

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05100

研究課題名(和文) 二酸化炭素の高選択的逐次多電子還元を駆動する金属錯体反応場の構築と制御

研究課題名(英文) Development of Molecular Catalysts Promoting Consecutive Reductions of Carbon Dioxide with High Selectivity

研究代表者

山内 幸正 (Yamauchi, Kosei)

九州大学・理学研究院・助教

研究者番号：50631769

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、種々のCo-NHC錯体を触媒とする光化学的及び電気化学的二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)還元反応について詳細な検討を行った。光反応系での主生成物は2電子還元生成物であるCOであり、酸の添加に伴う触媒特性の大幅な向上が観測された。電気化学反応系では定電位電解の結果、微量ではあるがメタンの生成が観測される反応系が見出された。この結果は、錯体触媒上に捕捉されたCOが活性化され後続の逐次多電子還元過程へと導かれたことを示唆している。以上、CO<sub>2</sub>の逐次多電子還元を駆動する金属錯体反応場を構築したと結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現を目指し、地球温暖化の主要因である二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の有用化合物への変換反応に関する研究が盛んに行われている。COやギ酸などのCO<sub>2</sub>の2電子還元生成物を与える分子性触媒反応系の報告は多数あるが、エネルギーキャリアとして真に有用であるメタノール(6電子還元生成物)やメタン(8電子還元生成物)を与える反応系はほとんど無い。本研究では、CO<sub>2</sub>雰囲気でも微量ながらもメタンを生成する分子性触媒系を構築することができ、今後の高選択的なCO<sub>2</sub>変換系への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, photochemical and electrochemical carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) reduction catalyzed by various Co-NHC complexes was investigated in detail. In the photochemical system, the main product is CO, the two-electron reduction product of CO<sub>2</sub>, and a significant enhancement of catalytic properties in the presence of acid source was observed. In the electrochemical system, methane (CH<sub>4</sub>) was found to be produced in small amounts during the controlled potential electrolysis of the catalyst solution. This result suggests that the CO captured over the metal center was activated and led to the subsequent consecutive multi-electron reduction process.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素還元 人工光合成 エネルギー変換 N-ヘテロ環状カルベン(NHC) 水素発生 電気化学  
光化学 メタン

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能な社会の実現を目指し、地球温暖化の主要因である CO<sub>2</sub> の有用化合物への変換反応に関する研究が盛んに行われている。金属錯体などの分子性触媒については、分子レベルの反応制御に基づき高選択的な CO<sub>2</sub> 還元が可能であると期待される。

CO<sub>2</sub> 還元反応は、還元に用いられる電子数によって多様な生成物を与える。(Table 1) ここで、CO<sub>2</sub> の 1 電子還元反応は -1.9 V vs. NHE (in Water, pH = 7) であり、大きな負の値を示す。さらに、生成物である CO<sub>2</sub> ラジカルアニオン (CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>) は反応性が非常に高く、後続反応の制御は困難である。しかしながら、CO<sub>2</sub> 還元反応は使用する電子数が増えるほど必要なプロトン数も増加し、平衡電位はより正側へシフトするため、安定な還元生成物を得ることが可能になる。そのため、金属錯体などの分子性触媒を用いた多電子還元反応に関する研究は現在注目を集めている。

Table 1. CO<sub>2</sub> 還元反応の反応式、及びその平衡電位  $E^{\circ}$  (pH = 7)。

CO <sub>2</sub> reduction process					$E^{\circ}$ / V vs. NHE (pH = 7)				
CO <sub>2</sub>	+	e <sup>-</sup>	→	CO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	-1.90				
CO <sub>2</sub>	+	2H <sup>+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	HCOOH	-0.61		
CO <sub>2</sub>	+	2H <sup>+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	CO	+	H <sub>2</sub> O	-0.53
CO <sub>2</sub>	+	4H <sup>+</sup>	+	4e <sup>-</sup>	→	HCHO	+	H <sub>2</sub> O	-0.48
CO <sub>2</sub>	+	6H <sup>+</sup>	+	6e <sup>-</sup>	→	CH <sub>3</sub> OH	+	H <sub>2</sub> O	-0.38
CO <sub>2</sub>	+	8H <sup>+</sup>	+	8e <sup>-</sup>	→	CH <sub>4</sub>	+	2H <sub>2</sub> O	-0.24

特に、メタンやメタノールは高い燃焼熱をもち高エネルギーキャリアとして期待され、光や電気を駆動力とした CO<sub>2</sub> 多電子還元反応を確立させることは、非常に重要な意味を持つ。その一方で、その研究例のほとんどが CO やギ酸などの 2 電子還元生成物を与え、メタノール、メタン (6、8 電子還元生成物) を生成する分子性触媒系はほとんど報告されていない。高次還元生成物を生成するメカニズムとして、2 電子還元生成物である CO を経て、それらをさらに逐次的に還元することでメタンやメタノールを生成する機構が提唱されている。このため、CO<sub>2</sub> の逐次多電子還元反応を駆動するためには、CO を強固に捕捉し更なる活性化を促す反応場を設計する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究課題は、CO<sub>2</sub> を高い選択性でメタノールやメタンへと変換する金属錯体触媒の創出を目的として推進する。まず、CO<sub>2</sub> 逐次多電子還元系を構築する上では、CO<sub>2</sub> を CO やギ酸へと還元する CO<sub>2</sub> 活性化と比較し、より困難とされる CO 活性化をいかに制御するかが大きな鍵を握る。そこで本研究においては、特異な電子的環境を持つ分子性 CO<sub>2</sub> 還元触媒による CO の捕捉と活性化を試みる。具体的には、極めて優れた電子供与能を持ち安定な配位結合を形成する配位子系を導入し、中心金属の電子密度を著しく増大させ  $\pi$  逆供与に基づく強固な M-CO 結合形成を可能にする。これにより CO<sub>2</sub> 還元により形成する CO の触媒的な生成を抑制するだけでなく、同時に  $\pi$  逆供与による CO 三重結合の活性化を誘起し、後続過程の変換へと導くと期待される。これらの分子設計により、メタノールやメタン生成系を構築する。

## 3. 研究の方法

1) CO<sub>2</sub> 還元を駆動しそれにより生成する CO を強固に捕捉する金属錯体触媒の探索：CO<sub>2</sub> のメタノールやメタンへの高選択的な変換を達成するためには、CO<sub>2</sub> の 2 電子還元により生成する CO が金属錯体反応場から気相へ放散しないよう強固に捕捉する必要がある。そのため、CO<sub>2</sub> を還元し CO 付加錯体を形成する分子性触媒系の探索を継続して実施する。

2) CO を強固に捕捉する金属錯体触媒の CO 活性化に関する計算化学的研究：研究代表者は、各種金属錯体の触媒反応経路を DFT 計算により明らかにした経験を有しており、実際の系の構築が可能か計算化学的に予測する。なお、予測通りに逐次多電子還元反応が進行するか後述の研究計画で得られる実験結果を綿密に考察し、その結果を計算化学的反應解析に逐一フィードバックするとともにエネルギーダイアグラムを作成し、実験と理論の協奏に基づく CO<sub>2</sub> 逐次多電子還元反応の基礎学理を構築していく。

3) CO<sub>2</sub> 逐次多電子還元反応に対する電気化学的検討：計算化学的な予測に基づき、複数の酸を

用い CO<sub>2</sub> 雰囲気において電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元反応の検討を行う。生成物はガスクロマトグラフィにより定量する。

#### 4. 研究成果

そこで、本研究では CO<sub>2</sub> 雰囲気下で Co(I)種形成に伴い安定なカルボニル中間種を形成し後続の逐次的な還元反応が期待される *trans*-CoNHC 錯体、並びにピピリジン中心の配位子還元に基づく多電子還元反応の促進が期待される *cis*-CoNHC 錯体の CO<sub>2</sub> 還元反応に対する触媒機能評価を行った。

まず、光化学的な CO<sub>2</sub> 還元反応に対する触媒特性の評価を行った (Figure 1)。その結果、*trans*-CoNHC 及び *cis*-CoNHC とともに CO<sub>2</sub> 還元反応に対する触媒活性を示した。次に、CO<sub>2</sub> 還元反応のさらなる促進を期待し、DMF 中で弱酸として作用するフェノール (PhOH) を添加したところ、*cis*-CoNHC では活性の向上が見られなかった一方で、*trans*-CoNHC は良好な触媒回転数 (TON<sub>CO</sub> = 175)、並びに優れた CO 生成選択性 (96%) を示した。

続いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) を行ったところ、Ar 雰囲気下において *trans*-CoNHC と *cis*-CoNHC はそれぞれ 3 段階、並びに 4 段階の可逆的な酸化還元波を示した (Figure 2)。次に、CO<sub>2</sub> 雰囲気下で同様の測定を行ったところ、*trans*-CoNHC では Co(I) 種形成をトリガーとする CO<sub>2</sub> 還元に基づく触媒電流が観測された。その一方で、*cis*-CoNHC ではピピリジン部位の還元に伴う CO<sub>2</sub> 還元起因する電流値の増大が観測された (Figure 2)。

次に、CO<sub>2</sub> 雰囲気下、非常に負の大きな電位で定電位電解を行い還元生成物の分析を行った。その結果、*trans*-CoNHC では、CO、H<sub>2</sub> 及び 8 電子還元物である CH<sub>4</sub> の生成が確認でき、TON はそれぞれ 2.91、100.8、0.339 であった。また、ファラデー効率率は 53.8%、CO<sub>2</sub> 還元反応に対する選択性は 4.07% であり、H<sub>2</sub> 生成を優位に促進していることが明らかとなった。また、活性は低いながらも、7 時間以降の電解において、CH<sub>4</sub> 生成を確認した。一方で、*cis*-CoNHC では CO、H<sub>2</sub> の生成における TON はそれぞれ 106.8、18 に達し、ファラデー効率率 67.7%、選択性は 85.6% と比較的高い値を示した。また、電解セルの密閉が不十分なことに起因するリークによる影響が考えられる。

次に、DFT 計算による反応機構解析を行った。その結果、電気化学条件では *trans*-CoNHC を触媒とする反応系においてカルボニル中間体の配位子還元種を活性種とする触媒の水素発生反応が進行することが示唆された。一方、光化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応系では、CO 生成を主反応とする触媒活性を示している。これは、CO<sub>2</sub> 雰囲気下において形成するカルボニル中間体が、光照射によって光解離する可能性を示唆している。光化学系においては、高選択的に CO 生成を駆動していることから、Co(I) 形成に基づく CO<sub>2</sub> 付加反応が優位に進行し、カルボニル中間体を形成した後、配位子還元が起こる前に CO の解離が起こり、再び Co(I) 種が CO<sub>2</sub> 還元反応を駆動すると考えられる。

電気化学的条件において、*trans*-CoNHC は、副反応として微量なメタン生成を進行させる。この理由として、形成したカルボニル中間体の配位子還元種に対し、非常に遅い反応として解離性プロトンがカルボニルへと付加することで、ホルミル中間体が生成し、後続の多電子還元反応を駆動していることが考えられる。一方、*cis*-CoNHC でメタン生成が全く観測されなかった理由として、カルボニル中間体の配位子還元種が生成後、カルボニルへのプロトン付加が進行する前に速やかに CO の脱離が起こるためだと考えられる。しかしながら、還元種の SOMO に着目すると、ラジカルはカルボニルに対しても局在化しており、CO の活性化という観点においては成功しているといえる。二酸化炭素の逐次多電子還元反応を促進するための今後の展望として、カルボニルを強固に捕捉したまま、配位子の還元に伴うカルボニルの活性化を駆動できるような分子設計を行うことが挙げられる。

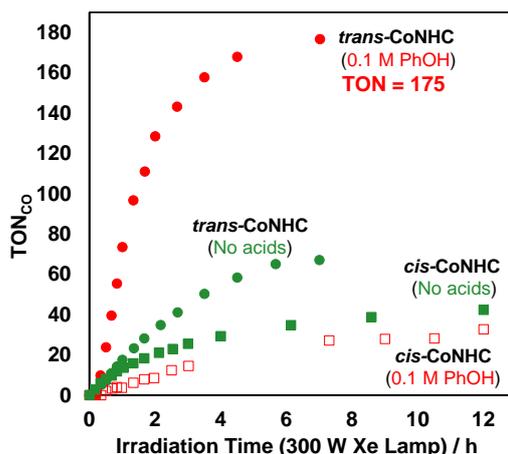


Figure 1. 光化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応

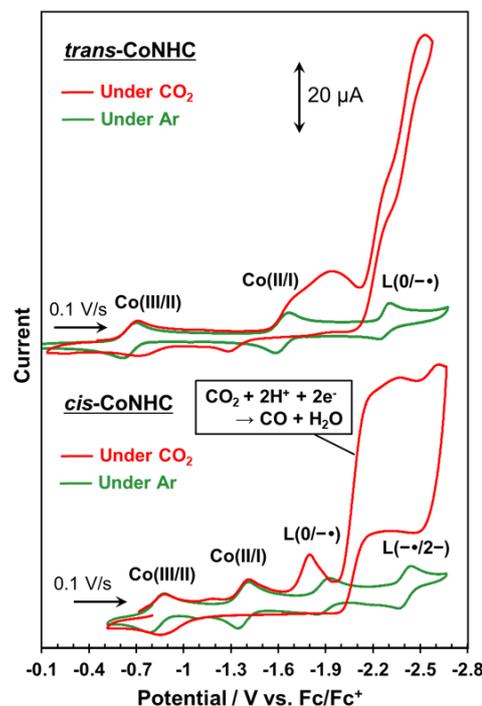


Figure 2. 電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元挙動

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wang Jia-Wei, Zhang Xian, Velasco Lucia, Karnahl Michael, Li Zizi, Luo Zhi-Mei, Huang Yanjun, Yu Jin, Hu Wenhui, Zhang Xiaoyi, Yamauchi Kosei, Sakai Ken, Moonshiram Dooshaye, Ouyang Gangfeng	4. 巻 3
2. 論文標題 Precious-Metal-Free CO <sub>2</sub> Photoreduction Boosted by Dynamic Coordinative Interaction between Pyridine-Tethered Cu(I) Sensitizers and a Co(II) Catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1984 ~ 1997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.3c00218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kaneko Masahiro, Yamashita Atsuhiko, Yasuno Yoko, Yamauchi Kosei, Sakai Ken, Oishi Tohru	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of the MN Ring of Caribbean Ciguatoxin C-CTX-1 via Desymmetrization by Acetal Formation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 855 ~ 859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.3c04013	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 Kuge Keita, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 52
2. 論文標題 Theoretical study on the mechanism of the hydrogen evolution reaction catalyzed by platinum subnanoclusters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 583 ~ 597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT02645G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sueyoshi Fumika, Zhang Xian, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 62
2. 論文標題 Controlling the Photofunctionality of a Polyanionic Heteroleptic Copper(I) Photosensitizer for CO <sub>2</sub> Reduction Using Its Ion pair Formation with Polycationic Ammonium in Aqueous Media	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202217807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202217807	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 Taira Natsuki, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 13
2. 論文標題 Intracluster O-O Coupling Pathway Evidenced for an Anderson-Type Single-Cobalt Polymolybdate Water Oxidation Catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3211 ~ 3223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c05925	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 Yatsuzuka Koichi, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 57
2. 論文標題 Redox tuning in Pt(bpy)-viologen catalyst-acceptor dyads enabling photocatalytic hydrogen evolution from water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5183 ~ 5186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC00903F	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 Zhang Xian, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 11
2. 論文標題 Earth-Abundant Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction by Multielectron Chargeable Cobalt Porphyrin Catalysts: High CO/H <sub>2</sub> Selectivity in Water Based on Phase Mismatch in Frontier MO Association	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 10436 ~ 10449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c02475	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 Sakaguchi Yuto, Call Arnau, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 50
2. 論文標題 Catalysis of CO <sub>2</sub> reduction by diazapyridinophane complexes of Fe, Co, and Ni: CO <sub>2</sub> binding triggered by combined frontier MO associations involving a SOMO	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15983 ~ 15995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT01877A	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 Call Arnau, Cibian Mihaela, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 6
2. 論文標題 Visible-light-driven reduction of CO <sub>2</sub> to CO in fully aqueous media using a water-soluble cobalt porphyrin	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2160 ~ 2164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SE00291D	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16件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Kosei Yamauchi
2. 発表標題 Photochemical and electrochemical CO <sub>2</sub> reduction promoted by cobalt-based molecular catalysts
3. 学会等名 The 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosei Yamauchi
2. 発表標題 Photochemical and Electrochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Co-NHC Complexes
3. 学会等名 S3: New directions in the use of light and coordination compounds for CO <sub>2</sub> reduction, The JSCC 72nd Annual Symposium (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山内幸正
2. 発表標題 均一系電気化学反応解析で解き明かす金属錯体触媒の化学
3. 学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2021」(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学大学院理学研究院化学部門 錯体化学研究室  
<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/jp/index.html>

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			
ドイツ	University of Gottingen			