

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05461

研究課題名(和文) 二酸化炭素の回収・濃縮および還元の両機能を併せ持つ金属錯体光触媒系の開発

研究課題名(英文) Creation of metal complex photocatalysts exhibiting both CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub> reduction

研究代表者

森本 樹 (MORIMOTO, Tatsuki)

東京工科大学・工学部・講師

研究者番号：40452015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：CO<sub>2</sub>還元能を有するレニウム錯体について、ジイミン配位子の種類、用いる溶媒や塩基など種々の条件を検討することで、CO<sub>2</sub>分子捕捉能に必須の条件、そして、そのCO<sub>2</sub>捕捉能が変調可能であることを明らかにした。この条件をふまえて特別な添加剤を必要とせず、自身が積極的にCO<sub>2</sub>を捕捉できる錯体を新規に設計し合成に成功した。これらの錯体は、CO<sub>2</sub>捕捉を補助する置換基の数や導入位置によって、CO<sub>2</sub>還元光触媒能が大きく異なることがわかった。これらの結果から、CO<sub>2</sub>の回収・濃縮とその還元の両機能を併せ持つ金属錯体光触媒系を実現し、また、他の金属錯体光触媒系にも転用可能な新しい光触媒の設計指針を獲得できた。

研究成果の概要(英文)：Prerequisites for CO<sub>2</sub> capture by Re(I) complexes, CO<sub>2</sub> reduction photocatalysts, were revealed. CO<sub>2</sub> capture ability of Re(I) complexes could be modulated by substituent effect, solvents, bases, etc. Based on these preferable conditions for CO<sub>2</sub> capture, new Re(I) complexes having an auxiliary substituent for CO<sub>2</sub> capture were designed and synthesized, which could capture CO<sub>2</sub> molecule without any special additives and exhibited different CO<sub>2</sub> reduction performance depending on the kind of auxiliary substituents. In this project, new photocatalytic systems showing both CO<sub>2</sub> capture and CO<sub>2</sub> reduction were developed, and the concept should be applicable to other metal complex photocatalysts.

研究分野：無機化学

キーワード：二酸化炭素還元 二酸化炭素捕捉 光触媒 金属錯体

## 1. 研究開始当初の背景

人類が主要なエネルギー源として化石資源を使用しはじめて以来、地球温暖化と海洋の酸性化の原因物質の一つとされている二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の大気中濃度は、増加の一途をたどっている。このCO<sub>2</sub>を処理するために、CCS(二酸化炭素の回収・貯留)で実践されているように、物理吸着、化学吸着、膜分離や液化といったプロセスによって、CO<sub>2</sub>を回収・貯留する試みがなされている。また一方で、これらの世界的な気候変動や環境問題の発生と同時に、石油・石炭といった化石資源の枯渇が懸念され、それに伴いエネルギー問題を引き起こしている。これらの問題を一挙に解決することを目指して、太陽光をエネルギー源としてCO<sub>2</sub>を有用な化合物に変換する、いわゆる人工光合成が一解決法として注目を集めている。

研究代表者は、CO<sub>2</sub>を光触媒的に還元できるレニウム(I)単核錯体がトリエタノールアミン存在下で、CO<sub>2</sub>を捕捉することを初めて見いだした。例えば、トリエタノールアミン(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)とCO<sub>2</sub>共存下、ピピリジン配位子を有するレニウム錯体が光触媒(または触媒)として二酸化炭素を二電子還元して一酸化炭素に変換する反応条件において、CO<sub>2</sub>が $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ という高い平衡定数で捕捉されることがわかった。その捕捉機構は、共存するトリエタノールアミンの末端ヒドロキシ基がアルコキシド配位子として配位しているところに、CO<sub>2</sub>が挿入する経路であることも解明した。さらに、このCO<sub>2</sub>を取り込んだ錯体を触媒として光触媒系を構築することで、世界最高のCO<sub>2</sub>還元反応量子収率(82%)を達成した。

## 2. 研究の目的

研究代表者が独自に見出した、上記のCO<sub>2</sub>捕捉能については、種々の条件下で発現するかは検討されておらず、その捕捉反応の一般性や捕捉能を左右する制御因子はまだ明らかにされていなかった。そこで、このCO<sub>2</sub>捕捉反応とその捕捉機構の解明を端緒とし、有機・無機合成を駆使して、CO<sub>2</sub>捕捉能を飛躍的に向上させ、さらにそれを用いて、低濃度CO<sub>2</sub>ガスなどを効率的に還元する光触媒系に展開するために、以下の研究目的を設定した。

### (1) 有機配位子を通じた電子的効果とCO<sub>2</sub>捕捉能の相関関係の解明とCO<sub>2</sub>捕捉能の制御

レニウム錯体に用いる配位子上の置換基、溶媒、また共存する塩基やアルコール塩基等の諸条件を変化させることで、CO<sub>2</sub>捕捉反応の一般性および制御因子を明らかにする。さらに、CO<sub>2</sub>捕捉反応の制御因子を明らかにした後に、CO<sub>2</sub>を最も効率良く捕捉する錯体と反応条件を決定し、低濃度のCO<sub>2</sub>なども捕捉することができるCO<sub>2</sub>回収系を構築することも目的とした。

### (2) 補助置換基を配置した有機配位子の導入によるCO<sub>2</sub>捕捉反応の効率化

上記の電子的効果、溶媒効果等に加えて、より積極的なCO<sub>2</sub>捕捉が可能となるように、適切な補助置換基を導入することでCO<sub>2</sub>捕捉能を増強し、また添加剤を必要とせず、さらに、水も含めた様々な溶媒系でCO<sub>2</sub>捕捉を可能にする錯体を開発することを目指した。

## 3. 研究の方法

レニウム錯体の構造中で、唯一電子的摂動を自由に变化させることができる芳香族有機配位子(ピピリジン配位子)を修飾することで、錯体の電子構造を変調し、また反応条件を種々検討することで、その構造および反応条件とCO<sub>2</sub>捕捉能の間の相関関係を明らかにし、捕捉能の最適化を試みた。具体的には、ピピリジン配位子上に、電子求引性・供与性基を導入した配位子および錯体を合成し、CO<sub>2</sub>雰囲気下でCO<sub>2</sub>捕捉前後の錯体種の存在比を赤外吸収スペクトルによって定量した。さらに、これらの錯体に対し、用いる溶媒や共存させるアルコール、塩基も変化させて、CO<sub>2</sub>捕捉能を評価した。これらの電子的摂動、アルコールの種類、および塩基の種類とCO<sub>2</sub>捕捉能との関係性を明らかにすることでCO<sub>2</sub>捕捉の制御因子を決定する。また、この情報をもとにCO<sub>2</sub>を効率的に捕捉・回収するための最適条件を絞り込んだ。

さらに、CO<sub>2</sub>捕捉が錯体上のM-O結合へのCO<sub>2</sub>挿入反応によることを踏まえて、分子内にアルコール構造を持つ新たな有機配位子を合成し、エントロピー的に有利なCO<sub>2</sub>捕捉を行うことで効率化するのみならず、添加剤であるトリエタノールアミン等を必要としない系を目指した。具体的には、末端にヒドロキシ基をもつアリアル基や、ヒドロキシアルキル基を持つアリアル基等を補助置換基として、ピピリジン配位子の6位に導入した。これらの錯体に塩基を作用させることで分子内アルコキシド錯体の生成とそのCO<sub>2</sub>捕捉能を赤外吸収スペクトル等によって、また、CO<sub>2</sub>還元能をガスクロマトグラフィー等によって確認した。補助置換基の効果を明らかにするために、補助置換基を持たない錯体を比較対象として、捕捉能の差異を評価した。

## 4. 研究成果

(1) CO<sub>2</sub>の還元光触媒能に加えて、その捕捉能も有するレニウム錯体について、その配位子修飾に電子構造の変調、また用いる反応条件の変化によって、錯体構造および反応条件とCO<sub>2</sub>捕捉能の間の相関関係を検討した。まず、ジイミン配位子の4位に種々の置換基を導入したレニウム錯体を調製した。これらの錯体を用い、ジメチルホルムアミド(DMF)-トリエタノールアミン(TEOA)混合溶媒中CO<sub>2</sub>雰囲気下において、錯体に配位しているジイミン配位子による置換基効果を検討した。その結果、ジイミン配位子の4位に電子求引性基を導入することで、CO<sub>2</sub>とTEOAを一分子

ずつ取り込んだレニウム錯体の生成が優勢に、電子供与性基を導入することで抑制されることを明らかにした。次に、TEOA とともに用いる溶媒の種類を変化させ、CO<sub>2</sub>-TEOA 付加錯体の生成の違いを確認した。ジメチルスルホキシドやテトラヒドロフラン中では、DMF 中と同様に CO<sub>2</sub>-TEOA 付加錯体の生成が見られた。一方で、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN) 中では、レニウム錯体に単座配位した CH<sub>3</sub>CN に TEOA が求核攻撃することで、対応するイミノエステル錯体が生成し、CO<sub>2</sub> 雰囲気下でも CO<sub>2</sub>-TEOA 付加錯体を生成しないことがわかった。さらに、TEOA の代わりに、塩基としてトリエチルアミン(TEA)、アルコールとしてエタノールを用いたところ、その両方が共存する場合のみ、CO<sub>2</sub> とエタノールが1分子ずつ取り込まれたレニウム錯体が得られることが明らかになった。これらのことから、ジイミン配位子の電子効果により CO<sub>2</sub> 捕捉能が変調可能であり、また、CO<sub>2</sub> 捕捉には塩基とアルコールの両方の共存が不可欠であることがわかった。

(2) 上述のレニウム錯体による CO<sub>2</sub> の捕捉機構を考慮して、従来の系で用いられてきたトリエタノールアミンのような、CO<sub>2</sub> 捕捉を補助する添加剤を必要とせず、錯体自身が積極的に CO<sub>2</sub> を捕捉できる錯体を新たに設計・合成した。具体的には、レニウム中心近傍にヒドロキシ基が位置するように、レニウムに配位する芳香族ジイミン配位子を修飾した新規錯体を数種合成・同定し、その CO<sub>2</sub> 捕捉能と CO<sub>2</sub> 還元光触媒能を検討した。単結晶 X 線構造解析や核磁気共鳴分光等から、溶液中・固体中において分子内に CO<sub>2</sub> 分子を捕捉できる距離にヒドロキシ基が位置していることが確認できた。実際に、塩基性溶液中において CO<sub>2</sub> を通気すると、室温条件で錯体中に CO<sub>2</sub> 分子が取り込まれることが赤外吸収スペクトルから明らかになった。これらの錯体を光触媒として CO<sub>2</sub> 還元反応を行ったところ、CO<sub>2</sub> の還元生成物である CO の生成量は、レニウム中心周辺に配置したヒドロキシ基の数や位置に大きく依存することがわかった。これは、錯体の1電子還元種の蓄積の程度や中間体として生成する錯体の種類が、レニウム中心周辺のヒドロキシ基の数、位置、種類で変化することに起因することを見出した。特に、金属中心近傍に位置するヒドロキシ基の水素が脱プロトン化して生じたヒドロキシドによって、2個の錯体が互いに配位して自己二量体錯体が生成することを、紫外可視吸収スペクトル、単結晶 X 線構造解析等により明らかにした。この二量体は単量体より長波長側に吸収帯を持つことから、ヒドロキシ基を持たないレニウム錯体と比較して、照射光の吸収光量が異なり、光触媒能の差異の原因の一つになったと考えられる。

さらに、ヒドロキシ基の導入によって CO<sub>2</sub> 捕捉能が錯体に付与される一方で、それによる電子的効果が有意に働くことで、錯体の

電気化学的性質が大きく変化し、光触媒能が左右されていることもわかった。

本研究で得られた成果から、CO<sub>2</sub> 捕捉能を維持しながら、CO<sub>2</sub> 還元能を高める光触媒の設計指針が得られ、CO<sub>2</sub> の回収・濃縮とその還元の両機能を併せ持つ金属錯体光触媒系を実現できた。また、ここで得られた知見は他の金属錯体光触媒系にも転用可能であるとも考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

1. Morimoto, T.; Ishitani, O. "Modulation of the Photophysical, Photochemical, and Electrochemical Properties of Re(I) Diimine Complexes by Interligand Interactions" *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2673-2683. (DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00244) (査読有)
2. Nakajima, T.; Tamaki, Y.; Ueno, K.; Kato, E.; Nishikawa, T.; Ohkubo, K.; Yamazaki, Y.; Morimoto, T.; Ishitani, O. "Photocatalytic Reduction of Low Concentration of CO<sub>2</sub>" *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13818-13821. (DOI: 10.1021/jacs.6b08824) (査読有)
3. Tanaka, S.; Matsubara, Y.; Asatani, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O. Onda, K. "Structural Deformation of a Ring-shaped Re(I) Diimine Dinuclear Complex in the Excited State" *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *662*, 120-126. (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.09.006) (査読有)
4. Tamaki, Y.; Imori, D.; Morimoto, T.; Koike, K.; Ishitani, O. "High catalytic abilities of binuclear rhenium(I) complexes in the photochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a ruthenium(II) photosensitizer" *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *45*, 14668-14677. (DOI: 10.1039/C6DT00996D) (査読有)
5. Nakada, A.; Koike, K.; Nakashima, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O. "Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to Formic Acid using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Complex in an Aqueous Solution" *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1800-1807. (DOI: 10.1021/ic502707t) (査読有)
6. 森本樹, 「二酸化炭素還元の高効率化を目指した光触媒反応系の設計戦略」*ケミカルエンジニアリング*, **2015**, *60*, 44-48. (査読無)
7. Yamazaki, Y.; Morimoto, T.; Ishitani, O. "Synthesis of Novel Photofunctional Multinuclear Complexes Using a Coupling Reaction" *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11626-11635. (DOI: 10.1039/C5DT01717C) (査読有)

[学会発表](計14件)

1. 森本 樹, 「サステイナブル社会の実現に

- 資する高効率光エネルギー変換系の開発」, 第 87 回高分子学会関東支部武蔵野地区高分子懇話会, 2017 年 11 月 17 日, 東京都八王子市・東京工科大学.
2. Tatsuki Morimoto, 「CO<sub>2</sub> capture as strategy for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction」, The International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, 2017 年 6 月 9 日, ホーチミン (ベトナム).
  3. 森本 樹 「二酸化炭素分子捕捉を利用した光触媒的二酸化炭素還元」, 第 15 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 2017 年 6 月 4 日, 滋賀県草津市・立命館大学.
  4. 森本 樹, 北村 智美, 「二酸化炭素捕捉能を有する金属錯体光触媒の合成とその光触媒反応」, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 神奈川県横浜市・慶應義塾大学.
  5. 森本樹, 「非共有結合性相互作用や可逆的結合を利用した光機能性金属錯体の創製」, 機能性分子創成の最前線, 2017 年 3 月 15 日, 東京都大田区・東京工科大学.
  6. Tatsuki Morimoto, Tomomi Kitamura, “PHOTOCATALYTIC CO<sub>2</sub> REDUCTION USING RHENIUM(I) COMPLEXES WITH CO<sub>2</sub> CAPTURE ABILITY”, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017 年 3 月 3 日, 京都府京都市・立命館大学.
  7. 森本樹, 北村智美, 加藤裕貴, 「CO<sub>2</sub> 捕捉能を有する CO<sub>2</sub> 還元金属錯体光触媒の開発」, 新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」第 5 回最終公開シンポジウム, 2017 年 1 月 28 日, 東京都目黒区・東京工業大学.
  8. 森本樹, 北村智美, 「二酸化炭素を捕捉する金属錯体光触媒の合成と性質」, 2016 年光化学討論会, 2016 年 9 月 7 日, 東京都目黒区・東京大学.
  9. Tatsuki Morimoto, Tomomi Kitamura, “PHOTOCATALYTIC CO<sub>2</sub> REDUCTION BY RHENIUM(I) COMPLEXES CAPTURING CO<sub>2</sub>”, 2nd UK-Japan Workshop on Solar Fuels and CO<sub>2</sub> Conversion, 2016 年 6 月 23 日, 東京都千代田区・英国大使館.
  10. Tatsuki Morimoto, Tomomi Kitamura, “CO<sub>2</sub> Capture and Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Rhenium(I) Complexes”, Twelfth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP16), 2016 年 6 月 18 日, 滋賀県草津市・立命館大学.
  11. 森本樹, 「二酸化炭素を捕捉する二酸化炭素還元光触媒の開発」, 新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの

物質変換：実用化に向けての異分野融合」第 4 回公開シンポジウム, 2016 年 1 月 29 日, 東京都葛飾区・東京理科大学.

12. Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, “Efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction involving a CO<sub>2</sub>-capturing Re(I) complex”, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 17 日, ハワイ (アメリカ)
13. Tatsuki Morimoto, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction systems using CO<sub>2</sub> capturing ability of Re(I) complexes”, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15 日, ハワイ (アメリカ)
14. Tatsuki Morimoto, “CO<sub>2</sub> Capture and Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Rhenium(I) Complexes”, Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2015), 2015 年 12 月 13 日, マウイ (アメリカ)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cloud.teu.ac.jp/public/ENF/morimoto/ttk/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森本 樹 (MORIMOTO, Tatsuki)

東京工科大学・工学部・講師

研究者番号：40452015