

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410113

研究課題名(和文)再生可能なヒドリドを用いた一酸化炭素の多電子還元触媒の開発

研究課題名(英文)Development of new electrocatalyst for multi-electron reduction of carbon monoxide using electrochemically renewable hydride

研究代表者

小泉 武昭(Koizumi, Take-aki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：60322674

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、二酸化炭素の多電子還元によるメタノール生成を行う上で必須である一酸化炭素の還元的活性化を実現するための技術を開発するものである。一酸化炭素を論理的に還元するための手法を確立するため、異種二核錯体を用いた検討を行った。一酸化炭素の捕捉および活性化を行うRu錯体と、電気化学的に再生可能なヒドリドを供給しうるRh錯体を組み合わせた新規二核錯体を創製し、その化学的・電気化学的性質を明らかにした。Rh上にCp*配位子をもつRu-Rh二核錯体が、電解還元反応条件下でメタノールの生成を示したこと、および電解反応後もその構造を保っていることから、電解還元反応触媒として有用であることが示唆された。

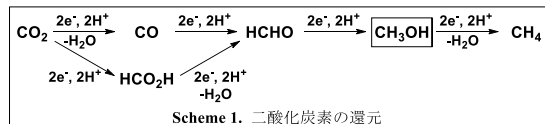
研究成果の概要(英文)：This study is to develop a technique to realize the reductive activation of carbon monoxide, which is essential for methanol production by multi-electron reduction of carbon dioxide. In order to establish a method for logical reduction of carbon monoxide, new hetero-binuclear complexes were developed, and their chemical and electrochemical properties and catalytic activity for CO reduction were investigated. New binuclear complexes connecting an Ru complex for capturing and activating carbon monoxide and an Rh complex capable of supplying electrochemically renewable hydride were synthesized and characterized. Electroreduction of the Ru-Rh complex, $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})\text{RhCl}(\text{Cp}^*)](\text{PF}_6)_2$, showed generation of MeOH from GC analysis. In addition, from the ESI-MS analysis, the dinuclear structure of the complex was kept after the electroreduction. From these results, the complex is considered to be useful as an electrolytic reduction reaction catalyst for carbon monoxide.

研究分野：有機金属化学

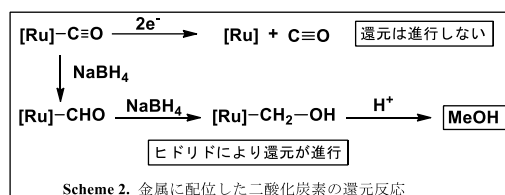
キーワード：異種二核錯体 一酸化炭素還元 ルテニウム錯体 ロジウム錯体 電解還元反応触媒 電気化学 ヒドリド錯体 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

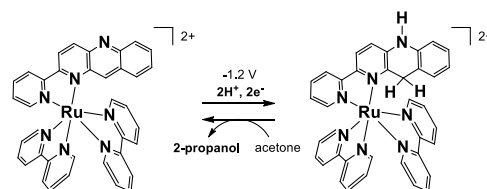
近年、持続可能社会の実現に向けた様々な取り組みが盛んに行われてきている。二酸化炭素は温室効果ガスとして以前より環境問題の一つとして注目されている物質であり、環境保全、再生可能エネルギーの開発等の課題と関連し、その削減および資源化の手法の確立は、喫緊の課題となっている。二酸化炭素の還元は、幾つかの手法が報告されているが、特に重要なものとして、金属錯体を触媒とする電気化学的/光化学的還元が挙げられる。Scheme 1に二酸化炭素の還元スキームを示す。



二酸化炭素は2電子還元により一酸化炭素あるいはギ酸へと変換される、更なる2電子還元により、ホルムアルデヒド、続く2電子還元によりメタノール、さらにはメタンへと還元される。これらの生成物のうち、貯蔵・移送・利用等を鑑みると、6電子還元体であるメタノールへの変換が最も望ましいと考えられる。二酸化炭素からメタノールへの変換反応は、水素を用いた方法が知られているが、水素は製造に高いエネルギーを必要とし、且つ取り扱いに困難を要するという問題点がある。したがって、還元の方法としては、還元剤由来の廃棄物を産出しない上に、太陽光発電等の自然エネルギーから得られる電力を利用できるなどの点で、電気化学的手法が最も望ましいと考えられる。しかしながら、電気化学的手法による二酸化炭素の還元においては、2電子還元体である一酸化炭素あるいはギ酸の生成に留まっているのが現状である。二酸化炭素から一酸化炭素あるいはギ酸への変換反応は多くの研究例があり、申請者も電気化学的手法による還元反応を報告している (T. Koizumi *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4272 (2005).)。しかしながら、上記の通り2電子よりも先の還元反応が進行した例はほとんどなく、Ru錯体を用いて低温で反応させることにより、僅かに生成を確認できたのみである。著者は、これまで二酸化炭素の多電子還元の実現を目指し、金属に配位した一酸化炭素の還元的活性化に関する研究を行ってきた。一酸化炭素が配位した金属錯体を電気化学的に還元すると、金属-CO結合の反結合性軌道に電子が入るため、開裂が起こり、一酸化炭素の還元反応は進行しない。これに対し、NaBH₄などのヒドリド剤を作用させると、金属上で還元反応が進行する



ことが報告されている (Scheme 2)。これらのことから、一酸化炭素の還元的活性化のためには、金属への配位による活性化と、ヒドリドによる還元が必須であると考えられる。著者は以前に再生可能なヒドリドを供給する化合物として、生体の電子伝達系を担っている補酵素である NAD⁺/NADH 酸化還元対に着目し、この機能を組み込んだ Ru 錯体の開発を行った。この錯体は、プロトン存在下電気化学的あるいは光化学的に還元を行うことで、酸化体である NAD⁺型から還元体である NADH 型へと変換でき、アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物の還元を触媒的に行える (Scheme 3)。

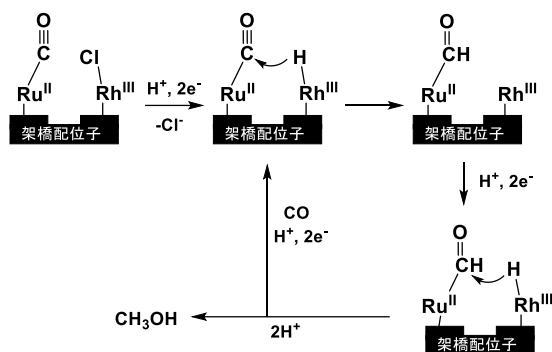


しかしながら、この錯体では、ヒドリド性が弱いため、一酸化炭素は還元されなかった。この結果は、より強い電気化学的に再生できるヒドリドを創出できるユニットを用いれば、一酸化炭素の多電子還元が達成できることを示唆している。このようなユニットとして、金属ヒドリドが考えられる。金属ヒドリドを電気化学的に再生可能な条件で供給可能な金属としては、2電子の酸化/還元が可能なロジウムが望ましいと考えた。以上の観点から、一酸化炭素の活性化部位となる金属錯体と、ヒドリドを連続的に供給可能な金属錯体を、適切な位置に固定できる架橋配位子を用いて組み合わせた異種二核錯体を構築し、一酸化炭素の選択的多電子還元が可能となる触媒の開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究は、二酸化炭素の多電子還元によるメタノール生成を行う上で必須である一酸化炭素の還元的活性化を実現するための技術を開発するものである。上記の通り、二酸化炭素の電気化学的および光還元反応において、2電子還元体である一酸化炭素への変換は多く報告されているが、そこから先の反応が進行しないため、工業的に重要なメタノー

ルへの変換の障害となっている。本研究では、一酸化炭素の電気化学的な還元的活性化の方法を確立することで、二酸化炭素の資源化および環境問題に対するアプローチを行うことを目的とした。具体的には、一酸化炭素の捕捉および活性化を行う Ru 錯体と、電気化学的に再生可能なヒドリドを生成しうる Rh あるいは Ir 錯体を組み込んだ異種二核錯体を構築し、電気化学的に一酸化炭素を還元できる高機能触媒の開発を目指した。本研究で想定した反応を Scheme 4 に示す。



Scheme 4. 本研究で想定している触媒反応

3. 研究の方法

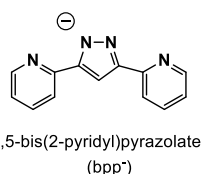
本研究は、以下の方法により遂行した。

(1) Ru-Rh 異種二核錯体の合成

2 個の金属種を捕捉できる 2 箇所のキレート配位可能部位を有する架橋配位子を用いて、一酸化炭素の配位および活性化を担う Ru と、再生可能なヒドリドを与える Rh を持つ異種二核錯体の合成を行った。架橋配位子としては、3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾレート (bpp) を用いた (Scheme 5)。目的とする異種二核錯体を合成する

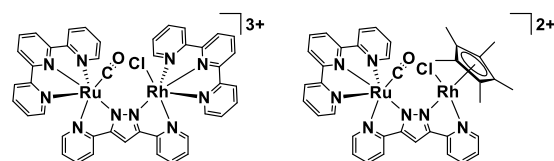
ためには、架橋配位子に対して異なった金属ユニットを逐次的に導入する必要がある。したがって、金属の導入の順序を

考慮しつつ合成を行った。bpp に対して 1 個の Ru ユニットの導入した報告例 (V. J. Catalano *et al.*, *Inorg. Chem.*, **42**, 321 (2003)) を参考にして合成の検討を行った。合成した錯体の構造は、¹H-NMR スペクトル、ESI-MS スペクトル等のスペクトル解析および X 線結晶構造解析により明らかにし、一酸化炭素還元反応の場となる部分の構造について、ヒドリド移動に対して適しているかどうか評価した。具体的な錯体としては、一酸化炭素が配位し、活性化を受けるサイトと、電気化学的にヒドリドを再生できるサイトがお互



Scheme 5. 本研究で用いた架橋配位子

いに向き合った形になっていることが望ましいと考え、Scheme 6 に示す構造の錯体の構築について検討した。



Scheme 6. 本研究で合成した錯体

(2) 錯体の電気化学的特性の解明

合成した各錯体について、サイクリックボルタメトリー (CV) により電気化学的性質の測定を行った。非プロトン性の溶媒を用いて、Ru、Rh および配位子の酸化還元電位、酸化/還元を行った際の電気化学/化学的な可逆性、繰り返し掃引時の波形変化などに注目して測定を行い、電気化学的刺激に対する錯体の安定性に関する情報を得た。本研究で目的としている一酸化炭素のヒドリド還元を達成するためには、Rh の還元電位が Ru ユニットの還元電位よりも正側に位置していることが必要であることから、この点に着目しつつ錯体の電気化学的性質の解析を行った。次に、CV 測定用の溶媒にプロトン源となる溶媒 (水など) を加えて電気化学測定を行うことにより、Rh 上におけるヒドリドの生成に関する知見を得た。

(3) 異種二核錯体の電解還元による Ru 上の一酸化炭素の還元反応の検討

合成した異種二核錯体をプロトン存在下で定電位電解還元反応を行うことで、Ru に配位した一酸化炭素の還元について検討した。溶媒としては、二核錯体の溶解性の観点から、アセトニトリルやジメチルホルムアミドなどの極性溶媒を用いた。これらの溶媒に対してプロトン源となる水を添加した混合溶媒系で電解還元反応を行った。加える水の量、使用する電解質、印加する電位、用いる溶媒の種類などを種々検討することにより、メタノールの生成に最も適した条件の探索を行った。生成物については、GC および GC-MS により分析し、定性・定量を試みた。さらに、反応後の溶液から錯体成分を単離し、構造解析を行うことで、本反応の詳細を明らかにするとともに、触媒として機能するかどうかについて検討した。

(4) 異種二核錯体を触媒に用いる一酸化炭素の電解還元反応の検討

上記検討により、異種二核錯体の Ru に配位した一酸化炭素をメタノールへと変換できる最適な反応条件を決定した後、一酸化炭

素の触媒的電解還元反応を検討した。反応は電極を取り付けたオートクレーブ (研究室所有装置) を用い、一酸化炭素加圧下で電解還元を行った。生成物の同定・定量は GC-MS および GC によって行った。

(5) 反応機構の解明

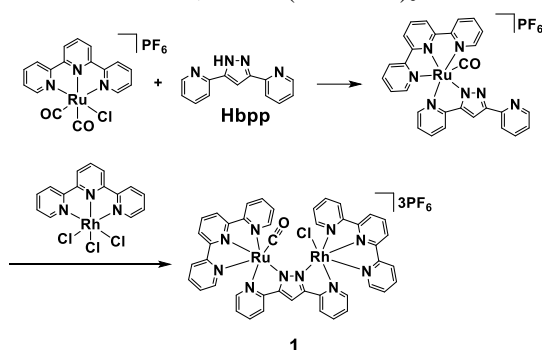
電解還元反応の反応機構を明らかにするために、ラベル実験を行う。プロトン源として重水を用いる、あるいは ^{13}C ラベルした一酸化炭素を合反応基質として用いることにより、想定した反応でメタノールが生成していることを確認する。

4. 研究成果

本研究によって得られた成果を次に示す。

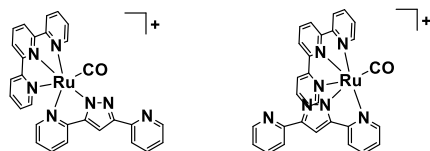
(1) $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-bpp})\text{RhCl}(\text{tpy})](\text{PF}_6)_3$ (**1**) ($\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$) に関する研究

異種二核錯体として、錯体 **1** を設計した。錯体 **1** の合成は、 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ と Hbpp を反応させ、単核錯体 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})](\text{PF}_6)$ を合成、異性体を分離した後に $[(\text{tpy})\text{RhCl}_3]$ を反応させることで行った (Scheme 7)。



Scheme 7. 錯体 **1** の合成

特筆すべきこととしては、最初の Ru 単核錯体を合成する際、当初はカラムクロマトグラフィーで異性体 (Scheme 8) の分離操作を行っていたが、非常に収率が悪いという問題点があった。その後の検討により、溶解性の差で異性体の分離が可能なのことがわかり、錯体合成の効率の向上に成功した。



Scheme 8. $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})](\text{PF}_6)$ の異性体

さらに、錯体 **1** についても異性体が存在することがわかった。最終的に、再結晶による分離で **1** を得ることに成功した。**1** の構造は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、ESI-MS および単結晶 X 線構造解析により行った。Figure 1 に **1** の ORTEP 図を示す。対アニオンは省略した。この錯体が当初の目的の通り機能するとすれば、Rh 上の Cl がヒドリド (H⁻) に置き換わるはずであり、これが Ru 上の CO の炭素原子上に移動することになる。ここで C と Cl

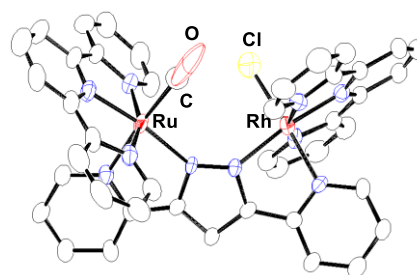


Figure 1. ORTEP drawing of Complex **1**.

の距離は約 2.8 Å であり、非常に近い位置にあることが明らかになった。Figure 2 に錯体 **1** の CV を示す。

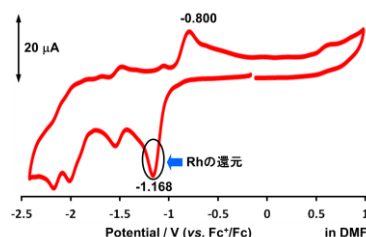


Figure 2. CV of Complex **1**

$E_{pc} = -1.17$ V (vs. Fc^+/Fc) に 2 電子分の非可逆な還元波が観測された。これは Rh(III)/Rh(I) に基づく還元過程であると考えられる。 $E_{pc} = -1.50$ V、 -2.00 V、 -2.17 V に観測された還元波はそれぞれ配位子の還元に基づくものであると考えられる。本結果より、錯体 **1** では最初に Rh(III) が還元されることが明らかになった。これは、本研究の目的に合致するものであった。

次に、種々の条件でこの錯体の電気化学的還元反応を行った。電解還元を行うと、溶液の色は赤褐色から青紫色へと変化した。DMF- H_2O 9:1 (v/v) を溶媒とし、作用極として GC、対極として白金を用いて -1.3 V (vs. 0.1 M AgNO_3/Ag) で電解還元を行ったところ、低収率 (~3%) ではあるがメタノールが生成したと考えられる結果をガスクロマトグラフィー測定より得た。電解還元反応を行ったあとの溶液の分析を行ったところ、錯体 **1** から $[\text{Rh}(\text{tpy})\text{Cl}]$ ユニットが脱離した $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})]^+$ に帰属されるピーク、およびさらにここから CO が脱離したと考えられるピークが ESI-MS スペクトルにおいて観測された。そこで、この電解還元反応を、ESI-MS により追跡しながら行った。その結果、反応の初期段階でかなりの量の $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})]^+$ が出現していることがわかった。

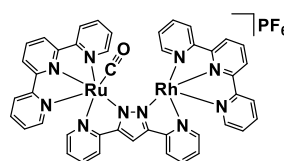


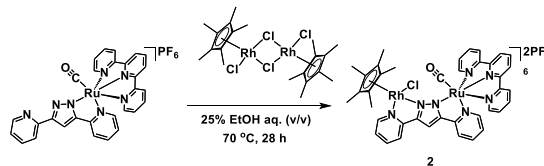
Figure 3. Molecular structure of the complex obtained from the solution of electrolysis of **1**.

これは、Rh(III)が還元されてRh(I)へと変換されたときに、六配位構造から平面四角形構造へと配位構造が変わるため、bpp 配位子からRhが外れてしまったものと思われる。さらに、電解還元後の溶液から結晶が得られたので、X線結晶構造解析を行ったところ、Figure 3と考えられる構造が得られた。

以上の結果より、錯体1はRh上でのヒドリドの生成とCOへのヒドリド移動によるメタノールの生成を起こせることを強く示唆しているが、錯体がRh(III)からRh(I)への構造変化に耐えられず、大部分は分解してしまっていることが明らかになった。この結果を踏まえて、再度錯体の分子設計を行った。

(2) $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-bpp})\text{RhCl}(\text{Cp}^*)](\text{PF}_6)_2$ ($\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$) に関する研究

上記結果より、ヒドリド生成～ヒドリド移動反応をスムーズに進行させるためには、ヒドリド生成部位であるRh錯体ユニットをRh(III)/Rh(I)に伴う構造変化に耐えうるものにする必要がある。そこで、Rhユニットとして $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ に着目した。このユニットは、 Cp^* 配位子が柔軟性を持っているため、Rh(III)/Rh(I)の酸化還元に対して分解せずに対応できると期待される。この考えに基づいて、錯体の合成を行った。



Scheme 9. 錯体2の合成

$[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ ユニットをもつ錯体2は、Scheme 9に従い、 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})](\text{PF}_6)$ と $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]$ との反応により合成した。Figure 4に2のORTEP図を示す。対アニオンは省略した。

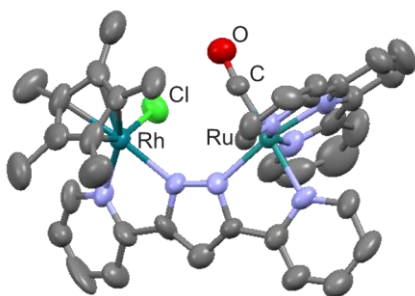


Figure 4. ORTEP drawing of Complex 2.

錯体2では、Rh上のClとRu上のCO配位子のC原子の距離が約3.5 Åと錯体1よりも遠くなっている。これは、Rhがfacialな三座を占める Cp^* を配位子にもっているため、Ru-COの向きとRh-Clの向きがねじれた位置に配置されたためである。しかし、ヒドリド移動は起こせると考えられるため、この錯体を用いて検討することとした。さらに、CO伸縮振動を赤外吸収スペクトルで測定したところ、 $\nu(\text{CO}) = 2014 \text{ cm}^{-1}$ に観測され、錯体

1の $\nu(\text{CO}) = 1998 \text{ cm}^{-1}$ よりも高波数側に現れている。これは、錯体2のCOが錯体1よりも還元されやすいことを示している。

次に、錯体2の電気化学的性質について検討した。Figure 5に錯体2のCVを示す。

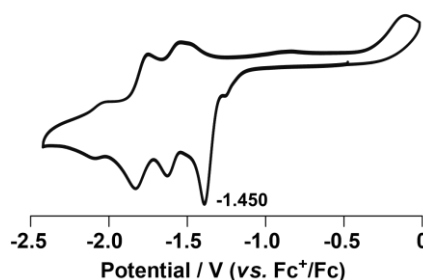


Figure 5. CV of Complex 2

$E_{\text{pc}} = -1.45 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc) に2電子分の非可逆な還元波が観測され、Rh(III)/Rh(I)に基づく還元過程であると考えられる。その還元電位は、錯体1よりも約300 mV負側にシフトしている。これは、電子供与性の Cp^* 配位子がRhに結合したためである。 $E_{\text{pc}} = -1.61 \text{ V}$ 、 -1.82 V に観測された還元波はそれぞれ配位子の還元であると考えられる。本結果より、錯体2においても最初にRh(III)が還元されることが明らかになった。

次に、錯体2を用いて電解還元反応の検討を行った。1の場合と同様、種々の条件で電解還元反応を検討した。電解還元を行うと、溶液の色が赤褐色から暗紫色へと変化した。溶媒としてアセトニトリル/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ buffer 9:1 (v/v, pH = 5.00)を用いて -1.35 V (vs. 0.1 M AgNO_3/Ag) で電解還元を行うことで、メタノールの生成(16%)が見られた。一方、DMFを溶媒に使う、アセトニトリルとbuffer溶液の比を変える、pHを変化させるなどした場合はメタノールの生成は見られなかった。電解反応後の溶液のESI-MSスペクトル測定では、1の場合に見られたRhユニットが脱離した $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{CO})(\text{bpp})]^+$ に基づくピークは観測されず、完全な帰属はできないもののRu-Rh二核錯体由来と考えられるピークのみが見られた。これらの結果より、2は1とは異なり、電解還元条件下でも安定に存在し、Ruに配位した一酸化炭素をメタノールに変換できることが示唆された。

次に、錯体2を触媒に用いてCO雰囲気下での電解還元反応について検討した。アニオン交換膜で仕切ったセパレート型の電解セル、作用極として多孔質グラッシカーボン、対極としてPt線を用いて電解還元用の電解槽を作成した。溶媒はアセトニトリル/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ buffer 9:1 (v/v, pH = 5.00)を調製し、電解質として Me_4NPF_6 (0.1 M)を加え、錯体濃度1 mMでCO飽和の状態電解還元反応を試みた。 -1.35 V で電解を行うと、反応開始直後はおよそ1 mA程度の電流が流れるが、次第に電流値は下がっていき、約2時間後にはバックグラウンドの電流値とほぼ等しくなった。そこで、電位を徐々

に負側に変化させ、最終的に-1.8 V (vs. 0.1 M AgNO₃/Ag) まで下げて反応を行った。途中でサンプリングを行い、GC および GC-MS 分析により、メタノールが僅かに生成していると考えられる結果のみが得られた。現在、メタノールの収率をあげるための方法についてさらなる検討を行っているところである。

以上、本研究により得られた成果をまとめると、二酸化炭素の多電子還元によるメタノールの生成を目指し、二酸化炭素の二電子還元体である一酸化炭素を論理的に還元するための手法を確立するため、異種二核錯体を用いた検討を行った。一酸化炭素の捕捉および活性化を行う Ru 錯体と、電気化学的に再生可能なヒドリドを供給しうる Rh 錯体を組み合わせた新規二核錯体を創製し、その化学的・電気化学的性質を明らかにした。Rh 上に Cp*配位子をもつ錯体 **2** が、電気化学的還元反応条件においてもその構造を保てること、実際にメタノールが生成している知見が得られたことから、電解還元反応触媒としてこの構造が有用であることが示唆された。

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 1 件)

① “Synthesis, structure, and electrochemical behavior of a new dinuclear Rh(III) complex bridged by a bpp⁻ ligand (bpp⁻ = 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazolate)”, Take-aki Koizumi, Yusuke Ohkura, Erika Tsuda, *Inorg. Chem. Commun.* 67, 25-28 (2016). 査読有

[学会発表] (計 7 件)

① “Synthesis and Electrochemical Behavior of Ruthenium-rhodium Heterobinuclear Complexes Bridged by 3,5-Bis (2-pyridyl)pyrazolate” Take-aki Koizumi, Yusuke Ohkura, Jun-ya Seino, *41th International Conference on Coordination Chemistry*, Singapore, July 2014.

② “Synthesis of Rh-Zn heterobimetallic complexes and their catalytic activity for reduction reactions used by formic acid as a reductant”, Take-aki Koizumi, Erika Tsuda, Yusuke Ohkura, *42nd International Conference on Coordination Chemistry*, Brest, July 2016.

③ 3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾールを配位子とする Ir(III)錯体を触媒に用いた移動水素化反応、小泉武昭・津田恵梨香・内田奈津子・下位幸弘、錯体化学会第 67 回討論会, 2017.9.

④ 3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾレートを経橋配位子とする新規二核ロジウム錯体の合成と触媒活性、小泉武昭・大倉 雄介・津田恵梨香、錯体化学会第 66 回討論会, 2016.9.

⑤ 3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾールを配位子に持つ Rh および Ir 錯体を用いたヒドリド錯

体の生成と触媒的還元反応、津田恵梨香・周大揚・鈴木健之・小泉武昭、錯体化学会第 66 回討論会, 2016.9.

⑥ ルイス酸金属を組み込んだ異種二核錯体の合成と共同効果を利用した触媒的還元反応の開発、津田恵梨香・大倉 雄介・小泉武昭、日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.

⑦ Cp*配位子を持つ3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾレート架橋 Rh 錯体の合成と反応性、大倉 雄介・小泉武昭、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014.10.

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者 小泉 武昭 (KOIZUMI TAKE-AKI)
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：60322674

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：

(4) 研究協力者 田中 晃二 (TANAKA KOJI)