

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 2 日現在

機関番号：63903

研究種目：新学術領域研究（研究課題提案型）

研究期間：2009～2011

課題番号：21200057

研究課題名（和文）ヘテロ複核金属錯体を触媒として用いる二酸化炭素の資源化

研究課題名（英文）Resource Recycling of Carbon Dioxide with Catalysis by Heteromultinuclear Metal Complexes

## 研究代表者

永田 央（NAGATA TOSHI）

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：40231485

研究成果の概要（和文）：電気分解・光反応による二酸化炭素の還元反応を実現するための手法・物質開発を行った。以下の成果が得られた。

- ・ 金属錯体触媒による電解反応の生成物について、気相・溶液相のそれぞれを自動的にサンプリングして分析する手法を確立した。
- ・ 「二成分結合型配位子」という新たなコンセプトを用いて、コバルト・ニッケル等第一遷移金属錯体の合理的設計と合成に成功した。これらの錯体は酸化還元サイクルを繰り返しても安定であり、電解触媒に適している。また、これらの錯体を用いた光反応や、複核錯体への展開にも成功した。
- ・ キノン/ヒドロキノン酸化還元系を用いた新たな光反応を開発した。この光反応系は二酸化炭素の捕捉・還元に対して有用である。

研究成果の概要（英文）：We developed methods and new materials for use in electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide. The following progress was made:

- We built a new instrument for automatic analysis of products from electrochemical reduction catalyzed by metal complexes. It performs simultaneous sampling of gas and liquid phases and analysis without manual processing.
- We proposed a new concept, "binary ligands," that enables rational design and synthesis of first-row transition metal complexes. These complexes are stable under repetitive redox cycles and thus suitable for electrochemical reduction. We also succeeded in photochemical reactions and synthesis of multinuclear metal complexes by use of these ligands.
- We developed new photochemical systems by use of quinone/hydroquinone redox systems. These systems are useful for capture and chemical reduction of carbon dioxide.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2010年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2011年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
年度			
年度			
総計	23,300,000	6,990,000	30,290,000

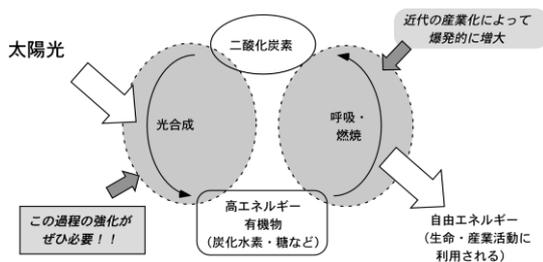
研究分野：化学／工学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学／総合工学・エネルギー学

キーワード：脱化石燃料、二酸化炭素削減、炭素循環、光合成

## 1. 研究開始当初の背景

資源・エネルギーの問題は今や全世界的な緊急課題となっている。とりわけ深刻な問題とされているのは、石油の枯渇と、二酸化炭素の大量排出による地球温暖化である。この危機を乗り越えるためには、全人類的な規模で化石燃料の消費を大幅に削減しなければならない。このため、代替エネルギーの開発が強力に推進されている。しかし、近代産業社会が地球環境に与えて来たひずみは、代替エネルギーの開発だけで解決できるものではない。より本質的な問題は、「光合成→高エネルギー有機物→呼吸・燃焼→二酸化炭素」という自然界の炭素循環（カーボンサイクル）のバランスが、化石燃料の大量消費によって崩れている点にある。



上図の左半分はエントロピーを減少させる過程、右半分はエントロピーを増大させる過程である。この両側がつりあって初めて、地球全体としてのエントロピーの増大が抑制され、開放系としての動的定常状態が実現される。これがいわゆる「持続可能 (sustainable)」な状態である。しかし、近代の産業活動は右半分の活性化にのみ寄与しており、エントロピーの際限ない増大を招いている。このまま放置すれば、地球環境は大きく変化し、人類が生存できる状態を維持することはできなくなるであろう。

この問題を解決するには、人類の活動が左半分のエントロピー減少過程にも貢献する必要がある。代替エネルギーの開発はもちろんだが、産業活動に伴って不可避免的に排出される二酸化炭素を積極的に固定する手段も開発しなければならない。自然界では、左半分の過程はもっぱら光合成の炭素固定によってまかなわれている。もちろん、人工光合成で二酸化炭素の固定が実現できれば、この任にあてることができる。それに加えて、代替エネルギーの一部を余剰電力として確保し、二酸化炭素を電解還元して炭素資源化する

ことも考えられる。いずれにしても、鍵となるのは「二酸化炭素を還元して炭素資源化する」という基礎技術である。

二酸化炭素の還元によって有機化合物を生成するには、以下のような条件を満たす触媒の開発が望ましい。(1) 安価な第一列遷移金属をベースにすること。(2) 還元生成物が炭化水素、次いでアルコール類であること。(3) 反応が中性付近の水溶液系で行えること。(4) 電解還元、および光化学的還元の両方に応用可能であること（前者は余剰電力利用、後者は人工光合成につながる）。このような条件を満たす触媒材料は現在全く知られておらず、探索するための戦略も全く存在しない。しかしながら、生物の光合成が大規模に二酸化炭素を固定している以上、このような化学が原理的に可能であることには一点の疑いもない。従って、基礎化学の立場からこのような触媒反応に挑戦することは、非常に重要な研究課題であると言える。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者の持つ有機合成化学・錯体合成化学の知見を生かして、上記のような触媒開発に有用な基礎的知見を得ることである。特に、第一列遷移金属の複核錯体を新たに合成し、その電気化学挙動を調べることにより、有望な触媒を開発するための新規な方法論を確立する。

## 3. 研究の方法

(1) 電解反応研究のための自動分析手法の確立。水溶液系の二酸化炭素の還元の生成物は、シュウ酸・ギ酸などの水溶性アニオン、アルコールなどの親水性有機物質、水素・一酸化炭素などの無機ガス、炭化水素などの疎水性有機物質と多岐にわたっており、これらを再現性良く同時分析することは容易ではない。本研究を推進するために、電解セルから溶液相・気相を自動サンプリングして、それぞれをクロマトグラフィーで分析するための装置を新規に開発する。

(2) 第一列遷移金属を結合する新規配位子の設計と合成。第一列遷移金属は資源量が豊富で反応性に富む魅力的な化学種であるが、反応性の制御が難しく、未だ十分には活用されていない。これを活用するため、有機合成の手法を駆使して新規配位子を開発し、元素の未知の反応性を開拓する基盤を作る。

(3) 新規な複核金属錯体の設計と合成。上記

で開発した新規配位子を活用して、2つ（以上）の金属イオンが相互作用できる複核金属錯体を設計・合成し、その電気化学的挙動について調べる。

(4) 第一列遷移金属錯体を用いた光酸化還元反応の開拓。人工光合成の実現のためには、遷移金属の化学と光化学を組み合わせることが望ましい。このため、金属錯体の酸化還元反応と組み合わせた新たな光反応を開拓する。

#### 4. 研究成果

(1) 電解反応研究のための自動分析手法の確立。

二酸化炭素の電気化学的還元は一般に多種類の生成物が得られる複雑な反応である。特に、生成物が溶液相と気相に分布するため、定量のための実験は煩雑な操作を伴う。この操作を自動化して再現性を確保するため、図1のような自動分析系を構築した。装置中のすべてのバルブ・シリンジ・クロマトグラフ装置は1台のシーケンサで自動制御されている。本装置により、1時間間隔で数日に及ぶ反応系の全自動追跡が可能である。サンプリングが機械化されているため、良好な再現性が得られた。自動サンプリング装置自体は既存のものが存在するが、気相・液相の分析を同一サンプルに対して同期させ、かつ幅広いサンプル（無機ガス、揮発性有機化合物、水溶性中性有機化合物、有機酸類など）を定量できる点で独自の装置である。

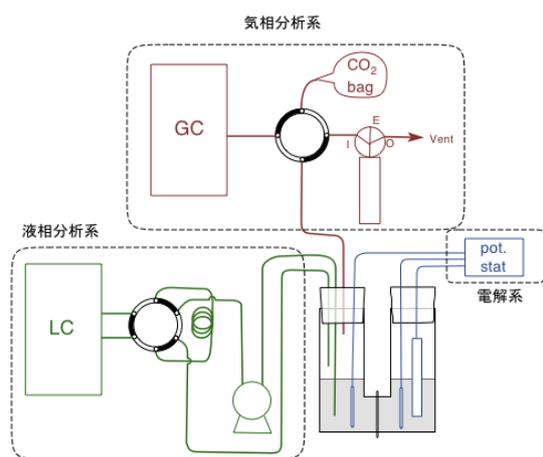


図1. 電解生成物の自動分析装置。

(2) 第一列遷移金属を結合する新規配位子の設計と合成。

二酸化炭素の還元は多電子反応であり、還元触媒として遷移金属を用いることが有力なアプローチである。特に、存在量が豊富で

反応性に富む第一列遷移金属（3d 金属）は有望な化学種である。通常金属錯体を合成する際には配位子と金属の自己集合によることが多いが、3d 金属の場合配位子交換が極めて容易であるため、熱力学的に安定ですべての配位座がふさがった錯体が多量に得られることが多い。金属中心で還元反応を触媒するためには、空き配位座が残されていることが必要であるが、上のような理由で錯体の合成は困難を伴う。さらに、多くの3d 金属は八面体六配位の構造を好むが、ここから一配位座を空けると五配位となり、5は素数であるため配位子の自己集合による錯体形成は不可能となる。このように自己集合による錯体合成は限界があるため、新しい錯体触媒の開発のためには、必要な配位子をすべて分子内に組み込んだ多座配位子が必須である。

このような発想に基づき、三座配位のターピリジンと二座配位のピピリジンを組み合わせた「二成分結合型配位子」を用いた錯体合成を行い、五座配位子+容易に置換できる単座配位子という組み合わせの金属錯体を効率よく合成できることを示した。

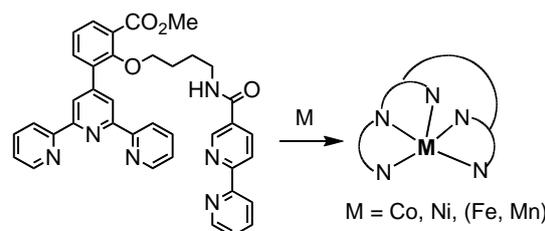


図2. 二成分結合型配位子とその金属錯体の合成。

(3) 新規な複核金属錯体の設計と合成。

二酸化炭素の還元は多電子反応であり、複数の金属中心が相互作用することが必要と考えられる。しかしながら、3d 金属の複核錯体を構造制御しながら合成するのは容易ではないため、そのための配位子の開発を行った。

まず、上記の二成分結合型配位子の構造を活用して、1, 2-ジアジン骨格で架橋された複核金属錯体の合成を行った。

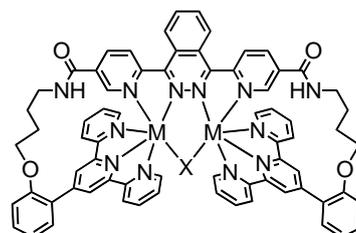


図3. フタラジン架橋を持つ三成分結合型配位子による二核錯体。

図3の錯体は、2つのターピリジンがほとんど接触するほど近接しており、これに伴ってフタラジンの両側のピリジン環が大きく傾いて配位するなど、特徴的な構造を持っていることがわかった。さらに、二核構造のうち一つの金属がある条件で脱離して単核錯体になり、それが再び再構成されることもわかった。ヘテロ複核錯体（異なる金属を持つ複核錯体）合成への新しいアプローチとして注目に値する。

特筆すべきことに、図3の錯体は、プロトンの多電子電解還元を触媒することが観測された。残念ながら、この錯体は金属の周囲が非常に混み合っているため、反応性が制限されており、プロトン以外の化学種との触媒的相互作用を確認するには至らなかった。

もう1つ類似の試みとして、1,2-ジアゾール類で架橋された複核金属錯体の合成も行った。（図4には1,2,4-トリアゾール架橋の錯体を示す。）

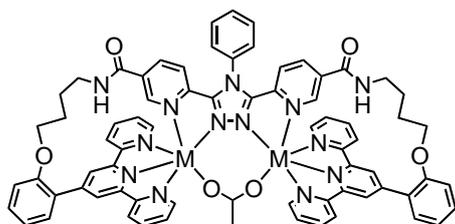


図4. トリアゾール架橋を持つ三成分結合型配位子による二核錯体。

図4の錯体のX線構造（やや質が低かったが、定性的な議論には十分である）によると、2つの金属間の空間は図3の錯体よりも大きくなり、これに伴って架橋配位子はハロゲン・水酸基という $\eta^1, \mu_2$ 型からアセテートの $\eta^2, \mu_2$ 型に変化している。この錯体では、図3の錯体に比べて多様な架橋配位子を導入することができることもわかった。また、予備的な成果ではあるが、水の酸化・二酸化炭素の還元に対して活性があることもわかった。

電子状態を変化させる目的で、アミド窒素が配位する図5のような錯体の合成も試みた。架橋部分はピラゾールである。しかし、配位子合成には成功したものの、安定な錯体を得ることはできなかった。分子モデリング等を用いて検討したところ、メチレン架橋部分の長さが適切でなかった可能性もあったため、この系については別の機会に再度検討したい。

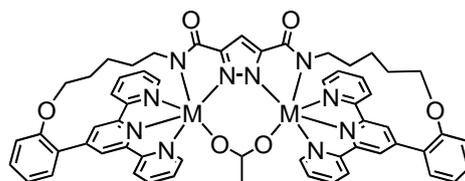


図5. ピラゾール架橋を持つアミド配位錯体（配位子は合成できたが錯体は単離できず）

また、ヘテロ複核錯体をより合理的に合成するため、2つの全く異なる配位子を分子内に組み込んだ一連の分子の合成も行った。

ポルフィリンと二成分結合型配位子を組み合わせたヘテロ二核錯体を図6に示す。

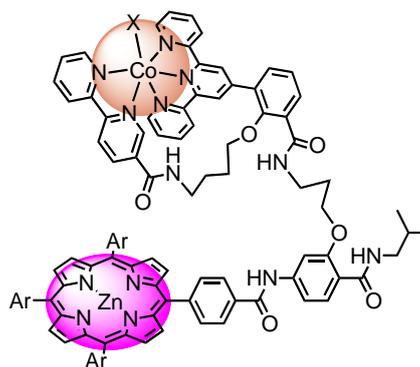


図6. ポルフィリン・コバルト錯体結合化合物。

図6の化合物は、亜鉛ポルフィリンの光励起状態を利用してヒドロキノンからキノンへの再酸化を行う（後述）。しかしながら、二成分結合型配位子のピピリジン部分が常にポルフィリン側に向く分子構造であるため、2つの金属中心間の協同的な相互作用はあまり期待できない。

そこで、ポルフィリンに結合したベンゼン環のオルト位から錯体結合部位を伸ばした次のような化合物を合成した。これらの化合物は、ようやく合成が成功したところであり、詳しい性質の解明は別の機会に行う計画である。

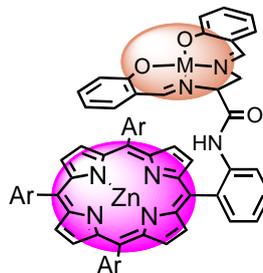


図7. ポルフィリン・金属錯体結合化合物。

(4) 第一列遷移金属錯体を用いた光酸化還元反応の開拓。

図6の化合物を用いて、光酸化還元反応を試みた。重アセトニトリル・重クロロホルム混合溶媒中でヒドロキノンと共存させて光照射したところ、重クロロホルムの還元生成物とキノンの生成が確認された。

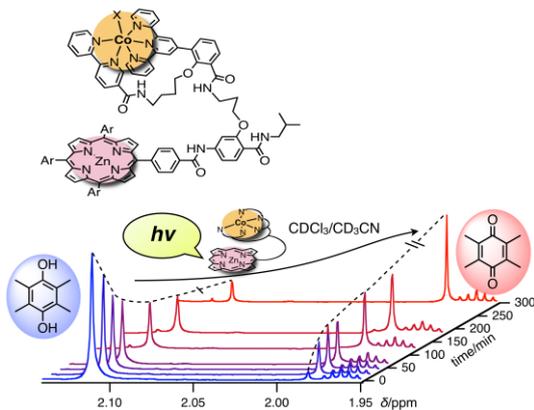


図8. ポルフィリン・コバルト錯体結合化合物によるヒドロキノンの光酸化。

キノン/ヒドロキノン系は光合成物質変換において有用な酸化還元中間体である。キノンの光還元はすでに達成されているが、ヒドロキノンの光酸化については研究が十分進んでいなかったため、この成果は特筆すべきものであると言える。

#### 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4件) すべて査読あり

(1) "Syntheses, Properties and Photoreactions of the Hybrid Molecules Consisting of a Co<sup>II</sup> Mononuclear Complexes and Porphyrins." H. Kon and T. Nagata, *Chem. Eur. J.* **18**, 1781-1788 (2012). DOI: 10.1002/chem.201100502

(2) "Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-Photon Properties of Cruciform Porphyrin Pentamers Fused with Benzene Units," Hiroki Uoyama, Kil Suk Kim, Kenji Kuroki, Jae-Yoon Shin, Toshi Nagata, Tetsuo Okujima, Hiroko Yamada, Noboru Ono, Dongho Kim, Hidemitsu Uno. *Chem. Eur. J.* **16**, 4063-4074 (2010). DOI: 10.1002/chem.200903196

(3) "The fabrication and single electron transport of Au nano-particles placed between Nb nanogap electrodes." Takayuki Nishino, Ryota Negishi, Masahiro Kawao, Toshi Nagata, Hiroaki Ozawa, Koji Ishibashi, *Nanotechnology*, **21**, 225301 (6 pp) (2010). DOI: 10.1088/0957-4484/21/22/225301

(4) "Fabrication of Microspheres from Phthalimide- Substituted Porphyrin Derivatives." Hiroaki Ozawa, Masahiro Kawao, Toshi Nagata, Shigeyasu Uno, Kazuo Nakazato. *Chem. Asian J.* **5**, 2393-2399 (2010). DOI: 10.1002/asia.201000413

[学会発表] (計19件)

(1) 「ポルフィリンを連結した2種のキノンを有する dendroliマー状キノンプール分子の合成とその性質」、河尾真宏、永田 央、日本化学会第92春季年会、慶応大学、2012年3月25日

(2) 「N4 架橋部位を有する新規三成分連結型配位子とその複核錯体の合成」、今 宏樹、永田 央、日本化学会第92春季年会、慶応大学、2012年3月25日

(3) 「フタロシアニンの光増感によるキノンの還元反応」、遊佐仁暁、永田 央、日本化学会第92春季年会、慶応大学、2012年3月25日

(4) "Synthesis, Properties and Photoreactions of the Hybrid Compounds Consisting of Cobalt(II) and Porphyrins" H. Kon and T. Nagata, The Winter School of Asian-Core Program in Beijing, 中国科学院、2012年2月19日

(5) "Building Photosynthesis from Synthetic Organic Molecules" T. Nagata, The Winter School of Asian-Core Program in Beijing, 中国科学院、2012年2月19日

(6) 「ポルフィリンを連結したキノンプール分子の合成とその性質」、河尾真宏、永田 央、錯体化学会第61回討論会、岡山理科大学、2011年9月17日

(7) 「フタロシアニン・キノンプール結合化合物の合成」、遊佐仁暁、永田 央、錯体化学会第61回討論会、岡山理科大学、2011年9月17日

(8) 「N4 架橋部位を有する新規三成分連結型配位子とその複核錯体の合成」、今 宏樹、永田 央、錯体化学会第61回討論会、岡山理科大学、2011年9月17日

(9) 「コバルト(II)単核錯体とポルフィリンからなる複合型錯体を用いた新規光反応」、今宏樹、永田 央、日本化学会第91春季年会、神奈川大学、2011年3月26日 (震災のため予稿集にて発表)

(10) 「ポルフィリンを連結した2種のキノンを有するキノンプール分子の合成とその性質」、河尾真宏、今 宏樹、永田 央、日本化学会第91春季年会、神奈川大学、2011年3月26日 (震災のため予稿集にて発表)

(11) 「金属フタロシアニンを用いた新しい光反応」、遊佐仁暁、永田 央、日本化学会第91春季年会、神奈川大学、2011年3月26日 (震災のため予稿集にて発表)

(12) "Single-Molecular Quinone Pools: A

Synthetic Model of Biochemical Energy,” T. Nagata, M. Kawao, H. Kon, The 70th Okazaki Conference “Molecular Mechanism of Photosynthesis: the Present Research and Future Prospects,” 岡崎コンファレンスセンター、2010年12月6日

(13) "Synthesis, properties and photoreactions of the hybrid compounds consisting of cobalt{II} and porphyrins," Hiroki Kon, Masahiro Kawao, Toshi Nagata, The 70th Okazaki Conference "Molecular Mechanism of Photosynthetic Energy Conversion: The Present Research and Future Prospects," 岡崎コンファレンスセンター、2010年12月6日

(14) "Synthesis of porphyrin-linked single-molecular quinone pools containing two different quinones and their properties," Masahiro Kawao, Hiroki Kon, Toshi Nagata, The 70th Okazaki Conference "Molecular Mechanism of Photosynthetic Energy Conversion: The Present Research and Future Prospects," 岡崎コンファレンスセンター、2010年12月6日

(15) 「金属フタロシアニンを用いた新しい光反応」、遊佐仁暁、永田 央、第60回錯体化学討論会、大阪国際交流センター、2010年9月28日

(16) 「2種のキノンを有するポルフィリン-キノンプール分子の合成とその性質」、河尾真宏、今 宏樹、永田 央、第60回錯体化学討論会、大阪国際交流センター、2010年9月27日

(17) 「2種のキノンを有するポルフィリン-キノンプール分子の合成とその性質」、河尾真宏、今 宏樹、永田 央、日本化学会第90春季年会、近畿大学、2010年3月27日

(18) 「コバルト(II)単核錯体とポルフィリンユニットが連結した複合型錯体の合成と性質」、今 宏樹、河尾真宏、永田 央、日本化学会第90春季年会、近畿大学、2010年3月27日

(19) 「二成分結合型配位子を用いたコバルト単核錯体の構造と酸化還元的性質」、今 宏樹、河尾真宏、三浦崇宏、永田 央、第59回錯体化学討論会、長崎大学、2009年9月25日

[その他]

ホームページ <http://licht.ims.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永田 央 (NAGATA TOSHI)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：40231485

以上