

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 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：2019～2021

課題番号：19K05511

研究課題名(和文) C2化合物を生成する光触媒反応系の開発

研究課題名(英文) Development of photocatalytic systems for the production of C2 compounds

研究代表者

森本 樹 (MORIMOTO, Tatsuki)

東京工科大学・工学部・准教授

研究者番号：40452015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：複数の炭素原子を含む化合物を生成する光触媒系を目指して、近接した金属中心を持つレニウム2核および3核錯体に基づく新たな光触媒の開発を行った。金属中心間距離や立体配座を規制した多核錯体を種々合成し、二酸化炭素還元光触媒反応を行った。その結果、複数の炭素原子を含む化合物を生成する光触媒を見出せなかったものの、特定の多核錯体が二酸化炭素を一酸化炭素に効率よく還元することを明らかにした。さらに、二酸化炭素還元を担う金属中心間の距離や相対配置が、その効率化に影響していることも見出し、二酸化炭素還元金属錯体光触媒の設計指針の一つを明らかにできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球規模の様々な問題に関わっている二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の処理方法の一つとして、人工光合成によるCO<sub>2</sub>の再資源化が有望視されている。本研究では、多核化した特定の金属錯体が、従来のCO<sub>2</sub>還元反応系を上回ることを見出した。さらに、そのCO<sub>2</sub>還元の効率化が、錯体中の金属中心間の距離や立体配座によることも明らかにし、CO<sub>2</sub>還元金属錯体光触媒の設計指針の一つを提案できた。

研究成果の概要(英文)：New photocatalysts, based on dinuclear- or trinuclear-metal complexes, were designed for photocatalytic systems producing multi-carbon compounds from carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Several multinuclear complexes, where metal centers were forced to be close to each other by covalent bonds or conformations, were synthesized and the photocatalytic ability was examined. Although no candidates were found to reduce CO<sub>2</sub> to multi-carbon compounds, it was revealed that some multinuclear complexes showed higher photocatalytic ability for CO<sub>2</sub> reduction to carbon monoxide. Furthermore, it was also found that the distance between metal centers or the conformations affect the photocatalytic performance, which can be a new design criteria for effective photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction.

研究分野：無機化学

キーワード：光触媒 人工光合成 二酸化炭素還元 多核錯体

## 1. 研究開始当初の背景

人類が化石資源を大量に使用してきたことで、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つの解決法として注目を集めている。

金属錯体光触媒を用いた従来の CO<sub>2</sub> 還元反応系は、反応速度が遅いだけでなく、触媒回転数が伸びないために、光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元を実効的・実用的に進行させることは困難と考えられてきた。さらに、金属錯体光触媒を用いる反応系における CO<sub>2</sub> 還元生成物は一酸化炭素やギ酸などの CO<sub>2</sub> が二電子還元された C1 化合物に限られており、複数の炭素原子を含む炭素化合物の生成は、光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応の実用化に向けて解決しなければならない課題の一つである。

## 2. 研究の目的

そこで、研究代表者が独自に見出した、レニウム錯体による効率的な光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応の機構をもとにして、C2 化合物を生成する光触媒反応系の開発を設定した。

### (1)二酸化炭素から複数の炭素を含む炭素化合物を生成する金属錯体光触媒の開発

レニウム錯体による CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応が、 $\eta^2$ -O 型 CO<sub>2</sub> 錯体を經由していることをふまえて、錯体内に CO<sub>2</sub> 分子を捕捉する補助置換基を持ち、かつ、適切なリンカーによって 2 個の  $\eta^2$ -O 型 CO<sub>2</sub> 錯体が十分に接近できるレニウム二核錯体を合成し、シュウ酸等の複数の炭素原子を含む CO<sub>2</sub> 還元生成物を与える金属錯体光触媒の開発を目指す。

### (2)可視光によって多電子を駆動・蓄積する電子プールの創製

光化学反応を利用して多電子還元反応を効率良く進行させるための分子素子として、安定な還元種を生成する電子アクセプターのオリゴマーとレドックス増感剤とを連結した分子を合成し、触媒に電子を安定的に供給できる電子プールを開発する。

### (3)可視光により CO<sub>2</sub> の多電子還元生成物を生産できる光触媒反応系の実現

課題(1),(2)を基に、可視光を利用して、複数の炭素を含む化合物を生成できる複合型光触媒を開発し、複数の炭素原子を含む化合物を高効率に生産できる光触媒系を実現する。

## 3. 研究の方法

ビピリジン配位子 2 個または 3 個を連結した多座配位子を新たに数種合成し、近接した反応中心をもつレニウム多核錯体を合成した。得られた多核錯体は、赤外吸収分光法や核磁気共鳴分光法によってその構造を確認した。また、CO<sub>2</sub> 雰囲気下において、電気化学的および光化学的還元条件でこの二核錯体を(光)触媒として反応を行い、得られた CO<sub>2</sub> 還元生成物として、一酸化炭素をガスクロマトグラフィーで、また、生成が期待されるシュウ酸などの複数の炭素原子を含む化学種は高速液体クロマトグラフィーで確認した。

多数の電子を蓄積できる分子素子には、電子アクセプターとして、フタルイミドおよびナフタルイミドを用いて、それらを複数個有するオリゴマーの合成を行なった。その電子の蓄積性能を調べるために、電気化学測定も行った。

最後に、可視光に応答する増感剤と新規に得たレニウム多核錯体を混合した 2 元系光触媒系について、CO<sub>2</sub> と犠牲電子源の存在下、可視光を照射して光触媒反応を行い、光触媒能を評価した。この光触媒系において、錯体の濃度や照射光の強度を変化させ、CO<sub>2</sub> 還元反応の触媒回転数およびその頻度の最適化を行った。

## 4. 研究成果

シュウ酸等の複数の炭素原子を含む CO<sub>2</sub> 還元生成物を与える金属錯体光触媒の開発を目的として、様々な架橋部を有する 2 核および 3 核レニウムトリカルボニル錯体を設計・合成した。まず、剛直な芳香環を架橋部として、2 個または 3 個のビピリジン配位子をもつ様々な多座配位子を合成し、それらを用いて、対応するレニウム多核錯体を種々合成した。得られた多核錯体について、各種分光学的手法や電気化学測定により解析したところ、いずれの多核錯体も参照となる単核錯体と同様の吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率、励起寿命、酸化還元電位等を示した。しかし電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元において、いくつかの多核錯体が参照となる単核錯体と比べて約 0.4 V 低い CO<sub>2</sub> 還元の過電圧を示すことがわかった。また、光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元反応においては、それらの多核錯体を光触媒として用いると CO<sub>2</sub> が一酸化炭素(CO)に選択的に還元され、単核錯体を用いた場合に比べて高い CO 生成の量子収率を示すことも明らかになった。しかしながら、複数の炭素原子を含む炭素化合物の生成は認められなかった。

光化学反応を利用して多電子を貯蔵し、多電子還元反応を効率良く進行させることが期待される分子素子として、安定な還元種を生成する電子アクセプターのオリゴマーを設計・合成した。電子アクセプターとして、N-アリールフタルイミドと N-アリールナフタルイミドを選択し、そ

れらをアセチレンまたはジアセチレン で連結した電子アクセプターのオリゴマーを合成した。まず、イミド基を有する芳香環上と N 位のアリール基上にそれぞれハロゲン基を導入したフタルイミドまたはナフタルイミドを、高収率で得る合成ルートを最適化した。そのジハロゲン化体に対して菌頭カップリングを用いることで、エチニル基を 1 個または 2 個もつ単量体を合成した。次に、得られた単量体を菌頭カップリングやレーザーカップリングによって連結し、それらの二量体の合成・単離に成功した。電気化学測定により電気化学特性を解析したところ、合成した二量体が期待通りに多電子を安定的に貯蔵しうることが示唆された。また、各種分光学的手法によって光物性を調査したところ、これらの二量体は紫外光から可視光を吸収し、強発光性を示すことを見出した。特に、ジアセチレンを架橋部として、2 個のナフタルイミド を特定の位置で連結した二量体は、発光量子収率 96%を示すことがわかった。このことからこれらのオリゴマーは、光化学反応に基づく多電子還元反応を促進するユニットとして機能するだけでなく、強発光性を示す新たな発光性分子として期待される。

可視光を効率よく吸収する光増感剤を共存させて、本研究課題で新規に合成したレニウム 2 核および 3 核錯体を触媒として、CO<sub>2</sub>還元反応を行った。参照となるレニウム単核錯体の性能とほとんど変わらない多核錯体がある一方で、いくつかの多核錯体は単核錯体を大きく上回る光触媒能を示すことがわかった。高い CO<sub>2</sub>還元能を示す多核錯体の構造特性を詳細に比較検討した結果、金属中心が互いにある程度まで近接した多核錯体が、電気化学的また光化学的に CO<sub>2</sub>還元をより促進することを見出した。特に、光触媒的 CO<sub>2</sub>還元反応においては、配座があまり規制されていない錯体よりも、規制されている錯体の方が、CO<sub>2</sub>を CO に効率よく還元できることを明らかにした。これは、構造の規制によって、分子内の 2 カ所の錯体部が協同して CO<sub>2</sub>を還元することで、多電子還元反応が促進されたものと考えられる。

本研究課題では、複数の炭素原子を含む化合物を生成する光触媒を見出せなかったものの、CO<sub>2</sub>の CO への還元については、それを担う金属中心間の距離や相対配置がその効率化に影響していることを明らかにできた。これは今後の CO<sub>2</sub>還元金属錯体光触媒の設計の際に、有望な指針の一つとなることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuushi Shimoda, Kiyoshi Miyata, Masataka Funaki, Takumi Ehara, Tatsuki Morimoto, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Osamu Ishitani, Ken Onda	4. 巻 60
2. 論文標題 Determining Excited-State Structures and Photophysical Properties in Phenylphosphine Rhenium(I) Diimine Biscarbonyl Complexes Using Time-Resolved Infrared and X-ray Absorption Spectroscopies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7773-7784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00146	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 -
1. 著者名 Yoshifumi Sasano, Hiroki Tanaka, Yohei Haketa, Yoichi Kobayashi, Yukihide Ishibashi, Tatsuki Morimoto, Ryuma Sato, Yasuteru Shigeta, Nobuhiro Yasuda, Tsuyoshi Asahi, Hiromitsu Maeda	4. 巻 12
2. 論文標題 Ion-pairing -electronic systems: ordered arrangement and noncovalent interactions of negatively charged porphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9645-9657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc02260a	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 -
1. 著者名 Takashi Yatsui, Yuki Nakamura, Yosuke Suzuki, Tatsuki Morimoto, Yuma Kato, Muneaki Yamamoto, Tomoko Yoshida, Wataru Kurashige, Nobuyuki Shimizu, Yuichi Negishi, Kenji Iida, Katsuyuki Nobusada	4. 巻 14
2. 論文標題 Increase in CO2 reduction rate via optical near-field effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 046011-1 - 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JNP.14.046011	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 -
1. 著者名 Yatsui Takashi, Nakahira Yusuke, Nakamura Yuki, Morimoto Tatsuki, Kato Yuma, Yamamoto Muneaki, Yoshida Tomoko, Iida Kenji, Nobusada Katsuyuki	4. 巻 30
2. 論文標題 Realization of red shift of absorption spectra using optical near-field effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 34LT02 ~ 34LT02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab2092	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 -

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Rie Iijima, Tatsuki Morimoto
2. 発表標題 Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction by Multinuclear Rhenium Complexes with Various Conformers
3. 学会等名 16th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯嶋理恵・森本樹
2. 発表標題 レニウム多核錯体を用いた光触媒的CO <sub>2</sub> 還元
3. 学会等名 第13回大学コンソーシアム八王子学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯嶋理恵・森本樹
2. 発表標題 Photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction by multinuclear rhenium complexes having metal centers separated by various distances
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 飯嶋 理恵, 森本 樹
2. 発表標題 立体配座を規制したレニウム三核錯体による光触媒的二氧化碳還元
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 IIJIMA, Rie; MORIMOTO, Tatsuki
2. 発表標題 Photocatalytic CO2 reduction by trinuclear rhenium complexes
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 錯体化学会	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 1000
3. 書名 錯体化合物事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工科大学・工学部応用化学科・光機能性錯体化学研究室  <a href="http://www.cloud.teu.ac.jp/public/ENF/morimototk/index.html">http://www.cloud.teu.ac.jp/public/ENF/morimototk/index.html</a></p>
---

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
---------	---------