

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655026

研究課題名(和文)可視光触媒化学に基づく二酸化炭素のゼロエミッション型化学変換法の開拓

研究課題名(英文)Zero emission CO₂ transformation based on visible light irradiation

研究代表者

齋藤 進(Saito, Susumu)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90273268

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):可視光を照射することで活性化される(P,N,N,P)型配位子で化学修飾されたIr, RuもしくはCo金属錯体を用いてCO₂からギ酸および一酸化炭素を生成することに成功した。触媒回転数は最高で20程度である。錯体の構造的な安定性を今後向上させることが必要であることが浮き彫りとなった。今後CO₂からメタノールを直接形成させる方法へと発展することが期待される。

研究成果の概要(英文):We demonstrated that under visible light (> 400 nm) irradiation, CO₂ was converted into CO and HCO₂H using transition metal complexes bearing Ir, Ru or Co as a metal center coordinated with (P,N,N,P)-type tetradentate ligands. The highest turnover number recorded is around 20. It was also revealed that structural robustness (no decomposition of metal complex during light irradiation) should be more improved to ensure a higher TON. Direct conversion of CO₂ to MeOH would be also possible in a future development of a higher performance molecular catalyst bearing a tetradentate ligand.

研究分野: Organic chemistry

キーワード: Photo reaction CO₂ HCO₂H CO MeOH transition metal complex visible light

1. 研究開始当初の背景

CO₂の触媒的化学変換は、CO₂として失われていく炭素を再利用していくうえで、極めて重要な位置を占める。しかしながらCO₂の熱力学的安定性が主な原因となり、down-hillの反応系(生成系が始源系よりも熱力学的に安定)を構築することは難しい。したがってこれまでのCO₂の化学変換では、犠牲試薬の使用や反応後の塩廃棄物の形成を経て、down-hill 反応を実現してきた。「犠牲試薬」や「塩廃棄物」なくして、CO₂の触媒的化学変換は成り立たなかった側面がある。しかしながら21世紀以降の化学物質生産においては省エネルギー・省資源性や環境負荷低減性(脱塩廃棄物)を満たしたうえでCO₂を工業原料として多彩に活用していくことが強く求められている。副生物はゼロ(ゼロエミッション)もしくは水のみとすることが最も理想的である。

2. 研究の目的

可視光($\lambda > 420$ nm)を用いて犠牲試薬(還元剤)なしの条件下、CO₂からカルボン酸誘導体へと変換する方法を開拓する。CO₂に対する所望の結合形成以外では塩廃棄物ゼロエミッションである点が従来法とは明確に異なる。触媒としての有機分子と反応基質との間の弱い相互作用(π/π 、 σ_{C-H}/π^* 、 n/π 相互作用など)によって形成される電荷移動錯体{Charge Transfer Complex (CTC)}が可視光を吸収する性質を利用する。触媒分子も反応基質も、分子単独では可視光を吸収しないが、これら二分子で形成される CTC のみが可視光を吸収するシステムを利用して反応基質のZ-H結合(Z=C, N, O, Sなど)をホモリティックに切断する。例えば切り取られたZ断片とHが両者ともCO₂に必然的に移動する付加反応を制御すれば、塩廃棄物形成を抑えてCO₂を化学変換できる。

3. 研究の方法

(1) 本当にUV波長領域を含む >300 nmの光照射が必要なのか?この点を検証するために、UV活性な有機分子(P_{UV}:電子受容体)と反応基質(ZH:電子供与体)との間で形成されるCTCの性質を理論的に見積もると同時に、半ば網羅的に不飽和極性官能基(Y=X基)との反応を可視光(>420 nm)照射下で行い、Z-H結合が切断されY=X基に付加する系の幾つかを見つける。

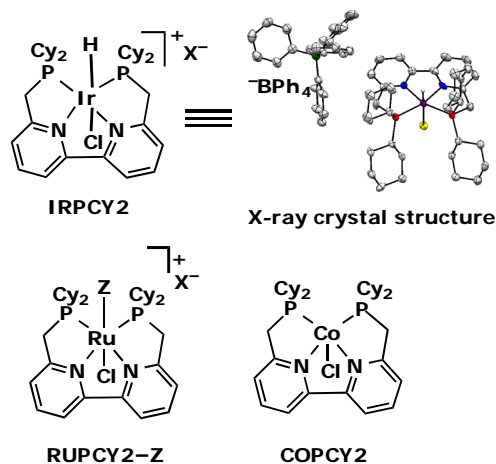
(2) 上記で見出したZ-H結合を容易に切断する、活性の高いP_{UV}とZHを用いて、CO₂から誘導するcarbamic acidとの反応を可視光照射下でP_{UV}を触媒として検討する。carbamic acidを形成する際に必要なアミンの選択が鍵を握る。

(3) ZH種としてのcarbamic acidを用いてP_{UV}の存在下、[P_{UV}][RN⁺H₂CO₂⁻]をCTCとして形成させる。このCTCを可視光で励起させ、生じたラジカル対[HP_{UV}][RNHCO₂⁻]とY=X基

との付加反応を開発する。

4. 研究成果

総論:上記3の方法に従い様々な光触媒反応を試し、トルエンと各種キノ誘導体との電荷移動錯体形成に基づく、トルエンと各種オレフィン化合物との反応を試し、様々なC-C結合形成反応を開発したが、その過程のなかにうまくCO₂を組み込むことはまだできていない。代わりに、様々な四座配位子をもつIr、RuおよびCo錯体を新たに開発した。可視光($\lambda > 400$ nm)照射下、これらを触媒として用い、光増感剤存在下もしくは非存在下、CO₂(大気圧)をHCO₂HもしくはCOに変換する萌芽的な方法を開拓できた。電子源および水素源としてトリエタノールアミンを用いる方法以外の成果までには当該研究期間中では至っていない。本法は廃棄物として金属塩は生じない。今後、真のゼロエミッション型CO₂変換に使用できる可能性のある金属錯体の基盤構造を明らかにできた段階である。本成果は結果的に豊田中央研究所との共同研究へと至った。共同研究の性質上、まだ本成果を特許化するかどうかを議論している中途のため、詳細な反応条件の記述をここでは避けたい。一方、上記三種類以上の錯体構造はすべて新規化合物であり、すでに特許の基礎出願とPCT出願を済ませている部分についてはここで公開する。



(1) Ir錯体を用いる方法:(P,N,N,P)型四座配位子をもつ各種Ir錯体を新たに合成した。それらを用いて室温で光増感剤なしでCO₂をHCO₂HもしくはCOに還元する方法を見出した(TON= ~ 20)。リン上の置換基を三種類試したところ、それぞれの錯体を用いた場合にHCO₂HとCOの生成比が異なる。すなわちリン上の置換基を変えるだけでHCO₂HもしくはCOを選択的に形成させることができる。またP上の置換基をシクロヘキシル基(Cy)基とした錯体IrPCY2を用いた場合、HCO₂Hが即座に形成されその後、別の化合物へと反応系中で変換されることも見出した。現在MeOHの形成確認と定量

化を進めている。もし MeOH まで変換されていれば、分子性の金属錯体を用いて一挙に CO₂ から MeOH へと変換できる世界で最初の例となる。今後この分野を推進していくための分子基盤を提供できたことになるため極めて画期的である。

- (2) Ru 錯体を用いる方法: (P,N,N,P)型四座配位子をもつ Ru 錯体を新たに合成した。なかでも Ru のアピカル位を空座としたカチオン性 Ru^{II}錯体 RUPCY2-Z を用いた場合に室温で、CO₂ の還元能を示した。この系ではまだ光増感剤共存下においてのみ、CO₂ からの HCO₂H と CO の形成を確認している (TON = ~20)。今後反応条件の最適化を推し進めていく。
- (3) Co 錯体を用いる方法: (P,N,N,P)型四座配位子をもつ Co 錯体 COPCY2 を用いた。この系ではまだ光増感剤共存下においてのみ、CO₂ からの HCO₂H と CO の形成を確認している。Ir 錯体や Ru 錯体と比較し、その活性は未だ低いが、より安価な非貴金属を用いる方法によってでも CO₂ を簡単に還元できることを示した点は注目に価すると考えている。

RUPCY2 および IRPCY2 に関わる紹介文献: 下記図書 4 および出願特許 PCT/JP2014/55510 (公開前) を参照

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 14 件)

Double Molecular Recognition with Aminoorganoboron Complexes: Selective Alcoholysis of β -Dicarbonyl Derivatives. Shunsuke Oishi, **Susumu Saito***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5395–5399 (2012).

Aldol Condensation of Carboxamide Using TAPC-based Catalysis. Siong Wan Foo, Shun Oishi, **Susumu Saito***, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 5445–5448 (2012).

Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides Using Molecular Catalyst Surface Derived from Ruthenium Complex. Takashi Miura, Ingmar E. Held, Shunsuke Oishi, **Susumu Saito***, *Catalysts and Catalysis* (Invited), **54**(7), 455–459 (2012).

Reaction of an „Invisible“ Frustrated N/B Lewis Pair with Dihydrogen. Sina Schwendemann, Shunsuke Oishi, **Susumu Saito**, Roland Fröhlich, Gerald Kehr, Gerhard Erker, *Chem. Asian J.*, **8**, 212–217 (2013).

Acetals of *N,N*-Dimethylformamides: Amphiphilic Behavior in Converting Carbon Dioxide to Dialkyl Carbonates. Yuki Takada, Aki Matsuoka, Ya Du, Hiroshi Naka, **Susumu Saito***, *Chem. Lett.*, **42**, 146–147 (2013).

Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides Enabled by Hydrogenation of Catalyst Precursor. Takashi Miura, Ingmar Held, Shunsuke Oishi, Masayuki Naruto, **Susumu**

Saito*, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 2674–2678 (2013).

The Dual Role of Ruthenium and Alkali Base Catalysts in Enabling a Conceptually New shortcut to *N*-Unsubstituted Pyrroles via Unmasked α -Amino Aldehydes. Kazuki Iida, Takashi Miura, Junki Ando, **Susumu Saito***, *Org. Lett.*, **15**, 1436–1439 (2013).

Redox-selective Generation of Aldehydes and H₂ from Alcohols under Visible Light. Zijun Liu, Joaquim Caner, Akihiko Kudo, Hiroshi Naka, **Susumu Saito***, *Chem. –Eur. J.*, **19**, 9452–9456 (2013).

Dehydrative synthesis of chiral oxazolidinones catalyzed by alkali metal carbonates under low pressure of CO₂. Siong Wan Foo, Yuki Takada, Yusuke Yamazaki, **Susumu Saito***, *Tetrahedron Lett.* **54**, 4714–4720 (2013).

A Route to propylene from renewable allyl alcohol by photocatalytic transfer hydrogenolysis. Joaquim Caner, Zijun Liu, Yuki Takada, Akihiko Kudo, Hiroshi Naka, **Susumu Saito***, *Catal. Sci. Technol.*, **4**(11), 4093–4098 (2014).

Catalytic fluoride triggers dehydrative oxazolidinone synthesis from CO₂. Yuki Takada, Siong Wan Foo, Yusuke Yamazaki, **Susumu Saito***, *RSC Adv.*, **4**(92), 50851–50857 (2014).

One-step synthesis of patterned polymer brushes by photocatalytic microcontact printing with TiO₂ nanoparticles. Friederike Kettling, Benjamin Vonhören, Jennifer A. Krings, **Susumu Saito**, Bart Jan Ravoo*, *Chem. Commun.*, **51**, 1027–1030 (2015).

N-Methylation of amines with methanol at room temperature. Vasily N. Tsarev, Yuna Morioka, Joaquim Caner, Qing Wang, Richiro Ushimaru, Akihiko Kudo, Hiroshi Naka, **Susumu Saito***, *Org. Lett.* **17**, 2530–2533 (2015).

Hydration of nitriles by a Chitin-supported ruthenium catalyst. Aki Matsuoka, Takahiro Isogawa, Yuna Morioka, Benjamin R. Knappett, Andrew E. H. Wheatley*, **Susumu Saito***, Hiroshi Naka*, *RSC Adv.* 12152–12160 (2015).

[学会発表(招待講演のみ記載)](計 22 件)

1. **Susumu Saito**, *Catalytic Transformation of Amides*, The 13th Joint IRTG Symposium for Nagoya–Münster University, May 7th–8th, 2012, Münster University, Germany.
2. **Susumu Saito**, *Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides*, 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), October 15th–17th, 2012, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia.
3. **斎藤進**, 「脱石油化学に挑む: 次世代触媒化学の創成を目指して」, 平成 24 年度日本理化学協会東海ブロック研究会第 18 回研

- 究発表大会，愛知県教育会館，2012年10月19日，栄，名古屋．
4. **Susumu Saito**, *Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides*, 1st KAUST- Symposium on Functional Molecules and Materials (KSFMM): Focus Asia, December 16th-19th, 2012, KAUST, Saudi Arabia.
 5. **Susumu Saito**, *Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides*, The 2nd Campus Asia Symposium on Frontiers of Chemistry and Materials, March 11th-13th, 2013, Nanjing, China.
 6. **齋藤進**，「分子性の触媒表面を用いる不活性アミドの触媒的水素化」，第5回分子活性化公開シンポジウム，イーグレ姫路あいめっせホール，2013年5月30-31日，姫路，兵庫．
 7. **Susumu Saito**, *Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides Going Milder and Practical*, The International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Aug 3rd-7th, 2013, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
 8. **Susumu Saito**, *Catalytic Hydrogenation of Unactivated Amides*, The 15th Asian Chemical Congress (ACC-15), Aug 19th-23rd, 2013, World Resorts Sentosa, Singapore.
 9. **齋藤進**，「水素マネージメントに基づく触媒開発は次世代物質生産の基盤になりうるか？基幹化学物質から医薬関連物質の合成まで」，(株)三菱化学科学技術研究センター講演会，2013年10月25日(株)三菱化学横浜研究所，横浜，神奈川．
 10. **Susumu Saito**, *Hydrogen Management: Hydrogenation and Dehydrogenation for Organic Synthesis*, The 16th Joint IRTG Symposium for Nagoya-Münster University, Nov 10th-12th, 2013, Münster University, Germany.
 11. **齋藤進**，「新触媒で脱石油化学に挑む」，名大 Cafe，Science, and Me, 2013年12月20日，ジュンク堂書店ロフト名古屋店，栄，名古屋．
 12. **Susumu Saito**, *Dehydrative Synthesis of Chiral Oxazolidinones from Carbon Dioxide*, I²CNER & ACT-C Joint Symposium: Carbon Capture and Conversion, Jan 30-31st, 2014, Kyushu University (Ito Campus), Hakata, Japan (Offered but finally declined for official reason) .
 13. **Susumu Saito**, *New Catalysis for Hydrogen Management*, SJTU-NU inter-university research seminar for Ph.D. course students -Campus Asia-, Mar 14th, 2014, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China.
 14. **齋藤進**，「水素マネージメント」触媒を用いるバイオマス由来物質の合成的利用」，第94日本化学会春季年会アドバンスト・テクノロジー・プログラム (ATP) セッション「再生可能資源を活用するための有機合成化学」，2014年3月28日，名古屋大学，名古屋．
 15. **Susumu Saito**, *Hydrogen Management for Sustainable Organic Synthesis: Control of Hydrogen Transfer Diversity in Catalysis Involving Alcohols*, MEXT, Japan/Canada Joint Symposium, July 5th-6th, 2014, The University of Ottawa, Canada.
 16. **Susumu Saito**, *Hydrogenation of Carboxylic Acid Derivatives Using Catalytic Molecular Surface (CMS)*, International Symposium of Homogeneous Catalysis XIX (ISHCXIX), July 6th-11th, 2014, Ottawa Convention Center, Canada (Poster).
 17. **Susumu Saito**, *Selective Hydrogenation of Inert Carbonyl Compounds Using Catalytic Molecular Surface Built on Transition Metals*, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41): “Catalytic Organometallics” Session, July 21st-25th, 2014, Singapore.
 18. **齋藤進**，「半導体光触媒を用いる酸化・還元の高精密有機合成への展開」，光化学討論会2014，2014年10月9-11日，北海道大学，札幌(口頭・一般発表)．
 19. **Susumu Saito**, *Hydrogen Management for Chemical Transformation of CO₂- and Biomass-derived Feedstock*, 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC), Nov 1st-3th, 2014, Kuala Lumpur, Malaysia.
 20. **Susumu Saito**, *Hydrogen Management Catalysis for Transformation of CO₂- and Biomass-derived Feedstock*, Vietnam and Malaysia International Chemical Congress (VMICC), Nov 5th-7th, 2014, Hanoi, Vietnam.
 21. **Susumu Saito**, *Hydrogen Management Catalysis Using Thermal and Light Energy for Organic Synthesis*, The 18th (FINAL) Joint IRTG Symposium for Nagoya-Münster University, Nov 26th-29th, 2014, Münster University, Germany.
 22. **齋藤進**，「分子表面の多彩な活性化に基づく不活性カルボン酸誘導体の水素化」，第8回分子活性化公開シンポジウム，2015年1月23-24日，大阪大学Σホール(豊中キャンパス)，大阪．
- 〔図書〕(計4件)
1. **中寛史**，**齋藤進**，「アルコールとその誘導物質の電子的両性を利用した二酸化炭素の資源化法の開発」，二酸化炭素の直接利用技術最前線，NTS 出版，pp103-113 (2013).

2. 齋藤進,「バイオリファイナリーに挑む分子触媒たち」,月刊化学,68,64-65(2013).
3. 齋藤進,「光触媒を用いるバイオマス由来資源からの持続的プロピレン製造」,月刊ケミカルエンジニアリング,59(7),544-549(2014).
4. 齋藤進,「分子触媒表面を用いる不活性カルボン酸類の触媒的水素化の新展開」,触媒学会「触媒年鑑」触媒技術の動向と展望,出版中(2015).

〔産業財産権〕

○出願状況(計8件)

名称:カルボニル化合物の製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,中寛史,Zijun Liu, Joaquim Caner,工藤昭彦
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2012-181888
 出願年月日:平成24年8月20日
 国内外の別:国内

名称:配位子,その配位子を含む金属錯体,及びその金属錯体を用いた反応
 発明者:齋藤進,野依良治,三浦隆志,鳴戸真之,飯田和希,高田雄貴,戸田勝章,二村聡太,Santosh Agrawal, Sunkook Lee
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2013-42385
 出願年月日:平成25年3月4日
 国内外の別:国内

名称:環状ウレタンの製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,中寛史,Siong Wan Foo
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2013-65083
 出願年月日:平成25年3月26日
 国内外の別:国内

名称:有機化合物の製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,中寛史,Joaquim Caner, Zijun Liu
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2013-193470
 出願年月日:平成25年9月18日
 国内外の別:国内

名称:3級アミン又は3級アミン誘導体の製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,中寛史,Vasily Tsaraev, Joaquim Caner
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2013-213167
 出願年月日:平成25年10月10日

国内外の別:国内

名称:カルボン酸化合物の水素化によるアルコールの製造方法,及び該製造方法に用いるルテニウム錯体
 発明者:齋藤進,野依良治,鳴戸真之
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2013-267866
 出願年月日:平成25年12月25日
 国内外の別:国内

名称:カルボン酸化合物及びエステル化合物の水素化によるアルコールの製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,Santosh Agrawal, 鳴戸真之
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2013-268047
 出願年月日:平成25年12月25日
 国内外の別:国内

名称:配位子,その配位子を含む金属錯体,及びその金属錯体を用いた反応
 発明者:齋藤進,野依良治,三浦隆志,鳴戸真之,飯田和希,高田雄貴,戸田勝章,二村聡太,Santosh Agrawal, Sunkook Lee
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:PCT/JP2014/55510
 出願年月日:平成26年3月4日
 国内外の別:国外

○取得状況(計4件)

名称:ルテニウム錯体,水素移動反应用触媒及び水素移動反応物の製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,三浦隆志,Ingmar Held, 鈴木めぐみ,飯田和希,高田雄貴
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:PCT/JP2012/51373(WO/2012/102247)
 出願年月日:平成24年1月23日
 取得年月日:平成24年8月2日
 国内外の別:国外

名称:ウレタンの製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,中寛史,山崎祐輔,Siong Wan Foo
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許
 番号:特願2012-28845(2013-163668)
 出願年月日:平成24年2月13日
 取得年月日:平成25年8月22日
 国内外の別:国内

名称:環状ウレタンの製造方法
 発明者:齋藤進,野依良治,中寛史,山崎祐輔,高田雄貴
 権利者:国立大学法人 名古屋大学
 種類:特許

番号：特願 2012-70113 (2013-199456)
出願年月日：平成 24 年 3 月 26 日
取得年月日：平成 25 年 10 月 3 日
国内外の別：国内

名称：カルボニル化合物の製造方法
発明者：斎藤進, 野依良治, 中寛史, Zijun Liu,
Joaquim Caner, 工藤昭彦
権利者：国立大学法人 名古屋大学
種類：特許
番号：特願 2012-181888 (2014-037396)
出願年月日：平成 24 年 8 月 20 日
取得年月日：平成 26 年 2 月 27 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://noy.chem.nagoya-u.ac.jp/noy_j/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤進 (SAITO, Susumu)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90273268