



## 炭素循環と窒素循環

長崎大学 有川 康弘

「先生、質量分析装置で測定したら、目的錯体よりも  $44 (m/z)$  分子量が大きいピークが出たんですけど、これってどういうことでしょうか?」という学生さんの質問で、私の  $\text{CO}_2$  の研究が始まったように思います。ルテニウムのアルコキシド錯体( $[\text{Ru}]$ -OR)を合成する際、空気中の  $\text{CO}_2$  を取り込んでカーボネート錯体( $[\text{Ru}]$ -OC(O)OR)になったのですが[1]、このようなアルコキシド錯体への  $\text{CO}_2$  の取り込み(挿入)反応は知られています。しかし、空气中で攪拌させているだけで微量の  $\text{CO}_2$  を取り込むため、自分自身は非常に興味深いと思いました。 $\text{CO}_2$  との反応が簡単にいくのであれば、この錯体を触媒として使い、 $\text{CO}_2$  還元もできるのではないか? という安直な発想になりました。何もわからない一からのスタートであったため、かなり苦労しましたが、先行研究をよく参考にさせていただくことにより、ようやく論文にすることができました(図1)[2]。今後は、我々の研究が逆に参考にされるような研究をしたいと思っております。

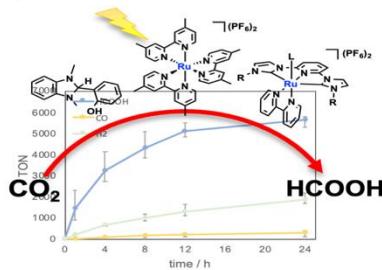


図1 CNC錯体による  $\text{CO}_2$  光還元反応[2]

さて、私のこれまでの研究を紹介させてください。光合成はいわゆる炭素循環ですが、地球上では窒素循環も非常に重要な循環サイクルとなっています(図2)。空气中に大量に存在する窒素分子は、酸化や還元によりいろいろな状態へと変化します。その中でも特に、 $\text{NO}_3^-$  から  $\text{N}_2$  への還元プロ

セスは脱窒過程と呼ばれ、我々はこの脱窒過程に興味をもって研究を行っています。

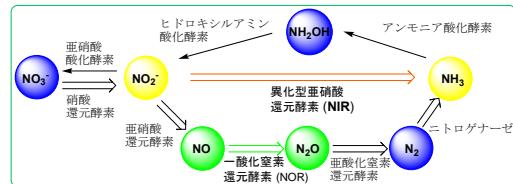


図2 窒素循環

当初、一酸化窒素(NO)が配位した单核ルテニウム錯体の反応性の研究を行っていましたが、偶然にも二分子のNOがカップリングした二核ルテニウム錯体を単離することができました[3]。これを発端に、二分子のNOを2電子還元により  $\text{N}_2\text{O}$  へと変換するNO還元サイクルの構築に成功しました(図3)。最近では、興味深いことに同じ二核ルテニウム錯体を用いることで、亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )を6電子還元により一気にアンモニアまで還元する  $\text{NO}_2^-$  還元サイクルの構築にも成功しています(図4)[4]。

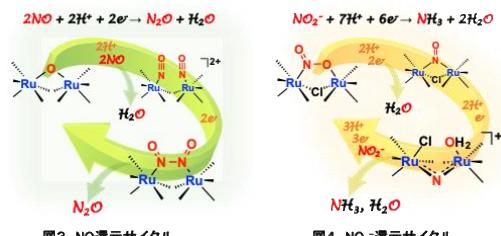


図3 NO還元サイクル

今後は、 $\text{CO}_2$  の研究(炭素循環)とともに、窒素循環における還元サイクルの構築を行っていきたいと思います。

[1] Y. Arikawa, T. Nakamura, S. Ogushi, K. Eguchi, K. Umakoshi, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 5303 – 5305.

[2] Y. Arikawa, I. Tabata, Y. Miura, H. Tajiri, Y. Seto, S. Horiuchi, E. Sakuda, K. Umakoshi, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 5603 – 5606.

[3] Y. Arikawa, T. Asayama, Y. Moriguchi, S. Agari, M. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14160 – 14161.

[4] Y. Arikawa, Y. Otsubo, H. Fujino, S. Horiuchi, E. Sakuda, and K. Umakoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 842 – 847.