

奨励金No.1435

配位子還元体を活性種とする二酸化炭素還元触媒システムの開発

小出 太郎

九州大学大学院 工学研究院 助教

Development of catalytic CO₂ reduction system using ligand reduced complex as an active species

Taro Koide

Graduate School of Engineering, Kyushu University, Assistant professor



人間の生活環境から最も多く排出される温室効果ガスである二酸化炭素（CO₂）の排出削減は喫緊の課題とされている。本研究では二酸化炭素の再資源化を目指して、酸化還元活性配位子をもつ金属錯体を用いた新たな二酸化炭素分子変換技術の開発を目指し研究を行なった。触媒の合成と構造決定、酸化還元特性解明を行い、合成した触媒を用いて電気化学的還元条件における有機合成的二酸化炭素固定化反応の開発を達成した。

Reducing the emission of carbon dioxide (CO₂) is a pressing issue as it is the most emitted greenhouse gas from human activities. In this study, our aim was to develop a new catalytic reaction for CO₂ fixation using a metal complex with redox-active ligand. We synthesized transition metal catalysts, determined the structures, and clarified their redox properties. By using the synthesized catalyst, we have achieved the development of CO₂ fixation reactions under electrochemical reduction conditions.

1. 研究内容

1. 研究目的

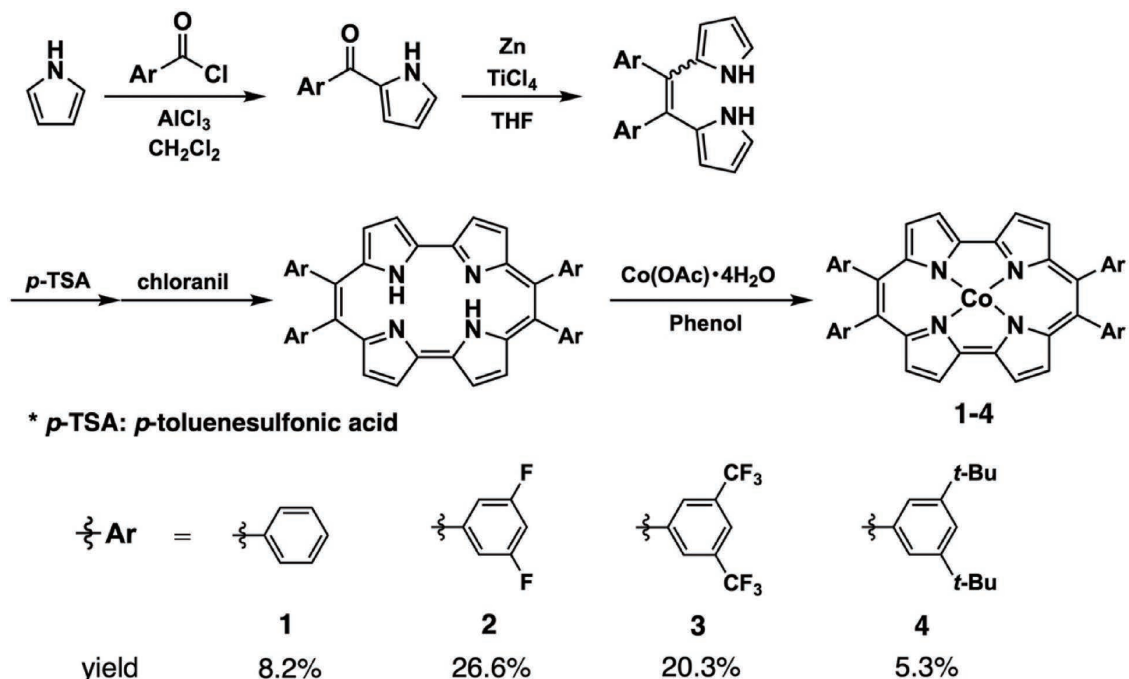
人間の生活環境から最も多く排出される温室効果ガスである二酸化炭素の排出削減は喫緊の課題とされている。しかし二酸化炭素は高酸化状態の化合物であり非常に安定であるため、その分子変換には大きなエネルギーが必要である。そこで重要になるのが活性化エネルギーを低減させる触媒の開発である。これまでも二酸化炭素の再資源化を目指して多くの触媒システムが提案・研究されているが、その多くは貴金属を使用しており、さらにそのほとんどはプロトン共存下の多電子還元系であり、得られる生成物が一酸化炭素やギ酸、メタノールなどの単純な化合物であった。また、基質還元によって二酸化炭素固定する反応も報告されているが、基質によって大きく反応性が異なることや、還元の高い電位が必要になるなど課題

も多い。

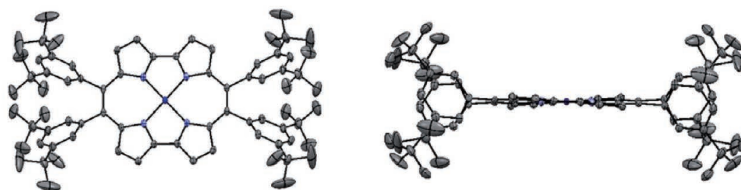
我々はこれまでに還元されやすい大環状共役配位子であるポルフィセンを用いたコバルト錯体の反応性について報告している (*ACS Omega*, 2018; *Dalton Trans.*, 2019)。この錯体は、還元すると中心コバルトではなく配位子が還元されラジカルアニオンを生じる。この配位子還元体が活性種となりハロゲン化アルキルと反応してCo-C結合を形成する。また、本研究期間内には水素発生触媒としての活性についても明らかにした。本研究では、この反応を二酸化炭素固定化反応にも応用し、上記の特徴を満たす触媒として、配位子還元体が活性種となる卑金属錯体を利用した触媒系の開発を目指して研究を行う。

2. 触媒に用いる金属錯体の合成

触媒としては、まずはポルフィリンおよびその



cf. Y. Hisaeda *et al.*, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 39269.



X-ray crystal structure of 4

図1. 触媒に用いるコバルト錯体の合成と化合物4のX線結晶構造

構造異性体であるポルフィセンのコバルト錯体を用いることとし、既報の手法に従い周辺置換基の異なる誘導体とコバルト錯体の合成を行った。ピロールを原料としてFriedel-Craftsアシル化、McMurryカップリング、続く酸縮合によって配位子となるポルフィセンを合成し、フェノール中還流条件でコバルト塩と反応させることで目的のコバルト錯体を得た。この際、過去には合成報告のない新規な誘導体や錯体も同様の合成法で合成した(図1)。得られた化合物は ^1H NMR、ESI-mass スペクトル、X線結晶構造解析により同定した。

3. 電気化学特性評価

合成した金属錯体については、サイクリックボ

ルタンメトリー (CV)、微分パルスボルタンメトリー (DPV) 測定などを行い酸化還元特性を明らかにした(図2)。周辺置換基の導入によって還元電位の調整が可能であることがわかった。観測された酸化還元波はいずれも可逆であり、これら錯体が電気化学的酸化還元に対し比較的安定であることが示唆された。

次に、観測された還元過程が1段階目、2段階目が共に中心金属(コバルト)ではなく配位子の還元であることを電解吸収スペクトル、電解ESR(電子スピン共鳴)スペクトルによって確認した(図3)。

電解吸収スペクトルでは、一電子還元種を観測できる電位において、芳香族ポルフィリノイドに特徴的な吸収帯であるSoret帯、Q帯の吸収が減

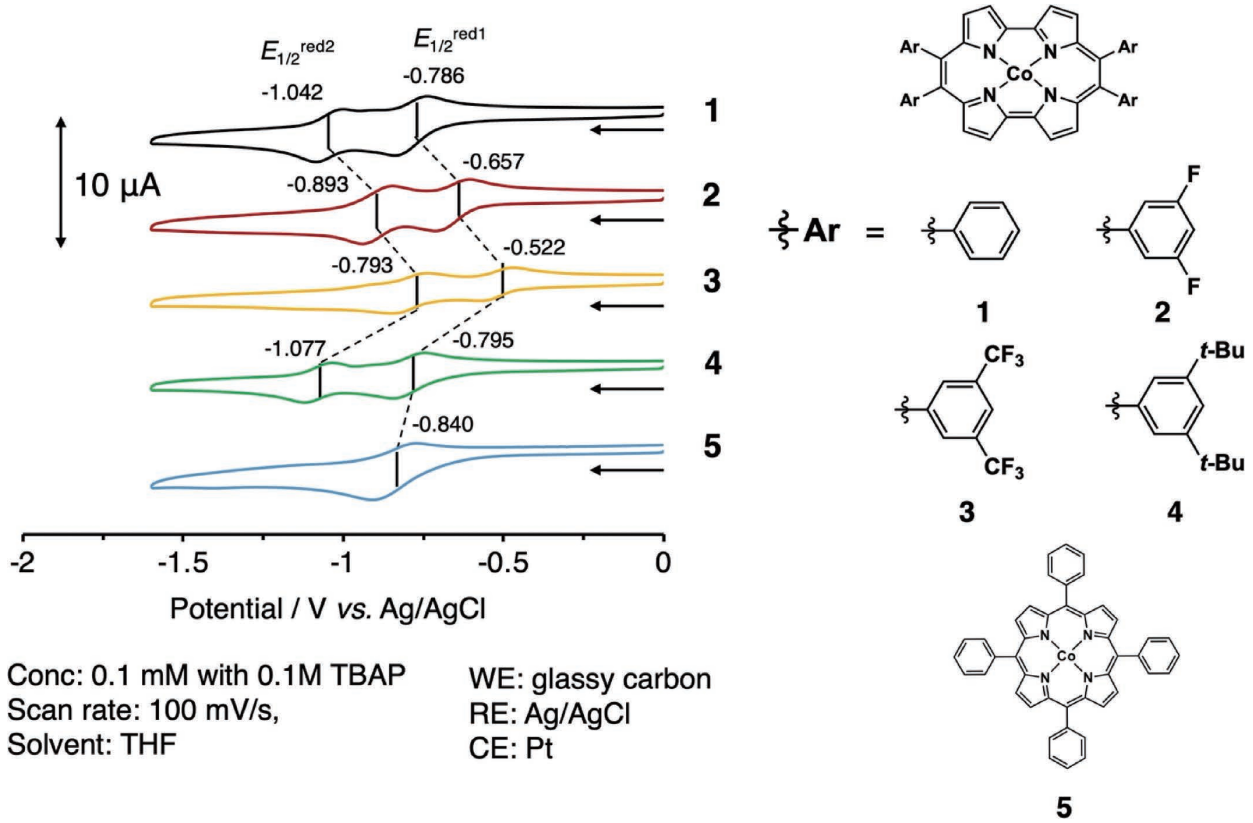


図 2. 合成したコバルト錯体の電気化学特性

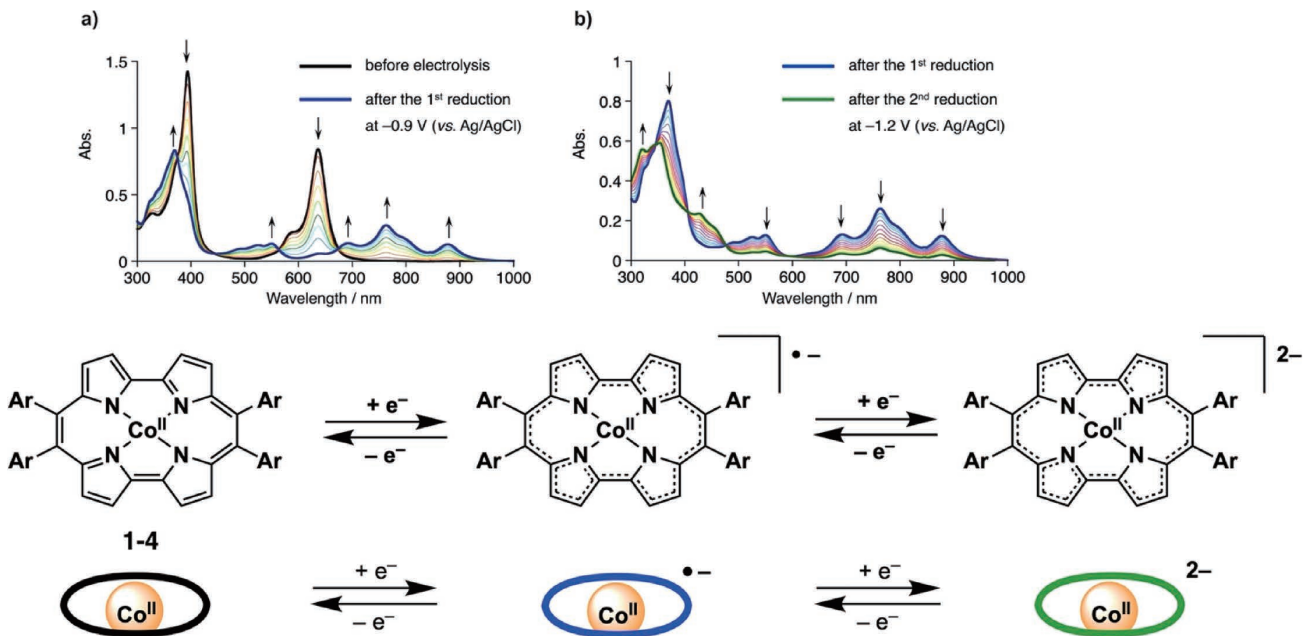


図 3. コバルト錯体 4 の電解吸収スペクトル ((a) 一電子還元電位 (b) 二電子還元電位) と対応する酸化還元反応式

少し、長波長領域にラジカルアニオン由来の吸収帯が出現した。さらに二電子還元種を観測できる電位においては、長波長領域のラジカル由来の吸

収帯が消失し、配位子の還元によってジアニオンとなっていることが示唆された。電解 ESR スペクトルでは、一電子還元体ではラジカルアニオン由

来のシグナルが観測され、中心金属還元ではなく配位子還元が進行していることが確認できた。

ポルフィリンコバルト錯体(5)も可逆な還元過程を示すが、こちらは中心金属還元である(既報)。

4. 二酸化炭素還元活性評価(電気化学的還元条件下の基質との反応)

合成した錯体を用いて二酸化炭素固定反応を試みた。合成した錯体を還元可能な定電位電解条件下で基質を加え、二酸化炭素をバブリングして反応させ、反応後の溶液をガスクロマトグラフィー-質量分析法(GC-MS)によって分析した。その結果、基質(有機化合物)にCO₂が付加した生成物が観測された。金属錯体なしの条件では生成物は観測されず、金属錯体が触媒的に働いていることが示唆された。本手法は触媒的なCO₂固定化反応であり、得られた生成物の選択性から、これまでにない新たな反応機構での二酸化炭素固定化反応であると考えている。

2. 発表(研究成果の発表)

発表論文

- 1) Z. Zhang, T. Fujioka, T. Koide, Y. Yano, T. Ono, Y. Hisaeda, "Synthesis of First Antimony Porphycene and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Driven by Ligand-Centered Reduction", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2048-2053.
- 2) Zihan Zhou, Taro Koide, Y. Shiota, Y. Yano, N. Xu, T. Ono, H. Shimakoshi, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda, "Synthesis, redox properties, and catalytic hydrogen gas generation of porphycene cobalt complexes" *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2022**, 263-272.
- 3) Zhi Zhang, Taro Koide, Zihan Zhou, Hisashi

Shimakoshi, Yoshio Hisaeda, "Redox behavior of iridium octaethylporphycene and electrocatalytic hydrogen evolution", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2022**, *26*, 434-442.

学会発表

- 4) 口頭発表: 小出 太郎、張 智、藤岡 太郎、矢野 嘉男、小野 利和、久枝 良雄、「アンチモンポルフィセンの合成と配位子還元による触媒的水素発生」、日本化学会第102春季年会(オンライン、2022年3/23-26)
- 5) 口頭発表(招待講演): Taro Koide, Zihan Zhou, Isao Aritome, Tatsuya Saeki, Yoshitsugu Morita, Yoshihito Shiota, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Hisashi Shimakoshi, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, "Cobalt-carbon bond formation reaction via the ligand reduction of cobalt porphycene", 12th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-12), (Madrid Spain, 2022, July)