

# 二酸化炭素固定を目的とする水素結合部位含有金属錯体触媒の開発

[研究代表者] 梶田裕二 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 小沢智宏 (名古屋工業大学)

## 研究成果の概要

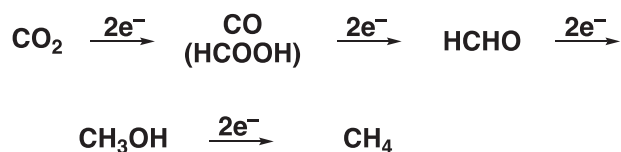
今回我々は、二酸化炭素を固定できる金属錯体触媒の開発を目的として、水素結合部位を複数持つ配位子を合成し、それを用いた2種類の単核コバルト錯体の合成を行なった。その結果、目的とする2種類のコバルト(II)錯体の合成に成功し、それらの結晶構造を単結晶X線構造解析によって決定することができた。それらの構造は、一方ではカウンターアニオンであるアセテートが水素結合によって中心金属との結合を安定化しており、もう一方は、コバルト錯体では大変珍しく、一方の軸位が空きサイトとなり配位子の窒素原子が4つのみ配位した、歪んだ trigonal pyramid 構造をもっていた。空きサイトをもつコバルトイオンの上部には、配位子由来の置換基であるイソプロピル基が、空きサイトの空隙を埋める様に配置されているが、この空隙は、目的とする二酸化炭素の様な外部基質によって埋められることが可能であると考えられる。これらの結果より、今回合成した錯体は、外部基質を水素結合によって安定に補足できることを明らかにした。

研究分野：錯体化学、生物無機化学

キーワード：二酸化炭素固定、金属錯体触媒、コバルト錯体

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の排出量増加による気候変動は、今や無視できない状況になりつつあり、二酸化炭素そのものの排出量削減の方法だけでなく、すでに存在する二酸化炭素を削減する方法についても盛んに研究が行われるようになってきた。この二酸化炭素は、それ自体は比較的安定な物質であるが、2電子、4電子、6電子、8電子と還元反応を繰り返すことによって、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンへとその姿を変えることができる (Scheme 1)。この二酸化炭素の還元体のうち、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンは、化製品の原料やエネルギー資源として重要な物質である。したがって、二酸化炭素を還元することで得られるこれらの物質を利用することは、循環型社会の構築にとって非常に重要な意味をもつ。



Scheme 1. 二酸化炭素の段階的還元による生成物

## 2. 研究の目的

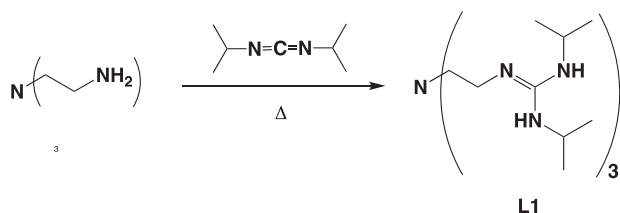
金属錯体を用いて二酸化炭素を還元し、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンを得る際に最も問題となる点は、2電子還元して生じる一酸化炭素をさらに還元しようとすると、基質である一酸化炭素が金属中心から脱離する反応が有利となり、ホルムアルデヒドへの変換が困難となる点である。我々は、この問題を解決するために、弱い相互作用である水素結合を複数用いて一酸化炭素の金属中心からの脱離を防ぐことを考えた。そこで、本研究では、水素結合部位を複数有する配位子の合成と、それを用いた金属錯体触媒の合成、および二酸化炭素との反応性の検討を目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 水素結合部位を複数有する配位子の合成

金属錯体触媒の機能を創出する配位子 (L1) の合成は、カルボジイミド誘導体と tris(2-aminoethyl)amine とを反応させることによって行なった (Scheme 2)。得られた配位

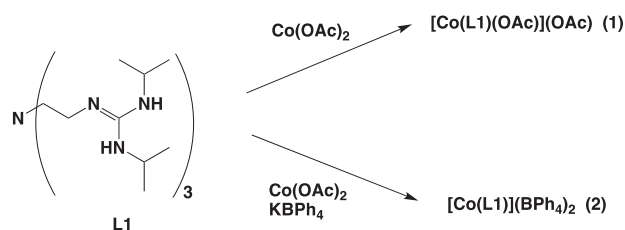
子 **L1** は、精製が必要ないほどの高収率で得ることができた。得られた配位子は  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定、IR 測定によって同定を行ない、目的物の合成を確認した。



Scheme 2. 用いる配位子 **L1** の合成

## (2) 金属錯体触媒の合成

本研究で合成する金属錯体触媒の中心金属にはコバルト(II)を選択した。選択の条件は、遷移金属の中でも比較的入手が容易であることと、三方両錐構造を容易にとることができること、さらに、空気下でも容易に取り扱うことができることである。コバルト錯体の合成は以下の Scheme 3 に従って行なった。錯体は 2 種類の合成を行なった。酢酸コバルト(II)と配位子 **L1** とを反応させて合成した錯体を錯体 **1**、酢酸コバルト(II)、カリボールを配位子 **L1** と反応させて合成した錯体を錯体 **2** とした。



Scheme 3. 錯体の合成

合成した錯体 **1** および **2** は、IR スペクトル、紫外可視吸収スペクトルにより同定を行い、再結晶によって単結晶 X 線構造解析に適した単結晶を作成することができたため、X 線結晶構造解析によってそれらの構造を決定した。

## 4. 研究成果

合成した錯体 **1** および **2** の結晶構造を Figure 1 および 2 に示した。その結果、錯体 **1** では、メタルソースに含まれているアセテートが軸位の一つ配位し、残りの一つのアセテートは中心錯体の周りに位置していた。これらのアセテートイオンは配位子 **L1** が有する水素原子と高度な水素結合的相互作用を形成して安定化していた。これは、配位子

**L1** を用いた金属錯体は外部基質を水素結合によって安定化できることを示唆している。また、錯体 **2** は、コバルト錯体では珍しい、三角錐構造を有していた。この錯体は軸位の一つ空きサイトを持ち、この部分に外部基質を導入できることを期待できる。従って、これらの結果より、新たに合成した **L1** 配位子は、外部基質を水素結合によって安定化できる配位子であることがわかった。

今後は、錯体 **2** を二酸化炭素と反応させることによって生成する化合物を同定するとともに、電子源となる還元剤共存下での二酸化炭素と錯体 **2** との反応によって生じる生成物を追跡し、錯体 **2** の二酸化炭素との反応性を詳細に調べる予定である。

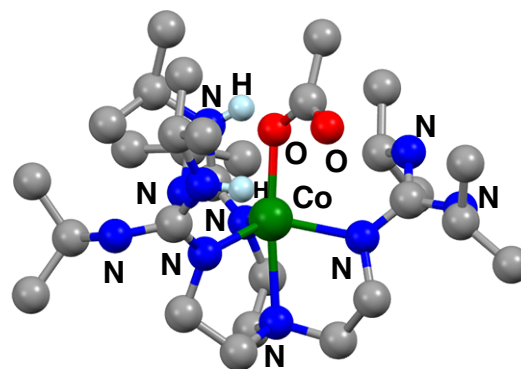


Figure 1. 錯体 **1** の結晶構造

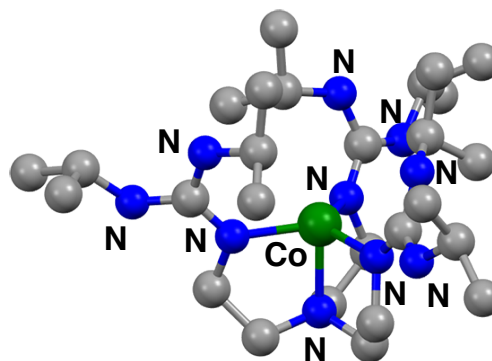


Figure 2. 錯体 **2** の結晶構造

## 5. 本研究に関する発表

特に無し