

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14642

研究課題名(和文) Development of a non-noble metal complex as a molecular photocatalyst for photocatalytic carbon dioxide reduction

研究課題名(英文) Development of a non-noble metal complex as a molecular photocatalyst for photocatalytic carbon dioxide reduction

研究代表者

Jung Jieun (Jung, Jieun)

名古屋大学・理学研究科・講師

研究者番号：60801008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(PNNP)Mを基本骨格構造として新規二酸化炭素(CO₂)光還元触媒を開発のうえ、それらの電気化学的及び光化学的な物性を調査した。これらの実験結果と知見で触媒活性を向上させることに成功し、(PNNP)Moの場合には、これまでに報告されている貴金属を用いない同様の単核単独の触媒のCO₂光還元触媒の中で最高の触媒回転数が獲得された。

さらに、これらの実験結果と知見を金属錯体の配位子や構造の微調整・改変にフィードバックさせ、様々な新規な(PNNP)M金属錯体を合成した。この錯体を電極化し、再生可能エネルギーである水とCO₂を用いる人工光合成系に適用可能なシステム開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モリブデン錯体については、貴金属を用いない同様のCO₂光還元触媒としてはたらく単核金属錯体としては世界最高の触媒回転数を達成した。単核のMo錯体がCO₂の光還元触媒として単独ではたらくことを示した初めての報告例であるとともに、ギ酸選択的にCO₂の光還元反応が進行する数少ない例の一つでもある。

(PNNP)Mを基本骨格構造とした新規CO₂還元触媒の開発は金属錯体-半導体ハイブリッド光触媒の最適化によって高効率なCO₂還元反応が達成され、人工光合成触媒系へと繋げることができる。水と太陽光を用いたCO₂還元技術の確立と、それに基づく持続可能な循環型社会の実現に貢献することを期待される。

研究成果の概要(英文)：Structurally robust, new (PNNP)M (M = Ir, Mo, W, Cr, Mn) complexes were synthesized, and used for photoinduced reduction of carbon dioxide (CO₂) under light. The main purpose of this research is to discover non-noble photocatalysts for CO₂ reduction by switching the metal center from Ir to a non-noble metal complex and electronic and steric modification of the ligand. Photocatalytic CO₂ reduction using a (PNNP)Mo complex continuously gave us formic acid as the main product, reaching the turnover number (TON) of > 440 at 160 h.

A variety of (PNNP)M metal complexes were synthesized by modifying the ligands of the metal complexes, and exploited to catalyze electrocatalytic CO₂ reduction in an aqueous solution through heterogenization of the catalyst onto the surface of a carbon paper. The heterogenized molecular complex exhibited outstanding CO₂ reduction activity to give formate as the main product with a high Faradaic efficiency of ~86% at a very small overpotential of around 90 mV.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素 光触媒 光還元 レーザーフラッシュフォトリシス 反応機構 イリジウム モリブデン タングステン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (CO₂) は地球温暖化の原因物質として考えられており、世界規模で CO₂ 排出量低減が求められている。一方、CO₂ は枯渇しない炭素資源として有望である。例えば、CO₂ を還元することで、工業的な原料として広く用いられる一酸化炭素 (CO) や、水素貯蔵や燃料電池への応用が期待されているギ酸、代替燃料として利用できるメタノールなど様々な有用化合物が得られる。そのため、CO₂ 還元は環境問題の軽減と炭素資源の多様化に大きく貢献する。特に、太陽光エネルギーを用いる CO₂ の光還元反応は環境に優しい持続可能なアプローチとして注目を集めている。

可視光応答型の CO₂ 還元触媒系は、光増感剤 (PS) と CO₂ 還元触媒 (Cat) を異種二分子として分けて用いる系 (図 1a) が最もよく研究されているが、PS と Cat を共有結合で連結した複核 (金属) の光触媒を用いる系 (図 1b) や光増感機能と触媒機能を兼ね備えた単核の光触媒を用いる系 (図 1c) も数は少ないが報告されている。図 1c のような単独ではたらく単核の分子光触媒を用いた場合、PS から Cat への電子移動を省けることで、より高効率の触媒系が期待される。

当研究室では CO₂ 光還元触媒として PNNP 型四座配位子を有するイリジウム (Ir) 錯体およびルテニウム (Ru) 錯体が開発されている。これらの錯体は自己光増感型触媒としてはたらく、その触媒回転数 (TON) と耐久性は、既存の単核・単独の CO₂ 還元触媒より圧倒的に高い (TON: Ir = ~10,400; Ru = ~796)。しかし、これらは貴金属であり高価であるため、実用面で課題が残っていた。

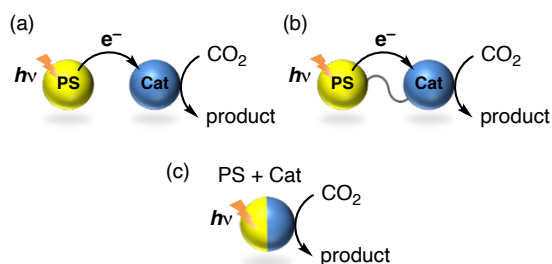


図 1. 金属錯体を用いた CO₂ の光還元反応。

2. 研究の目的

本研究では、貴金属を用いない CO₂ 光還元反応の達成に着目した。新たな中心金属の候補として特にモリブデン (Mo) に着目した。Mo は Ir などの貴金属に比べて安価で地表上に豊富に存在するため、単核の CO₂ 光還元触媒としてはたらく Mo 錯体の開発は大いに意義がある。さらに、Mo は CO₂ を生体内でギ酸へと可逆的に変換できるギ酸脱水素酵素の活性中心であり、Mo 錯体を用いた CO₂ 光還元によってギ酸の生成が期待される。本研究計画では、様々な (PNNP)M (M = W, Mo, Cr, etc) 金属錯体を触媒として用いた CO₂ の光還元反応の開発を目的とした。

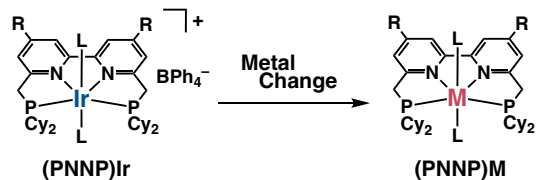


図 2. より豊富に存在する金属を用いた錯体。

3. 研究の方法

(PNNP)M 錯体の四座配位子は、金属中心の電子状態およびヒドリドの求核性をアルキルホスフィン配位部位によって、また錯体の還元電位を R 基によって自在に調整できる。本研究で錯体を再設計する上での主な戦略は、

- (1) R : 嵩高い PCy₂ によって (PNNP)M 錯体の二量化による失活を防ぐことができると着想されているのでピリジン部分にも嵩高い置換基を導入し、耐久性の向上を期待する。
- (2) 中心金属: 錯体の中心金属をより安価で豊富に存在する卑金属 (Mo, Fe など) に置き換えた錯体を開発する。

合成した錯体の還元電位の測定および CO₂ 光還元反応における触媒活性の評価を行う (図 3)。

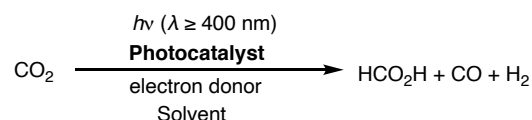


図 3. (PNNP)M 錯体を用いた CO₂ 光還元反応。

4. 研究成果

新規錯体を用いた CO₂ 可視光還元反応

様々な新規な(PNNP)M 金属錯体 (M = W, Mo, Cr, Mn) を合成し、これらの(PNNP)M 錯体を用いて CO₂ の光還元反応を行なった。光増感剤としてトリス (2,2'-ビピリジン) ルテニウム(II)ジクロリド ([Ru(bpy)₃]Cl₂) を犠牲試薬として 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH) を用いて CO₂ 光還元反応を行い、それぞれの錯体の CO₂ 還元能を評価した。その内、(PNNP)Mo を用いた CO₂ 光還元反応では、(PNNP)Ir や(PNNP)Ru、および(PNNP)Os 錯体の時と同様に別の光増感剤を必要としない、6 族 4d-block 遷移金属元素錯体では珍しい自己光増感型の触媒作用がみられた。

二種類の (PNNP)Mo 錯体を光触媒として用いて CO₂ の光還元反応を行った。Mo 錯体 50 μM と BIH 0.1 M を含む DMA 溶液に 400 nm 以上の可視光を照射した。その結果、どちらの Mo 錯体を用いた場合でも CO₂ 光還元反応の生成物としてギ酸 (HCO₂H) が高選択的に得られた。Mes-MoPCY2 (図 4; R = mesityl: 2,4,6-Me₃(C₆H₂)) の場合、電子を受け入れた bpy が嵩高いメシチル基で立体的に保護され、触媒の失活が抑えられることで触媒寿命が向上したと考えられる。実際に Mes-MoPCY2 は MoPCY2 (図 4; R = H) に比べてより長時間

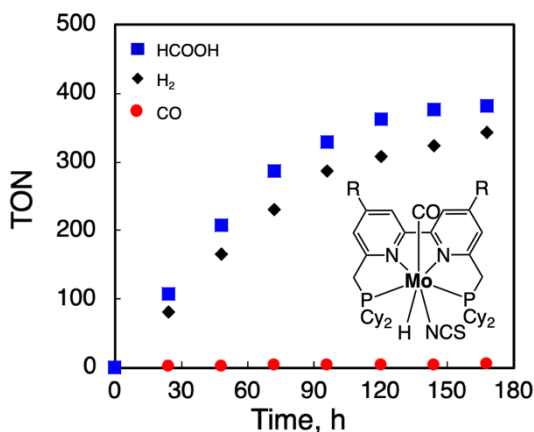


図 4. Mes-MoPCY2 (50 μM) 錯体、BIH (0.1 M) を用いた CO₂ の光還元反応. CO₂ 雰囲気下、DMA/H₂O (199:1, v/v) 溶液中、λ ≥ 400 nm.

その活性を維持し、最終的な HCO₂H 生成に関する TON は 440 に達した (図 4)。この値は貴金属を用いない同様の単核単独の触媒系の中では私の知りうる限りで最高値である。CO₂ 還元における光エネルギー (λ = 450 nm) 変換量子効率 は HCO₂H 形成に対して 0.26% であった。本研究は単核の Mo 錯体が CO₂ の光還元触媒として単独ではたらくことを示した初めての報告例であるとともに、ギ酸選択的に CO₂ の光還元反応が進行する数少ない例の一つでもある。

水がプロトン供与体としてはたらいっていることを確認するために重水を用いた速度論実験を行った。異なる濃度の Mes-MoPCY2 と BIH を含む DMA/H₂O (199:1 v/v) 及び DMA/D₂O (199:1 v/v) 溶液を用いて 24 時間の CO₂ 光還元反応を行い、反応後の生成物量を Mo 錯体の濃度に対してプロットした図についてその直線の傾きを比較した。その結果、H₂O の代わりに D₂O を用いた反応では直線の傾きが小さくなったことから、水素及びギ酸の生成速度が遅いことがわかった (図 5)。これは、重水素を含む結合の解離が反応に含まれていることを示唆しており、水がプロトン供与体として反応に関わった結果、錯体と CO₂ の反応に重水素原子が取り込まれていることがわかった。

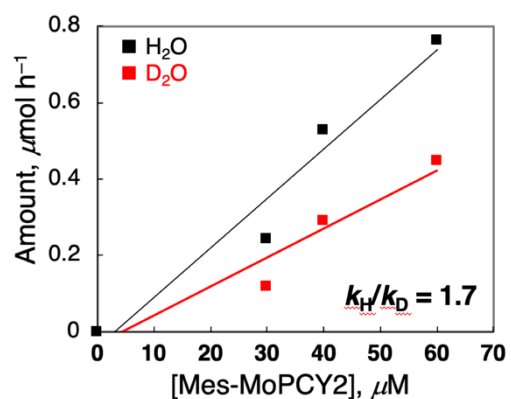


図 5. H₂O または D₂O を用いた際の CO₂ の光還元反応. CO₂ 雰囲気下、DMA/H₂O (199:1 v/v) 溶液中または DMA/D₂O (199:1 v/v) 溶液中、Mes-MoPCY2 (50 μM)、BIH (0.1 M)、*hν* (λ ≥ 400 nm).

続いて、同位体標識した $^{13}\text{CO}_2$ を用いて同様の操作を行うことによって、生成したギ酸が CO_2 由来であることを直接的に確認した。測定には 0.1 mM の Mes-MoPCY2 と 0.1 M の BIH を含む $\text{DMF-}d_7/\text{H}_2\text{O}$ (199:1, v/v) 溶液を用いた。 ^1H NMR、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR および ^{13}C NMR 測定において H^{13}COOH 由来のピークが観測されたこと、ならびに ^1H NMR および ^{13}C NMR において同じ結合定数 ($J_{\text{C-H}}=181$ Hz) が得られたことから判断した。

オペランド分光法等に基づく (PNNP)Mo 錯体を用いた CO_2 可視光還元反応機構の調査

(PNNP)Mo の光物性に関わる知見を得るために、ナノ秒連続光法を用いて励起状態における (PNNP)Mo の過渡吸収スペクトルを追跡した。Mes-MoPCY2 錯体の場合、0.1 mM の Mes-IrPCY2 を含む DMA 溶液を用いて Ar 雰囲気下で測定した。波長 450 nm の励起レーザー光を用いた結果、500 nm 付近にピークをもつ Mes-MoPCY2 の三重項 (T_1) 励起状態由来の過渡吸収スペクトルが観測された (図 6a)。この極大波長の強度変化から、Mes-MoPCY2 の T_1 錯体は $\tau = 8$ ns の励起寿命をもつと計算された。

そこで 500 nm における吸光度の時間変化 (ΔAbs) を BIH の濃度に対して測定すると、BIH の濃度の増大とともに ΔAbs の減衰の速度定数 (k_{obs}) が大きくなった。このことから Mes-MoPCY2 の励起状態は BIH による消光を受け、一電子還元種 (OERS) が生成することが示され、Mes-MoPCY2 は光増感剤としてはたらくことが確認できた。さらに BIH の濃度に対して k_{obs} をプロットすることによって、BIH から励起した Mo 錯体への電子移動の速度定数 (k_{et}) は $5.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると算出された (図 6b)。MoPCY2 を用いた場合の k_{et} は $8.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったことから、Mes-MoPCY2 の励起状態の消光の速度は MoPCY2 のそれに比べて遅いことがわかった。これは Mes-IrPCY2 と IrPCY2 の間に見られた違いと一致する。

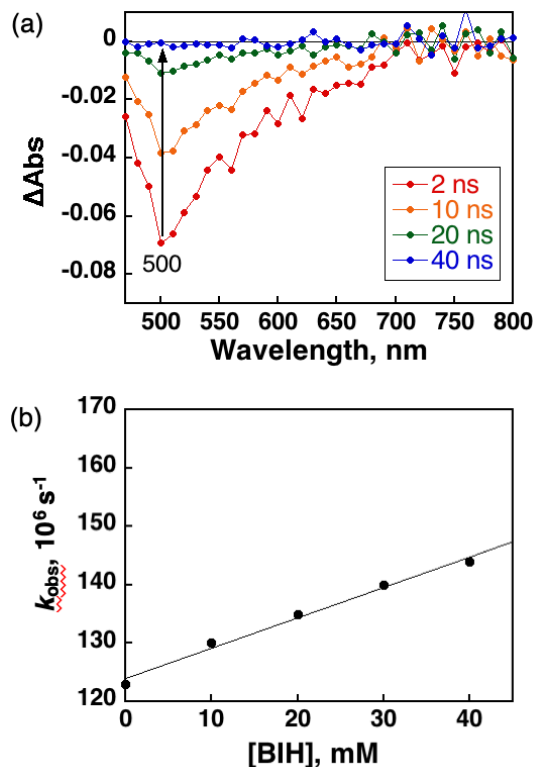


図 6. (a) DMA 溶媒中 Ar 雰囲気下における Mes-MoPCY2 の過渡吸収スペクトルとその時間変化 (Ex. @450 nm) . (b) BIH の濃度に対する指数関数的減衰の速度定数の変化。

本研究では、当研究室で CO_2 還元触媒として開発されたイリジウム錯体である Mes-IrPCY2 について、その中心金属や配位子を交換してより実用的な分子触媒の開発を図った。特に、Mo を中心金属に据えた単核の CO_2 光還元触媒の開発を行い MoPCY2 及び Mes-MoPCY2 を光触媒として用いた CO_2 の光還元反応ではギ酸が高選択的に得られた。Mes-MoPCY2 は Mes 基で立体的に保護された構造をもつことで MoPCY2 に比べて長時間その活性を維持し、含水条件下でギ酸生成に関する TON は 440 に達した。MoPCY2 及び Mes-MoPCY2 を用いた CO_2 光還元反応は単核の Mo 錯体を用いた世界初の報告例であるとともに、貴金属をその構造に有しない錯体を用いてギ酸選択的な CO_2 の光還元反応を達成した数少ない例の一つである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jung Jieun, Saito Susumu	4. 巻 53
2. 論文標題 Recent Advances in Light-Driven Carbon-Carbon Bond Formation via Carbon Dioxide Activation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3263 ~ 3278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1577-5947	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jung Jieun, Saito Susumu, Kamada Kenji, Okuwa Hiroko, Wakabayashi Taku, Sekizawa Keita, Sato Shunsuke, Morikawa Takeshi	4. 巻 -
2. 論文標題 A Highly Durable, Self-Photosensitized Mononuclear Ruthenium Catalyst for CO ₂ Reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1709-0280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wakabayashi Taku, Kamada Kenji, Sekizawa Keita, Sato Shunsuke, Morikawa Takeshi, Jung Jieun, Saito Susumu	4. 巻 -
2. 論文標題 Photocatalytic CO ₂ Reduction Using an Iron-Bipyridyl Complex Supported by Two Phosphines for Improving Catalyst Durability	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.2c00171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 柴山寛章, 大桑寛子, 鎌田健司, 鄭知恩, 斎藤進
2. 発表標題 (PNNP)型四座配位子を有するモリブデン錯体を用いた二酸化炭素の光還元反応とその機構解明研究
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jieun Jung, Seonghee Bae, Sujit P. Chavan, Susumu Saito
2. 発表標題 Modification of a PNNP-type Ir complex to possess long-lived excited states for efficient photocatalytic CO ₂ reduction
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taku Wakabayashi, Kenji Kamada, Jieun Jung, Susumu Saito
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ Reduction by Novel Iron Complexes Stabilized by PNNP-type Tetradentate Ligands
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jieun Jung
2. 発表標題 Development of an efficient Ir complex as a molecular photocatalyst for photocatalytic CO ₂ reduction
3. 学会等名 The 4th Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jieun Jung, Hiroko Okuwa, Kenji Kamada, Susumu Saito
2. 発表標題 Elucidation of Mechanism for Photocatalytic CO ₂ Reduction Using a Mo Complex as a Photocatalyst
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenji Kamada, Jieun Jung, Taku Wakabayashi, Susumu Saito
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ reduction using a robust multifunctional iridium complex towards the selective formation of formic acid
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taku Wakabayashi, Kenji Kamada, Jieun Jung, Susumu Saito
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ Reduction Using Base Metal Complexes Bearing PNNP-type Tetradentate Ligands
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taku Wakabayashi, Kenji Kamada, Jieun Jung, Susumu Saito
2. 発表標題 Activation of a PNNP-ligated Fe complex with a base to facilitate photocatalytic CO ₂ reduction
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chihiro Yamada, Taku Wakabayashi, Hiroaki Shibayama, Jieun Jung, Susumu Saito
2. 発表標題 CO ₂ photoreduction using a tungsten complex bearing a PNNP-type tetradentate ligand
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------