

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05102

研究課題名(和文) 二核構造を基盤とした遷移金属錯体触媒による光化学的二酸化炭素還元反応

研究課題名(英文) Photochemical carbon dioxide reduction reaction catalyzed by transition-metal complexes based on binuclear structure

研究代表者

和田 亨 (Wada, Tohru)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：30342637

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)：本研究は、アントラセン等で架橋した二核レニウム錯体を触媒とする光、または電気化学的なCO₂還元により、CO₂の多電子還元を実現することを目的として実施した。光化学的な二酸化炭素還元反応に対して、二核Re錯体は対応する単核Re錯体の約5倍の触媒回転数を示し、選択的にCOを生成した。電気化学的に二核レニウム錯体を二電子還元するとRe-Re結合が生成し、そこへ可視光を照射すると二酸化炭素との反応が進行した。二核レニウム錯体触媒と光増感剤を組み合わせた二元光触媒系を用いて、可視光照射による二酸化炭素還元反応を行うと、光増感剤の還元力と生成物の種類に相関があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでに報告例が極めて少ない分子性触媒による二酸化炭素の4電子還元によるホルムアルデヒド生成の実現を目指した。光化学的な二酸化炭素還元反応に対して、合成した新規二核レニウム錯体は有効であることを確認した。溶媒への添加剤や、犠牲還元剤、光増感剤の種類を変えることによって、生成物が変化することを見出した。現在までにホルムアルデヒドの生成は確認できていないが、二酸化炭素の多電子還元を実現する上で、貴重な知見を得ることが出来た。二酸化炭素を有用な工業原料に変換することが出来れば、二酸化炭素削減ばかりではなく炭素資源として有効活用する道筋を示すことになると考えている。

研究成果の概要(英文)：This research was carried out to accomplish multi-electron carbon dioxide reduction reaction by visible light irradiation catalyzed by the dinuclear rhenium complexes bridged by anthracene. We synthesized several novel dinuclear rhenium complexes bridged by anthracene or anthraquinone. These complexes showed five-times turnover numbers for photochemical carbon dioxide reduction reaction. Photoirradiation to the two-electron reduction forms of dinuclear rhenium complex causes the carbon dioxide insertion between two Re atoms. Using photosensitizer and the dinuclear catalyst, kinds of the products of photochemical carbon dioxide reduction reaction was related to the reduction potential of photosensitizers.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素 金属錯体 触媒 光化学反応

1. 研究開始当初の背景

深刻なエネルギー・環境問題に直面している現在、二酸化炭素を資源として活用することは、化学分野の最重要課題の一つである。1983年に Lehn らが、レニウム錯体 $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ ($bpy = 2,2'$ -ビピリジン) が可視光照射による二酸化炭素還元反応を触媒することを報告して以来 (*J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 536) 遷移金属錯体触媒の研究が盛んに行われている。近年では量子収率 82% という高効率な触媒も報告されている (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266)。しかし、ほとんどの研究では二酸化炭素の二電子還元によって CO か HCOOH が生成し、四電子還元生成物である HCHO や六電子還元生成物である CH₃OH を生成する触媒は極めて希である。CO₂ を資源化する為には、工業的価値の高い CH₃OH や HCHO を選択的に生成する触媒の開発が求められている。最近、鉄ポルフィリン錯体を用いて CH₄ が生成することが報告されたが (*Nature*, **2017**, *548*, 75) 主生成物は CO であり反応選択性は低い。学術的には「なぜポルフィリン錯体を触媒に用いると八電子還元が可能になるのか」については不明なままである。一方、「なぜ多くの錯体触媒では二電子還元までしか進行しないのか」については、田中らが報告した反応機構 (田中機構) によって明解に説明できる (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 17)。二酸化炭素還元触媒 $cis-[Ru(CO)_2(bpy)_2]^{2+}$ が二電子還元を受けると 20 電子となり CO を解離し、配位不飽和錯体を形成する。CO₂ はその空配位座に結合した後にプロトン化され Ru-COOH 中間体を形成する。さらにプロトン化して水分子を脱離すると、 $cis-[Ru(CO)_2(bpy)_2]^{2+}$ が再生して触媒サイクルが完成する。すなわち 18 電子則を満たしたカルボニル錯体を還元すると CO が解離するために、二電子還元までしか進行しない。研究代表者 (和田) は「触媒が CO₂ を結合した後、カルボニル錯体を經由せずに反応が進行すれば、四電子以上の多電子還元が可能になる」との考えに至った。その為には二核金属錯体が協奏的に一分子の CO₂ を活性化する触媒分子の設計が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、精密に分子設計された二核金属錯体を用いて、論理的な反応機構で四電子還元以上の二酸化炭素多電子還元反応を選択的に触媒することを目指して実施した。架橋配位子ビス(ビピリジルフェニル)アントラセン(bbpan)を用いた二核レニウム錯体 **1** を合成した (図 1)。bbpan は二つの金属イオンを約 4.5 の近距離に固定しながらも、アントラセンとビピリジルフェニル基の角度をわずかに変化するだけで、金属間距離は 8 程度まで開くことができる。芳香族で形成された固い分子構造でありながら、CO₂ を金属間に挟み込む適度な柔軟性も持ち合わせている。架橋部位とビピリジンはほぼ直交しているため二つの金属間に分子軌道を介した相互作用がほとんどない。このような特徴を有する錯体 **1** (図 1) を用いて、二酸化炭素の二重活性化による多電子還元を目指した。錯体 **1** は $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ の face-to-face ダイマーに相当する。 $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ は還元されると Cl を解離し、空配位座に CO₂ を補足することが明らかになっている。二つの Re が近傍に固定された錯体 **1** では、金属間に CO₂ を架橋することが期待できる。更なる還元を受けても CO として解離することなく、四電子以上の二酸化炭素還元が可能になると考えた。 $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ の特徴は、光増感剤を用いることなく二酸化炭素を還元することである。その反応機構では、 $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ は一分子が光増感剤として、他の分子が触媒として機能する (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023)。錯体 **1** では、分子内に固定されている Re 間での電子移動が容易であり、高活性な光触媒として機能することが期待できる。さらに、光化学的な二酸化炭素還元反応に一般的に用いられている犠牲還元試薬は二電子還元剤である。錯体 **1** が光励起された後に犠牲試薬によって還元的消光される際に、同時に二電子を受け取ることができる。錯体 **1** を光触媒として用いることによって 1 光子吸収によって二電子還元体が生成し、一方のレニウム上に CO₂ が付加した後に、他方のレニウムから速やかな電子移動が進行することによって、高い量子収率の二酸化炭素還元反応が可能になると期待できる。

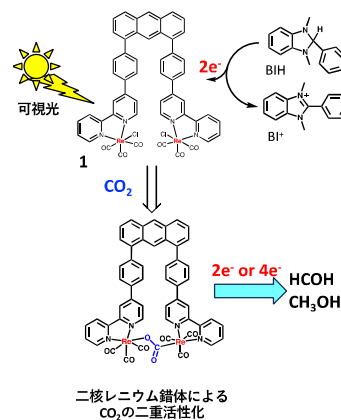


図 1. 本研究の目的

3. 研究の方法

1,8-アントラセンジボロン酸と 4-(*p*-プロモフェニル)ビピリジンの鈴木-宮浦クロスカップリング反応によって二核化配位子 bbpan を収率 68% で合成した。bbpan に対して二等量の $ReCl(CO)_5$ を作用させることによって、目的とする錯体 **1** を収率 97% で得た。

合成した錯体 **1** のサイクリック・ボルタンメトリー (CV) を測定することによって、酸化還元挙動を確認した。さらに紫外可視吸収(UV-vis)スペクトルと発光スペクトル測定によって光物性を解明した。得られた結果に基づいて、光化学的な二酸化炭素還元反応を行った。犠牲還元剤 1,3-ジメチル-2-フェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ[*d*]イミダゾール (BIH) を含むトリエタノール

アミン (TEA) /ジメチルホルムアミド (DMF) 混合溶媒に錯体触媒を加え、可視光を照射した。生成物はガスクロマトグラフィー (GC) で定量した。

続いて反応の詳細を明らかにするために錯体 **1** を電気化学的に還元しながら UV-vis スペクトルを測定する分光電気化学測定を行った。**1** の還元体と二酸化炭素との反応性について検討した。

錯体 **1** の比較錯体としてアントリルフェニル基を有する単核レニウム錯体 *fac*-[ReCl(CO)₃(bpan)] (**2**, bpan = 4-(4-ビピリジル-*p*-フェニル)アントラセン)を合成した。**2** を触媒として、同様の条件下で光化学的な二酸化炭素還元反応を行った。

4. 研究成果

錯体 **1** の DMF 溶液の CV は、 $E_{1/2}(1) = -1.32$ V に準可逆な酸化還元波、 $E_p^{re}(2) = -1.75$ V に不可逆な還元波、 $E_{1/2}(3) = -1.92$ V (vs. SCE) に可逆な酸化還元波を示した (図 2 黒線)。 *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] との比較から、 $E_{1/2}(1)$ は bpy 部位、 $E_p(2)$ は Cl⁻ の解離を伴う Re(I)/Re(0)、 $E_{1/2}(3)$ はアントラセン部位の酸化還元由来する波であると帰属した。 $E_{1/2}(1)$ と $E_p^{re}(2)$ は二電子過程であり、錯体 **1** の 2 つの ReCl(CO)₃ 部位の間にはほとんど相互作用がないことが明らかとなった。 $E_{1/2}(1)$ を超えた -1.50 V で掃引を反転すると $E_p^{ox} = 0$ V に小さな再酸化波が観測された。-1.50 V で 3 分間還元した後、正側へ掃引すると 0 V の再酸化波の電流値は増大した。このことから、錯体 **1** は $E_{1/2}(1)$ で 2 電子還元するとゆっくりと Cl⁻ を解離し、Re-Re 結合を形成すると考えられる。この溶液を二酸化炭素で飽和すると、-1.2 V 以下の電位に二酸化炭素還元由来する触媒電流が観測された (図 2 赤線)。このことは、錯体 **1** の 2 つの ReCl(CO)₃(bpy) 部位が 1 電子ずつ還元されると二酸化炭素還元が進行することを示している。一方、単核錯体 *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] は同様の条件下で -1.6 V 以下の電位で二酸化炭素還元反応を触媒することから、錯体 **1** はより小さな過電圧で電気化学的な二酸化炭素還元反応を触媒することが明らかとなった。

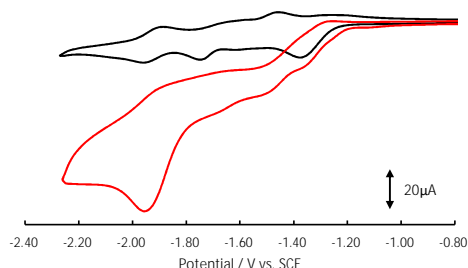


図 2. Ar (黒) および CO₂ 雰囲気下における錯体 **1** の CV

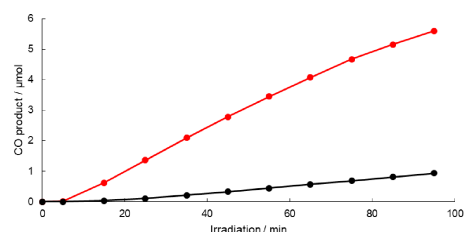


図 3. 錯体 **1** (赤) と *fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] (黒) を触媒とした光化学的な二酸化炭素還元反応

錯体 **1** は 390 nm と 405 nm に吸収極大をもつブロードな吸収帯を示す。*fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] は 380 nm に Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) 遷移、配位子の bbpan は 375 nm 付近に振動構造を伴った π - π^* 遷移由来する吸収帯を示すことから、錯体 **1** の吸収帯は MLCT 遷移と π - π^* 遷移が重複した光吸収であると帰属できる。この吸収帯に裾にあたる 400 nm 以上の吸収は、*fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] の吸収に比べて、5 倍以上の吸光度をもっており、可視領域の光吸収の効率が向上した。

犠牲還元剤 BIH を用いて、錯体 **1** を触媒とした光化学的な二酸化炭素還元反応を行った。400-800 nm の可視光を照射したとき、**1** は触媒回転数 TON = 541、触媒回転頻度 TOF_{max} = 9.83 min⁻¹ で CO を選択的に生成した (図 3、表 1)。450 nm の単色光を照射した場合の内部量子収率 (生成した CO の分子数/吸収された光子数) は $\phi_{in} = 0.33$ 、外部量子収率 (生成した CO の分子数/照射した光子数) は $\phi_{ex} = 0.08$ であった。*fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] を触媒として用いた場合と比較すると、TON は 4.6 倍、TOF_{max} は 3.6 倍、 ϕ_{in} は 2.2 倍、 ϕ_{ex} は 8 倍となった。TON と TOF_{max} が 2 倍以上向上したことから、2 つの Re(bpy) 部位の相互作用が触媒活性を向上したと考えられる。また、*fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] は可視領域の光吸収効率が低いことが問題点であったが、錯体 **1** では長波長側の吸光度が大きくなっているためにエネルギー変換効率 (= 外部量子収率 ϕ_{ex}) の大幅な向上に繋がった。しかし、CO 以外の生成物は確認できなかった。

表 1. 光化学的な二酸化炭素還元反応

触媒	励起波長 / nm	TON	TOF / min ⁻¹	ϕ_{in}	ϕ_{ex}
1	430-800	541	9.83	0.33 (450 nm)	0.08 (450 nm)
2	430-800	1900	42.0	0.75 (450 nm)	0.12 (450 nm)
2	400-430	1153	88.4	0.70 (400 nm)	0.43 (400 nm)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (bpy)]	430-800	118	2.70	0.15 (450 nm)	0.01 (450 nm)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (bpy)]	400-800	91	4.03		

そこで、電気化学的に生成した錯体 **1** の還元体と二酸化炭素との反応性について検討した。Ar 雰囲気下で錯体 **1** を、CV の $E_{1/2}(1)$ を少し超えた -1.35 V で電解すると、溶液は緑色に変化し、456、610、816 nm に吸収帯が現れた。Schwalbe らは、*fac*-[ReCl(CO)₃(bpy)] を KC₈ で化学的に還元することによって、Re-Re 結合を有する錯体 [Re(CO)₃(bpy)]₂ の生成を報告している (Chem.

Commun. 2019, 55, 600)

錯体 1 の還元体と $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{bpy})_2]$ の吸収が類似していることから、錯体 1 は 2 電子還元によって分子内で Re-Re 結合を形成することが明らかになった。この溶液に二酸化炭素を飽和してもスペクトルに変化は見られなかったが、そこへ 400 nm 以上の可視光を照射すると Re-Re 結合に由来する長波長側の吸収帯は消失した。光吸収後のスペクトルは、錯体 1 のスペクトルとは完全には一致しないものの、 $\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})$ が再生していることが分かる。Fujita らは Re-Re 結合を有する $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dmb})_2]$ (dmb = 4,4'-ジメチルピピリジン) に光照射することでレニウムラジカル種が生成し、二酸化炭素を反応すると $\text{Re}^{\text{I}}\text{-CO-O-Re}^{\text{I}}$ が生成することを報告している (*J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11976)。このことから、本反応系においても CO_2 が架橋した二核錯体が生成したものと考えている。残念ながら、この生成物の単離構造解析には至らなかった。興味深いことに錯体 1 の電気化学的な還元による Re-Re 結合の生成は TEA 存在下では確認できなかった。これは、錯体 1 の還元体に TEA が配位するためだと考えられる (*J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 6640)。つまり、TEA が存在しない条件下では光化学的にも Re-Re 結合が生成し、 CO_2 架橋錯体を經由した二酸化炭素還元反応が期待できる。そこで、上述の光化学的な二酸化炭素還元反応を、TEA を用いずに行った。その結果、CO の生成は著しく減少し、溶液中に複数の生成物が確認された。現在、生成物の同定と定量を行っている。

最後に、レニウム錯体触媒を二核化した効果を検証するために、アントリルフェニル基を有する単核レニウム錯体 *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpan})]$ (2) を合成した。驚いたことに錯体 2 は光化学的な二酸化炭素還元反応に対して、錯体 1 を遙かに凌駕する触媒活性を示した。430-800 nm の可視光を照射したとき、2 は $\text{TON} = 1900$ 、 $\text{TOF}_{\text{max}} = 42.0 \text{ min}^{-1}$ で CO を選択的に生成した (表 1)。400 nm 以上の可視光照射条件下では TOF_{max} は 88.4 min^{-1} に達した。さらに 450 nm 単色光を用いたとき $\phi_{\text{in}} = 0.74$ 、 $\phi_{\text{ex}} = 0.12$ であり、これまでに報告された単核レニウム錯体としては最高値をしめした。400 nm の光を照射すると $\phi_{\text{ex}} = 0.43$ まで向上した。錯体 2 は 384 nm に $\epsilon = 1.72 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の強い吸収帯を示す (図 5A 青)。*fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (図 5B 青) と配位子 bpan (図 5C 青) との比較から、この吸収帯は $\text{Re}(\text{bpy})$ 部位の MLCT とアントラセンの π - π^* 遷移が重複した吸収だと帰属している。興味深いことに、錯体 2 は室温でアントリル基にリン光に由来する発光を示した (図 5A 赤)。*fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ は三重項 MLCT 励起状態からのリン光を発する (図 5B 赤) ので、発光挙動が大きく異なる。通常、アントラセンは項間交差が遅いため室温ではケイ光を示す。実際に、配位子 bpan は 428 nm にアントラセンのケイ光を示す (図 5C 赤)。錯体 2 が室温でアントラセンのリン光を示したことは、アントリル部位と $\text{Re}(\text{bpy})$ のスピン-軌道相互作用によって、アントラセンの三重項励起状態が生成したことを示している。錯体 2 の CV は、アントリル基の還元波が -1.88 V に観測されたことを除いて、*fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ とほとんど違いがない。これらのことから、可視光照射によって錯体 2 から比較的長寿命なアントリル部位の三重項励起状態が生成し、BIH による還元的消光効率が向上したために、光学的な二酸化炭素還元反応に対して高い触媒活性を示したと考えられる。

本研究では、当初の目的である光化学的な二酸化炭素の多電子還元反応によるホルムアルデヒド生成は達成することが出来なかった。しかし、二核レニウム錯体 1 の酸化還元挙動と光物性を詳細に検討していったことによって、二酸化炭素の多電子還元に関わる道筋を見つけることが出来たと考えている。さらに、当初の計画には含まれていないが、アントリル基を有する単核レニウム錯体が光化学的な二酸化炭素の二電子還元反応に対して極めて高活性を示すことを発見した。単純な有機基を導入することで高いエネルギー変換効率を実現できたことは、今後の大きく発展する研究へ展開できると考えている。

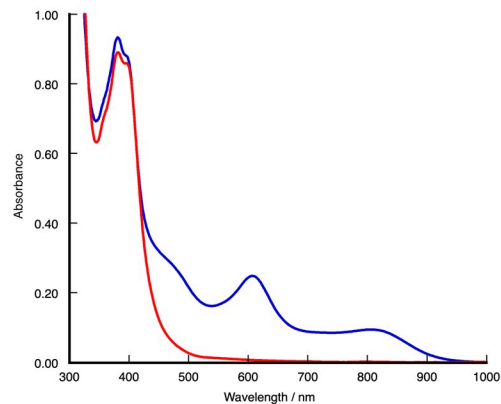


図 4. 錯体 1 の二電子還元体 (青) と、そこに CO_2 雰囲気下で光照射した (赤) の UV-Vis スペクトル

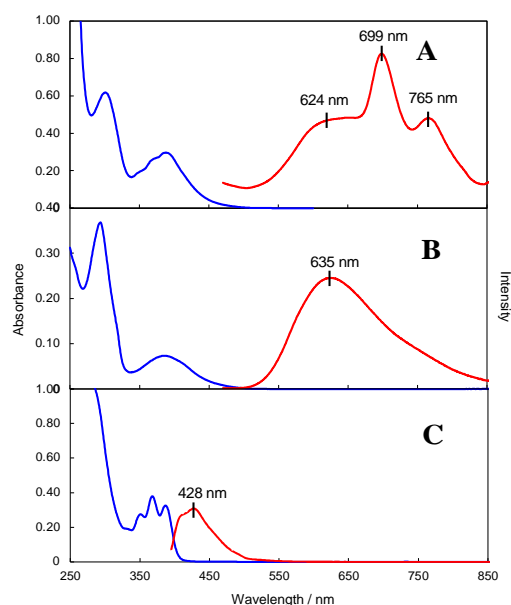


図 5. 錯体 2 (A) fac - $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (B) および bpan (C) の UV-vis (青) と発光スペクトル (赤)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 瀧本翔、櫻井翔太、中園孝志、玉置悠祐、石谷治、和田亨
2. 発表標題 アントリル基を有するレニウム錯体の光化学的に二酸化炭素還元反応に対する触媒活性と光物性
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀧本翔、櫻井翔太、中園孝志、玉置悠祐、石谷治、和田亨
2. 発表標題 アントリル基を有するレニウム錯体による光化学的二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀧本翔、櫻井翔太、中園孝志、玉置悠祐、石谷治、和田亨
2. 発表標題 アントリル基が置換したレニウム錯体による光化学的な二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀧本翔、櫻井翔太、中園孝志、和田亨
2. 発表標題 アントリル基を有するレニウム錯体触媒による二酸化炭素の光化学的還元反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関根直輝、中園孝志、和田 亨
2. 発表標題 アントラセンで架橋されたビス(ルテニウム-ヘキサメチルベンゼン)錯体の合成と酸化還元挙動
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021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

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