

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14241

研究課題名(和文) Development of a system for hydrogen addition to carbon dioxide and organic substrates under mild conditions using photocatalytic water oxidation

研究課題名(英文) Development of a system for hydrogen addition to carbon dioxide and organic substrates under mild conditions using photocatalytic water oxidation

研究代表者

Jung Jieun (Jung, Jieun)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：60801008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000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)Irの場合には、これまでに報告されている単核のCO₂光還元触媒の中で最高の触媒回転数が獲得された。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卑金属錯体および(PNNP)M貴金属錯体の合成に成功した。今後の課題としては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を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イリジウム錯体(PNNP)Irについては最適反応条件の検討を行った結果、CO₂の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(TON = ~3000)を達成した。(PNNP)Os錯体は既存のOs錯体を遙かに上回る触媒活性を示した。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光還元触媒の開発および得られた知見は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 complexes were synthesized, and used for photoinduced reduction of CO₂ under light. The key aspects for the design of the catalysts are (i) the introduction of a bulky PNNP ligand, which has been shown to prevent catalyst deterioration and promote efficient hydrogenation, and (ii) the incorporation of bipyridyl CH₂P groups, which could potentially act as proton donors. Photocatalytic CO₂ reduction using a (PNNP)Ir complex continuously gave us formic acid for over 1 week, indicating the Ir complex ligated PNNP ligand is robust enough for the photocatalytic reaction. A variety of new (PNNP)M base metal complexes (M = Mo, Mn, Co, Fe) and (PNNP)M noble metal complexes (M = Ru, Os) were successfully synthesized by modifying the ligands of the metal complexes. The present study has thus provided new insights into the development of efficient catalysts for CO₂ reduction reactions and a system for photoinduced CO₂ reduction using water to mimic photosynthesis.

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 オスミウム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

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

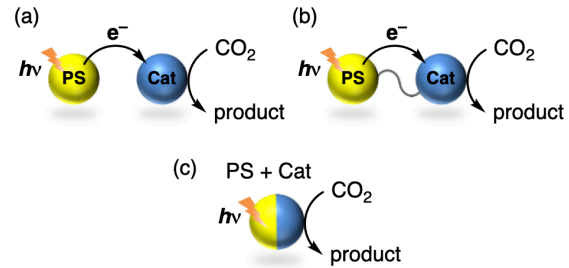


図 1. 金属錯体を用いた CO₂ の光還元反応における電子移動。

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。これまでに 1983 年 Lehn らの Re 錯体、2013 年 Sato, Morikawa らの Ir 錯体、2018 年に Masaoka らの Ru 錯体などの貴金属錯体を中心に単独で単核の光触媒が開発されてきたが、CO 選択的に反応が進行する系がほとんどである。ギ酸選択的に還元反応が進行する系は数例のみであり、それらの場合も低 TON (~20) にとどまり量子収率にも改善の余地がある。

2. 研究の目的

本研究では、当研究室で水素化触媒として開発された (PNNP)Ir 錯体 (図 2)、IrPCY₂ (R=H) に着目した。IrPCY₂ は配位力の高いピピリジン部位とホスフィン部位からなる P-N-N-P 四座配位子を有しているため、熱反応の過酷な条件にも耐えられる。そのため光照射下でも分解しない頑健な構造を期待した。本研究計画では、(1) (PNNP)Ir

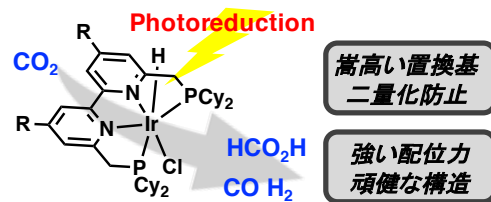


図 2. IrPCY₂ とその構造的特徴。

錯体を基本錯体構造とした様々な頑健な金属錯体の合成および光化学的・電気化学的性質の調査、(2) 新しい金属錯体を光触媒として用いた CO₂ の光還元反応系の開発を目的とした。

3. 研究の方法

IrPCY₂ 錯体の四座配位子は、Ir 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 (PCy₂) 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 : Ir 錯体の二量化および配位子上で起きる副反応による失活を防ぐため、嵩高い PCy₂ 基に加えてピ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 : Ir などの貴金属は天然の存在量が少なく高価である。本研究では、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)。

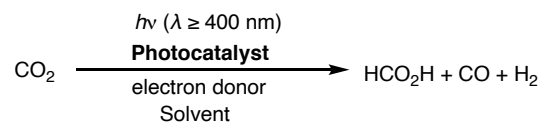


図 3. (PNNP)M 錯体を用いた CO₂ 光還元反応。

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(PNNP)M 貴金属錯体 (M = Ir, Ru, Os) を合成し、光触媒として用いて CO₂ の光還元反応を行なった結果、Mes-IrPCY2 (R = mesityl: 2,4,6-Me₃(C₆H₂)) を用いた場合に最も高い反応性が得られた。光照射を 3 日間続けた結果、既存の単独で単核の金属錯体触媒を用いる系と比較しても圧倒的な TON (TON_{red} = 3870: TON_{HCO₂H} = 3130, TON_{CO} = 733, TON_{H₂} ≤ 7) が得られ、ギ酸選択性は 81%であった (図 4)。最適化条件において Mes-IrPCY2 を用いた CO₂ の光還元反応における反応量子収率を光量測定法 ($\lambda = 400$

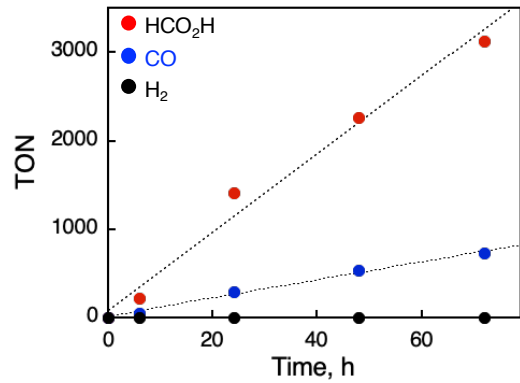


図 4. Mes-IrPCY2 (0.1 mM) 錯体、BIH (0.2 M) を用いた CO₂ の光還元反応. CO₂ 雰囲気下, DMA/H₂O (9:1, v/v) 溶液中, $\lambda \geq 400$ nm.

nm) で調べたところ 49%であった。また、同位体標識した ¹³CO₂ を用いて光還元反応を行うことによって、生成したギ酸が CO₂ 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-IrPCY2 と 0.1 M の BIH を含む DMF-*d*₇/H₂O (9:1, v/v) 溶液を用いた。¹H NMR、¹³C{¹H} NMR および ¹³C NMR 測定において H¹³COOH 由来のピークが観測されたこと、ならびに ¹H NMR および ¹³C NMR において同じ結合定数 ($J_{C-H} = 181$ Hz) が得られたことから判断した。

一方、中心金属を Ir から Os に置き換えた(PNNP)Os 錯体を光触媒として用いたところ、ギ酸ではなく CO が選択的に得られた。特に Mes-OsPCY2 を用いた場合は、CO 選択性は~99%であり TON は 48 時間で 234 に達した。この場合、48 時間の光照射で CO 生成速度の減衰は見られなかったため、より長時間の可視光照射でも失活しない可能性が高い。他研究グループによって報告されていた単核 Os および Ir 錯体と比較しても (PNNP)M 錯体は明らかに失活しにくい頑健な触媒であり、既存の Os および Ir 系を遥かに上回る CO₂ 還元能を有することが示された。

さらに、様々な(PNNP)卑金属錯体 (M=Mo, Mn, Co, Fe) を合成し、CO₂ 光還元反応における触媒活性を調査した。その結果、MoPCY2 は従来の非金属触媒とは異なり光増感剤なしで CO₂ の光還元触媒としてはたらくことが分かった。MoPCY2 はギ酸選択的に CO₂ を還元し、ギ酸生成に関する TON は 48 時間で 255 に達した。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。

過渡吸収分光法等に基づく (PNNP)M 錯体を用いた CO₂ 可視光還元反応機構の調査

(PNNP)M (M = Ir, Os, Mo) 錯体の光物性に関する知見を得るために、ピコ秒過渡吸収分光システ

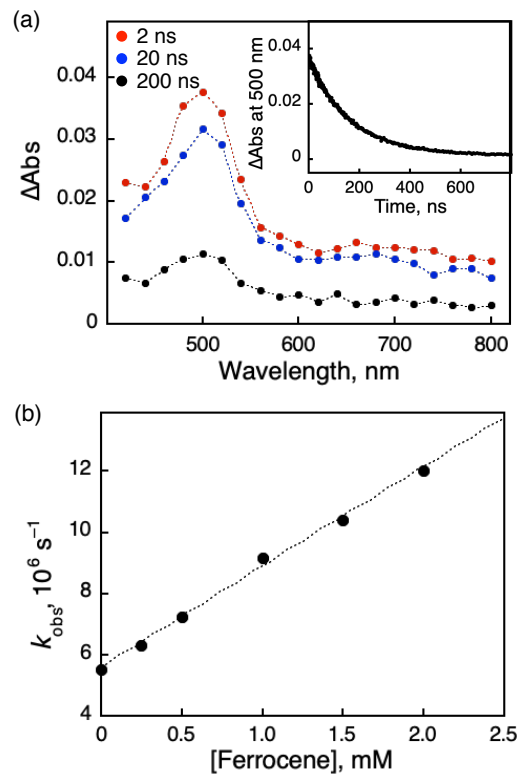


図 5. (a) DMA 溶媒中 Ar 雰囲気下における Mes-IrPCY2 の過渡吸収スペクトルとその時間変化(Ex. @355 nm). (b) Fc の濃度に対する指数関数的減衰の速度定数の変化。

ムを用いて励起状態における(PNNP)M 錯体の過渡吸収スペクトルを追跡した。Mes-IrPCY2 の場合、1.0 mM の錯体を含む DMA 溶液を用いて Ar 雰囲気下で測定した。波長 355 nm の励起光を用いた結果、500 nm 付近にピークをもつ Mes-IrPCY2 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 5a)。この極大波長の強度変化から、Mes-IrPCY2 の T_1 状態は $\tau = 173$ ns の励起寿命をもつと計算された。同じように測定した結果、Os 錯体の励起寿命は ~ 40 ns、Mo 錯体の励起寿命は ~ 10 ns と算出され、Ir 錯体のそれと比較しかなり短いことが示された。

続いて、錯体の励起状態が還元剤によって消光される速度を調査するために、消光剤フェロセン (Fc) の濃度を変えて波長 500 nm の吸光度変化 (ΔAbs) を追跡した (図 5b)。その結果、Fc を加えるにつれて 500 nm における ΔAbs の減衰速度定数 (k_{obs}) は大きくなった。このことから励起状態の Fc による消光が証明された。また、Fc の濃度に対して k_{obs} をプロットすることにより、Fc から錯体への電子移動の速度定数 (k_{et}) が $(3.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることが分かった。種々の消光剤と光励起した Mes-IrPCY2 錯体を用いた場合の k_{et} を調べるために、様々な濃度の消光剤を加える条件を同様に設定し、過渡吸収スペクトルの減衰速度を調査した。得られた速度定数の対数値を還元剤の酸化電位に対してプロットしたところ、還元剤の酸化電位が負に大きくなるほど k_{et} は大きくなった。すなわち分子間電子移動の Marcus 方程式 (式 1) によって表される光誘起電子移動に特徴的な関係性を示した (図 6)。

$$1/k_{\text{et}} = 1/k_{\text{diff}} + 1/(Z \exp[(-\lambda/4)(1 + \Delta G_{\text{et}}/\lambda)^2/(k_{\text{B}}T)]) \quad (1)$$

ここで、 λ は光励起された金属錯体の再配向エネルギー、 k_{diff} は溶媒 DMA の拡散律速速度定数 ($7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、 Z は衝突頻度、 k_{B} はボルツマン定数、 T は熱力学温度である。また、ギブスエネルギー変化 (ΔG_{et}) は以下の式で表される (式 2)。

$$\Delta G_{\text{et}} = e(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}^*) \quad (2)$$

ここで、 e は電気素量、 E_{ox} は還元剤の酸化電位、 E_{red}^* は光励起した Mes-IrPCY2 錯体の還元電位である。得られたプロットを Marcus 方程式にフィッティングすることで $E_{\text{red}}^* = 1.32(1) \text{ V}$ 、 $\lambda = 0.90(4) \text{ eV}$ と算出した。

本研究では、(PNNP)M 錯体を基本骨格構造として新規 CO_2 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。これらの知見により触媒活性を向上させることに成功し、(PNNP)Ir 錯体の場合には、これまでに報告されている単核の CO_2 光還元触媒の中で最高の TON が獲得された。(PNNP)Os 錯体は既存の Os 錯体を遙かに上回る触媒活性を示した。(PNNP)Mo 錯体は CO_2 光還元触媒として Mo を使用した初めての報告例である。(PNNP)M を基本骨格構造とした新規

CO_2 光還元触媒の開発および得られた知見は水と太陽光を用いた CO_2 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。

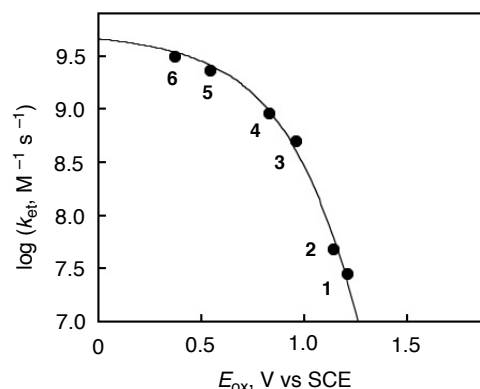


図 6. 消光剤の E_{ox} に対する k_{et} の対数値 (消光剤 = 1: 1,4-dimethoxybenzene; 2: 1,2,3,4-tetramethoxybenzene; 3: 1,2,4-trimethoxybenzene; 4: triphenylamine; 5: bromoferrocene; 6: ferrocene)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kamada Kenji, Jung Jieun, Wakabayashi Taku, Sekizawa Keita, Sato Shunsuke, Morikawa Takeshi, Fukuzumi Shunichi, Saito Susumu	4. 巻 -
2. 論文標題 Photocatalytic CO ₂ Reduction Using a Robust Multifunctional Iridium Complex toward the Selective Formation of Formic Acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	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/jacs.0c03097	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 Hong Young Hyun, Han Ji Won, Jung Jieun, Nakagawa Tatsuo, Lee Yong-Min, Nam Wonwoo, Fukuzumi Shunichi	4. 巻 141
2. 論文標題 Photocatalytic Oxygenation Reactions with a Cobalt Porphyrin Complex Using Water as an Oxygen Source and Dioxygen as an Oxidant	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9155 ~ 9159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b02864	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 Hong Young Hyun, Jung Jieun, Nakagawa Tatsuo, Sharma Namita, Lee Yong-Min, Nam Wonwoo, Fukuzumi Shunichi	4. 巻 141
2. 論文標題 Photodriven Oxidation of Water by Plastoquinone Analogs with a Nonheme Iron Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6748 ~ 6754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b02517	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 Sharma Namita, Jung Jieun, Ohkubo Kei, Lee Yong-Min, El-Khouly Mohamed E., Nam Wonwoo, Fukuzumi Shunichi	4. 巻 140
2. 論文標題 Long-Lived Photoexcited State of a Mn(IV)-Oxo Complex Binding Scandium Ions That is Capable of Hydroxylating Benzene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8405 ~ 8409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b04904	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 Fukuzumi Shunichi, Lee Yong-Min, Jung Jieun, Nam Wonwoo	4. 巻 20
2. 論文標題 Thermal and photocatalytic oxidation of organic substrates by dioxygen with water as an electron source	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 948 ~ 963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7gc03387g	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7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 鄭知恩・鎌田健司・村木愛実・関澤佳太・佐藤俊介・森川健志・福住俊一・斎藤進
2. 発表標題 PNNP型四座配位子を有するイリジウム錯体を用いた二酸化炭素の光還元反応
3. 学会等名 統合物質創製化学研究推進機構 2nd Young Researchers Forum
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jung Jieun, Kamada Kenji, Muraki Manami, Sekizawa Keita, Sato Shunsuke, Morikawa Takeshi, Fukuzumi Shunichi, Saito Susumu
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ reduction using an iridium complex with PNNP-type tetradentate ligand
3. 学会等名 2018光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jung Jieun, Kamada Kenji, Muraki Manami, Sekizawa Keita, Sato Shunsuke, Morikawa Takeshi, Fukuzumi Shunichi, Saito Susumu
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ reduction using an iridium complex with PNNP-type tetradentate ligand
3. 学会等名 14th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience: Photochemistry, Solar Cells, and Photocatalysts (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jung Jieun, Kamada Kenji, Muraki Manami, Sekizawa Keita, Sato Shunsuke, Morikawa Takeshi, Fukuzumi Shunichi, Saito Susumu
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ reduction using an iridium complex with PNNP-type tetradentate ligand
3. 学会等名 The 18th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jung Jieun
2. 発表標題 Ligand-induced tuning of the photocatalytic reactivity of new tetradentate PNNP iridium complexes for CO ₂ reduction
3. 学会等名 Solid-State Electrochemistry for Coordination Complexes (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jung Jieun, Kamada Kenji, Sekizawa Keita, Morikawa Takeshi, Fukuzumi Shunichi, Saito Susumu
2. 発表標題 Effect of sacrificial reagents for photocatalytic CO ₂ reduction using an iridium complex as a bifunctional photocatalyst
3. 学会等名 2019光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jung Jieun
2. 発表標題 A highly efficient iridium photocatalyst for CO ₂ reduction as a bi-functional photocatalyst
3. 学会等名 統合物質創製化学研究推進機構 5th Symposium
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----