

生体関連金属錯体を触媒とする水中での二酸化炭素の可視光還元

(九大工¹・九大院工²) ○早川実瑠¹・佐々木 海斗²・星野 友²・畠越 恒²

Visible light reduction of carbon dioxide in water catalyzed by biologically relevant metal complexes (¹*Faculty of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Minoru Hayakawa,¹ Kaito Sasaki,² Yu Hoshino², Hisashi Shimakoshi²

In this study, we developed an environmentally benign catalytic system for CO₂ reduction in water by visible light using vitamin B₁₂ and its derivatives (hydroxycobalamin), which are biologically relevant metal complexes, and protoporphyrin cobalt complexes as CO₂ reduction catalysts, in combination with an appropriate photosensitizer. As photosensitizers, ruthenium complexes ([Ru(bpy)₃]Cl₂) and rose bengal were used as homogeneous catalysts, and magnesium-modified titanium dioxide was used as a heterogeneous photosensitizer. The results showed that CO was formed at TON 136 in the protoporphyrin cobalt complex system and at TON 59 in the hydroxycobalamin system after 4 hours of visible light irradiation (>420 nm) in the system using [Ru(bpy)₃]Cl₂. In the talk, a comparison of the various cobalt complexes and photosensitizers will be presented.

Keywords: Photocatalyst, CO₂ reduction, Visible light, Porphyrin complex, Vitamin B₁₂, Low-concentration CO₂

地球温暖化を進める最大の原因である CO₂ を有用な工業材料である CO などへ還元する反応系が長年活発に研究されている¹⁾。その中でも光触媒を用いる CO₂ 還元システムの開発は、クリーンで持続可能な手法として注目されている²⁾。また最近、完全水中での高効率な CO₂ 光還元システムも報告されている³⁾。そこで本研究では、生体関連金属錯体であるビタミン B₁₂ やその誘導体 (ヒドロキシコバラミン)、およびプロトポルフィリンコバルト錯体を CO₂ 還元触媒として用い、これらと適切な光増感剤を組み合わせることで、可視光により水中で CO₂ を還元する環境調和型の触媒システムの開発に取り組んだ。

光増感剤としては、均一系触媒としてルテニウム錯体 ([Ru(bpy)₃]Cl₂) やローズベンガルなどを用い、さらに不均一系光触媒としては、マグネシウム修飾酸化チタンを用いた。その結果、Ru(bpy)₃]Cl₂ を用いた系で、4 時間の可視光照射により (λ_≥420 nm)、プロトポルフィリンコバルト錯体系では TON136 で CO が生成し、またヒドロキシコバラミンを用いた場合も、TON59 で CO が生成した。講演では、各種コバルト錯体および光増感剤の比較や、消光実験による反応機構解析についても報告する。

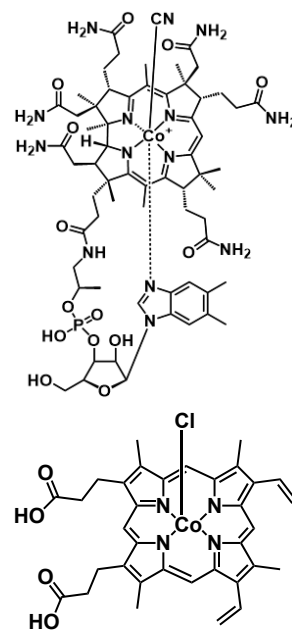


図 1 本研究で用いた生体関連金属錯体の構造

- 1) W. Zhang *et al.*, *Adv.Sci.* **2018**, 5, 1700275. 2) M. Robert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9413.
3) K. Sakai *et al.*, *ACS Catal.* **2019**, 9, 4867.