

# 二酸化炭素資源化を目指した均一系金属-硫黄触媒の創出

谷 藤 一 樹\*

## Development of Homogeneous Metal-sulfur Catalysts for Carbon Dioxide Utilization

Kazuki TANIFUJI\*

The conversion and utilization of CO<sub>2</sub> are becoming indispensable technologies to achieve sustainable society and carbon-neutral human activity. Most known homogeneous catalysts developed for CO<sub>2</sub> reduction give CO or HCOOH as a result of 2-electron reduction and rarely provide hydrocarbons (e.g., CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Based on our previous findings that synthetic metal-sulfur clusters mediate reduction of CO<sub>2</sub>, CO, and CN<sup>-</sup> into short-chain hydrocarbons, this study aims to refine the reaction by attaining higher efficiency and selectivity for hydrocarbon products. Our catalyst platform, [Cp<sup>R</sup><sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M] (Cp<sup>R</sup> = cyclopentadienyl derivatives, M = transition metals), demonstrated promising catalytic activity, particularly for CH<sub>4</sub> production from CO<sub>2</sub>.

### 1. 緒言

安定かつ毒性が低く、天然に豊富に存在する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を利用して有用な資源を作り出す技術の開発は、持続可能な物質循環に向けて避けては通れない課題である。また CO<sub>2</sub> は気候変動の主要因と考えられている温室効果ガスであり、排出削減と同時にその有効利用によるカーボンニュートラルな人間活動の達成が期待されている。均一系触媒を用いた既報の CO<sub>2</sub> 還元反応では、多くの場合において 2 電子還元生成物である一酸化炭素 (CO) またはギ酸 (HCOOH) が生じる<sup>1</sup>。

これに対して筆者らは、窒素還元酵素 (ニトロゲナーゼ) やその

金属-硫黄補酵素が CO<sub>2</sub> や CO といった C<sub>1</sub> 基質を還元する事実に基づいて、化学合成した金属-硫黄クラスターが還元剤 (SmI<sub>2</sub>) とプロトン源 ([HNET<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) の存在下でこれらの C<sub>1</sub> 基質を C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> の短鎖炭化水素へ変換する反応を見出している (図1)<sup>2</sup>。これらは均一系で CO<sub>2</sub> から多電子還元生成物である炭化水素を生成する珍しい反応だが、その還元剤効率や触媒回転数の低さから、有用とは言えなかった。そこで本研究では、プロトン源存在下や還元条件下でも高い安定性を持つクラスター触媒を用いて、この反応の高効率化・高選択性化を目指した。

### 2. 実験および結果

本研究では、一般式 [Cp<sup>R</sup><sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M] (Cp<sup>R</sup> = シクロペンタジエニル誘導体, M = 遷移金属) で表される立方体型金属-硫黄フレームワークを触媒として用いた (図2)。これらは Cp<sup>R</sup>-Mo 間の強固な結合と [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M] 型無機骨格の優れた安定性により、還元条件においても骨格構造を保ったまま M を基質との反応サイトとして利用することができ、実際に筆者らは触媒的な窒素還元反応を報告している<sup>3</sup>。また反応点 M と Cp<sup>R</sup> 配位子による立体制御を利用して、基質に合わせた触媒のチューニングが可能である。

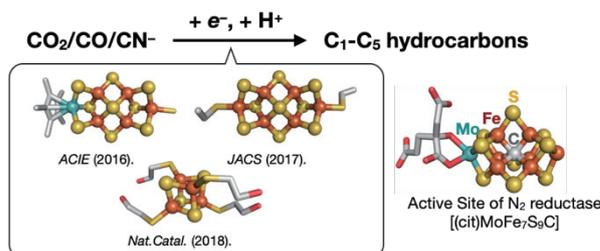


図1 金属-硫黄クラスターを用いる C<sub>1</sub> 基質還元反応。

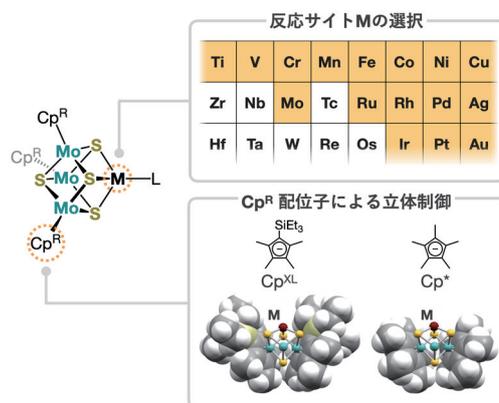


図2 用いた [Cp<sup>R</sup><sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M] 型触媒の構造と特徴。

2024年3月2日 受理

\* 豊田理研スカラー

京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター

まず反応点 M として Fe、Co、Ni を持ち、 $Cp^R$  配位子として  $C_5Me_4SiEt_3$  を有する一連のクラスターを用いて、CO ならびに  $CO_2$  の還元反応を検討した。これら基質とクラスター触媒の存在下、既報の反応条件を参考に、プロトン源に  $H_2O$ 、還元剤に  $SmI_2$  を用いた触媒反応を行ったところ、いずれの場合も多量の  $H_2$  が検出されたが、 $CH_4$  の生成も同時に観測された。 $CH_4$  の生成量は、CO 還元の場合クラスターあたり 36、6.0、6.0 当量、 $CO_2$  還元では 5.3、6.0、6.0 当量（それぞれ M が Fe、Co、Ni に対応）であった（図 3）。CO 還元の結果から、M として用いた 3 種類の金属のうちで Fe が反応点として有効である可能性が示された。これは、クラスターに結合した CO 分子の活性化レベルに対する、赤外吸収スペクトルによる評価とも一致する<sup>4</sup>。一方で、 $CO_2$  還元に対しては、いずれの場合もほとんど  $CH_4$  の生成は認められず、用いた配位子  $C_5Me_4SiEt_3$  の置換基が大きすぎるために立体障害が起こり、基質である  $CO_2$  が反応サイト M へアクセスできなかったものと推測された。

そこで改善策として、 $Cp^R$  配位子をより立体障害の小さい  $C_5Me_5$  に変更して同様に  $CO_2$  還元反応の検討を行った。すると、反応点 M が Fe の場合にのみ大きな  $CH_4$  生成量の増加が見られた（図 4）。より詳細に生成物を解析したところ、 $CO_2$  還元の生成物はほぼ  $CH_4$  であり、本反応では CO の生成よりも  $CH_4$  の生成が優先されることが明らかになった。これらの結果について、現在触媒の耐久性に関する試験ならびに速度論的な解析、中間体の捕捉実験を進めており、データがまとまり次第論文として発表する予定である。

### 3. 結言

本研究では、独自に開発した  $[Cp^R_3Mo_3S_4M]$  型クラスター触媒を用いた  $CO_2$  還元反応の開発に取り組んだ。当初の目標として掲げていた生成物の制御は叶わなかったものの、均一系触媒には珍しい  $CO_2$  から  $CH_4$  への触媒的還元反応を見出した。発見したクラスター触媒は過去に報告された金属-硫黄クラスターによる触媒的  $CO_2$  還元反応と比較して 5 倍以上の触媒回転数を達成しており、これまで課題となっていた還元条件下におけるクラスターの安定性の低さを克服した結果と言える。今後は得られた成果を論文としてまとめるとともに、さらに高活性な触媒系の探索を行う。

### REFERENCES

- 1) 例えば, D. C. Liu, D. C. Zhong and T. B. Lu, *EnergyChem*, **2** (2020) 100034. など.
- 2) (a) K. Tanifuji, N. Sickerman, C. C. Lee, T. Nagasawa, K. Miyazaki, Y. Ohki, K. Tatsumi, Y. Hu and M. W. Ribbe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55** (2016) 15633-15636; (b) N. S. Sickerman, K. Tanifuji, C. C. Lee, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. W. Ribbe and Y. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 603-606; (c) M. T. Stiebritz, C. J. Hiller, N. S. Sickerman, C. C. Lee, K. Tanifuji, Y. Ohki and Y. Hu, *Nat. Catal.*, **1** (2018) 444-451.
- 3) Y. Ohki, K. Munakata, Y. Matsuoka, R. Hara, M. Kachi, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, W. M. C. Sameera, T. Takayama, Y. Sakai, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi and K. Tanifuji, *Nature*, **607** (2022) 86-90.
- 4) K. Tanifuji, Y. Sakai, Y. Matsuoka, M. Tada, W. M. C. Sameera and Y. Ohki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95** (2022) 1190-1195.

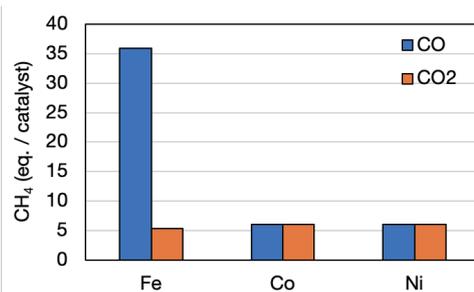


図3  $C_5Me_4SiEt_3$  を配位子にもつ  $[Cp^R_3Mo_3S_4M]$  クラスターによる CO/ $CO_2$  から  $CH_4$  への還元反応.

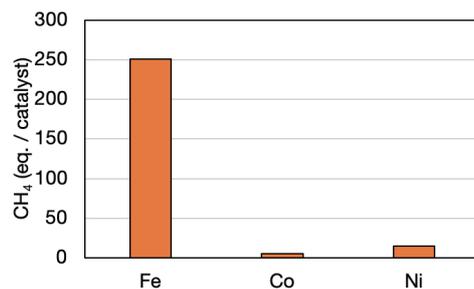


図4  $C_5Me_5$  を配位子にもつ  $[Cp^R_3Mo_3S_4M]$  クラスターによる  $CO_2$  から  $CH_4$  への還元反応.