチが有効と示されたことは興味深い [3][4]。

我々は金属銅をカソードとして、分子による CO₂ 還元反応場を構築するという目的で研究を行っている。分子触媒よりも随分前から知られている銅電極上での CO₂ 高次還元であるが、分子触媒では当たり前のようには得られる活性中心の定量評価について統一した評価法が未確立といった問題も抱えている [5]。しかし、近年の金属ナノ材料等の発展をみるにつけても、分子触媒と表面触媒の研究手法に区別がなくなる日は案外近いのではないかと感じている。

- [1] Robert et al. *Nature*, **2017**, 548, 74.
- [2] Hori et al., *Chem. Lett.*, **1985**, 14, 1695.
- [3] Andreoli et al., *ACS Catal.*, **2018**, 8, 4132
- [4] Toste, Toma et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 7355.
- [5] Bell et al., *ACS Catal.*, **2018**, 8, 6560.