

最先端・次世代研究開発支援プログラム
事後評価書

研究課題名	多金属反応場での二酸化炭素をC 1 炭素源とする物質エネルギー創成化学
研究機関・部局・職名	弘前大学・大学院理工学研究科・教授
氏名	岡崎 雅明

【研究目的】

資源枯渇問題、中東地域での紛争問題に加えて、大気中でのCO₂濃度の増大による地球温暖化などの地球規模での環境問題に関連して、化石燃料に頼らない社会システムの構築が必要不可欠である。また、最近の原油高騰により世界規模で問題が顕在化し、石油依存体質からの転換が急務である。地球温暖化の原因化学物質であるCO₂を高濃度で大気中から捕集し、新たなエネルギーを消費することなく、高エネルギー、高付加価値化合物へと変換することができれば、地球温暖化問題とエネルギー問題を同時に解決する糸口となりうることから、問題解決に向けてその社会的要請は大きい。本研究では、CO₂の捕捉を多金属骨格上で行い、CO₂を還元し、高エネルギー、高付加価値化合物へと変換する物質エネルギー創成化学を展開する。また、CO₂の還元は電気化学的還元と金属に吸着した水素による水素化還元により達成する。いずれの手法においても、適切に光増感剤と水素発生触媒を組み合わせ、太陽光を利用することで、新たなエネルギーを消費することなく、CO₂を還元することを最終目標とする。具体的には以下の事項に焦点を絞り、研究を進めていく。

1. 高活性多金属反応場の創製

不活性小分子を金属上において捕捉し化学修飾するためには、高活性多金属反応場の構築が必要不可欠である。高度に配位不飽和な多金属骨格の探索から着手する。通常、単核の有機金属錯体では18電子状態が安定になるが、多金属骨格では金属-金属間で不飽和結合性が生じることで、配位座を残したままで配位不飽和種が準安定化し、CO₂の捕捉に向いているといえる。また、酸素との親和性が高い前周期金属を組み込んだ多金属反応場についても、検討する。高度に配位不飽和な場を構築する際には、置換活性な補助配位子を分子内あるいは分子間で導入し、準安定化を試みる。

2. 高活性多金属反応場におけるCO₂の捕捉および還元

高活性多金属反応場とCO₂との反応を行い、CO₂の捕捉および活性化を試みる。不活性分子であるCO₂は単一金属への配位能が微弱であるが、適切な金属を組み合わせた多金属反応場を用いることで、多点でCO₂を効率的に捕捉する手法を確立する。さ

らに、電気化学的還元あるいは水素化還元を組み合わせることで、CO₂の還元を行う。適宜、CO₂雰囲気下でのサイクリックボルタモグラム (CV) を測定することで、CO₂の電気化学的に適した反応場を再評価する。

3. 光増感剤あるいは水素発生触媒を導入した多金属反応場の構築と CO₂の還元

最適化された反応場と光増感剤あるいは水素発生触媒を組み合わせることでシステムを構築すること、新たなエネルギーロスを最小限にした人工光合成システムの構築を最終目標とする。

4. CO₂をC1炭素源とする高エネルギー、高付加価値化合物への変換

従来の単核錯体を用いた CO₂の還元反応では、一酸化炭素、メタノール、ギ酸などが還元化合物として得られている。本研究では多金属反応場の特性を活かして、CO₂をC1炭素源として捉え、炭素-炭素結合の生成を伴った高エネルギー、高付加価値化合物へと変換する。

【総合評価】

	特に優れた成果が得られている
	優れた成果が得られている
○	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】

① 総合所見

総合的に言って、本研究課題の狙いは高く、容易に実現できないことは、理解に難くない。当初計画した材料設計において、合成および構造評価は着実に進展したが、期待した機能が発現していない。

本予算で整備した充実した研究環境を存分に活かして、「二酸化炭素の捕捉と分子変換」に向けて、本事業終了後も最大の努力を払う必要がある。成功することが望ましいが、失敗例をじっくり考えることも必要で、そこから生まれてくるものも数多くある。ただ、配位不飽和なシライミン錯体には、CO₂などの各種小分子に対して高い活性を示すことを明らかにしているので、期待できる。

種々の面で少しハンディのある地域性の中で、適切なマネジメントをして、真摯に熱心に困難な課題に取り組んだ努力は認められる。国民との対話などにも十分に対応した。

② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

研究申請書では「化石燃料に頼らない社会システムの構築」を目指し、研究の目標として「二酸化炭素を糖濃度で大気中より捕集し、新たなエネルギーを消費すること

なく高エネルギー、高付加価値化合物へと変換する」ことを提案している。そのため「多核錯体の電子的・構造的な柔軟性」を最大限に活かし、新たなシステムを構築し、1) 配位不飽和多金属反応場による二酸化炭素の高効率捕捉、2) 多金属反応場での二酸化炭素の還元、3) 光増感剤を導入した多金属反応場の構築と二酸化炭素の電気化学的還元、4) 水素発生光触媒を導入した多金属反応場の構築と二酸化炭素の水素化還元、5) 二酸化炭素をC1源とする物質変換プロセスの開発を主たるターゲットとして研究を展開するとしている。

当初目的に掲げた二酸化炭素の高効率捕捉は様々な工夫を経て試みられたが、未だ「高効率捕捉」ではない。電気化学的還元、水素化還元ともに予備的な評価が試みられたものの、順調に進展していない。二酸化炭素を炭素源とする高付加価値化合物の創製についても、成果は無いに等しい。

目的達成のための戦略である「多金属反応場」の設計については、本研究代表者の有する経験と、本予算による研究環境の整備、研究スタッフの努力によって一定の成果が得られた。当初計画した材料設計において、合成および構造評価は着実に進展したが、期待した機能が発現していない。ただ、未達成課題への対応策は具体的に提示されている。

以下に得られた個別の成果の詳細を記す。

1. 高活性多金属反応場の創製

本事業では、CO₂など不活性かつ未活用資源の活性化を目的として、高活性多金属反応場の創製に取り組んだ。四鉄で準安定化したエチニルカチオンをルイス酸として用いたルイス酸-ルイス塩基複合体、置換活性なアレーン配位子を有する三核ルテニウム錯体、オキシドを架橋配位子としてもつ前周期-後周期金属複合錯体、ケイ素-窒素-チタン三員環錯体の創製に成功した。アレーンなど置換活性な配位子を有する低原子価多核鉄錯体の創製には至らなかった。

2. 高活性多金属反応場におけるCO₂の捕捉および還元

- 四鉄で準安定化したエチニルカチオンをルイス酸として用いたルイス酸-ルイス塩基複合体

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Fe}_4(\text{HCCH})(\text{HCC-L})](\text{PF}_6)_2$ (L = pyrazine) を反応場として用いることで、CO、ニトリル、イソニトリル、三級アミン、エーテルの活性化に成功したが、CO₂のみとは未反応であった。

- 置換活性なアレーン配位子を有する三核ルテニウム錯体

ルテニウム多核錯体のCVをN₂およびCO₂雰囲気下で測定したが有意な差は認められなかった。CO₂との反応を、種々の条件下で行ったが、CO₂の捕捉あるいは還元を示す実験結果は得られなかった。

- オキシドを架橋配位子としてもつ前周期-後周期遷移金属複合錯体

CO₂との反応を検討したところ、金属骨格のフラグメンテーションが観測された。得られた混合物のIRスペクトルでは、架橋COに特徴的な領域に吸収が見られたが、複数の生成物が存在するため、そのキャラクタリゼーションには至っていない。

- 置換活性なアレーン配位子を有する鉄錯体

$[\text{Ar}_2\text{Fe}](\text{PF}_6)$ (Ar = durene) のCVを窒素およびCO₂雰囲気下で測定し、その違いを

評価することで、還元体[ArFe]⁰がCO₂の捕捉還元に適していることが示唆されたが、CO₂の捕捉あるいは還元を示す実験結果は得られず、錯体の分解が観測された。

● ケイ素-窒素-金属三員環錯体（シライミン錯体）

ケイ素と窒素の間に二重結合をもつシライミンがチタンに配位した14電子錯体の合成と構造解析に成功した。単離され構造解析されている先行例としては、18電子ジルコノセン化合物が一例あるのみである。このシライミン錯体とCO₂の反応を検討したところ、室温で反応は進行し、炭素-酸素結合の切断をともない、Ti-O-Si-Nからなる錯体が得られた。

3. 光増感剤あるいは水素発生触媒を導入した多金属反応場の構築とCO₂の還元

光増感剤あるいは水素発生触媒を導入することで、光エネルギーを利用した人工光合成システムの構築を、本事業の最終目標としていたが、この課題には着手できなかった。

4. CO₂をC1炭素源とする高エネルギー、高付加価値化合物への変換

シライミン錯体においては、CO₂の炭素-酸素結合の切断による酸素引き抜き反応の開発に成功したが、発生するCOを更なる高付加価値化合物へと変換する反応には至っていない。また、四鉄に架橋配位したエチニルカチオンをルイス酸として用いることで、アセトニトリルの活性化に成功している。活性化アセトニトリルのCO₂による化学修飾反応を試みたところ、アミドへと変換された。溶媒、基質およびCO₂は十分脱水しているものの、酸素源が水である可能性を否定できず、更なる検討が必要であり、この課題に関しては、所期の目的を達成できなかった。

③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が
(ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が
(創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果に先進性・革新性・優位性は一定程度に限り認められる。

多様な錯体が合成され、構造が解析され、さらに四核鉄錯体を用いて一酸化炭素をアセチレン、あるいは他の有機物へ還元する反応に成功しており、錯体合成化学的には一定の成果を上げた。いくつかの錯体に関してはこの分野の権威ある雑誌に発表されていて、合成化学的に一定の先進性、優位性は認められるが、当初期待した機能の発現は認められない。

・本研究で得られた研究成果で特筆すべきものはない。

研究は当初目的に則って、当初戦略に従い着実に行われたが、残念ながら現時点でブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果はない。また、当初目的の他に特記すべき研究成果は見当たらない。

純粋化学的にはケイ素-窒素-チタン三員環錯体は、イミド(シリレン)錯体の寄与があると考えられるので、興味深い化合物と言えるが、二酸化炭素を還元し

なかった。本研究課題の目的である二酸化炭素を C1 炭素源とする物質エネルギー創成という観点からすると、本研究課題の成果全体を通して、目的に沿った目覚ましい成果はない。

- ・当初の目的の他に得られた成果はないに等しい。

ただ、以下の結果は所期の目的ではなかったが、いずれも平凡な成果であり、あまり興味をひくものではない。唯一、ケイ素-窒素-金属三員環錯体（シライミン錯体）に CO₂ と反応する可能性のある錯体を見出している点は指摘できる。

1) バタフライ型四鉄反応場における炭化水素化合物の変換反応

CO₂ と同様、CO も C1 資源として捉えることができる。酸化還元に応答して動的挙動を示す四鉄反応場において、CO をアセチレンへ、アセチレンをブロモアセチレンを介してイソニトリルへ、イソニトリルをアセチレンへとそれぞれ化学量論反応により変換できる。

2) 四鉄で準安定化したエチニルカチオンをルイス酸として用いた小分子活性化

四鉄に配位したエチニルカチオンをルイス酸として用い、アセトニトリルの脱プロトン化、イソニトリルの N-C 結合活性化、Si-E 結合ヘテロリシス (E = H, Cl)、アルキン三重結合への C-H 結合付加反応を開発した。また、(Me₃Si)₂O を触媒的に Me₃SiF へと変換できた。CO および水との反応では、CO が COOH 基へと変換された。CO₂ とは未反応であった。

3) 置換活性なアレーン配位子を有するルテニウム錯体の合成と性質

置換活性な配位子とヒドリド配位子を同時にもつルテニウム多核錯体と CO₂ との反応で、付加生成物あるいは活性化生成物は得られなかった。この反応追跡の過程において、ニトリル化合物の炭素-窒素三重結合が切断され、μ₃-CR と μ₃-NH へと変換されたクラスターを単離することに成功した。二核錯体とシメン配位子を3つもつ三核錯体を共存させることで、再現性よくニトリル活性化生成物が得られ、単結晶 X 線構造解析により構造決定した。

4) ケイ素-窒素-金属三員環錯体（シライミン錯体）

14 電子シライミン錯体の合成と X 線構造解析に成功した。この錯体では、イミド（シリレン）錯体の寄与が期待でき、チタン、ケイ素および窒素での元素間相乗効果により、各種小分子の捕捉活性化が期待できる。実際、CO および CO₂ などの種々の小分子活性化に成功し、極めて活性の高い反応場であることが示された。CO₂ との反応では、CO の発生を伴い、酸素が反応場へ取り込まれた。

5) オキシドを架橋配位子としてもつチタン-ロジウム複合錯体

Cp*Ti および Rh(cod) がオキシド配位子により集積化した錯体と CO₂ との反応では、フラグメンテーションを伴い分解したため、高い活性は見られたものの反応場の再設計を要する結果となった。

④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

・本研究の成果が、関連する研究分野の進展に大きく寄与するとは思えない。
周期表において第3周期以降に位置する遷移金属や高周期典型元素は、主量子数の大きい原子価軌道をもつことから、それぞれの元素を適切に組み合わせることで、豊富な機能を発現しうる。本事業において創製したチタン、ケイ素および窒素からなる元素相乗系三員環反応場はCO₂活性化など極めて高い反応性を示し、関連する研究分野への波及効果はそれなりにあろう。四鉄上で準安定化されたエチニルカチオンをルイス酸反応場として用いることで、興味深い分子変換反応を達成した。この手法は、高活性有機分子触媒の準安定化、低活性有機分子触媒の高活性化へと応用可能である。

・本研究の方向で、CO₂の還元できるという成果が得られなかった点から、グリーン・イノベーションの貢献は見込まれない。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが (行われた ・ 行われなかった)

・研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性はそれなりにあった。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は、適切であった。

研究実施体制は本予算により整備され、充実した陣容と研究環境が構築された。指摘事項にも真摯に向き合い、解決を計った。地域として考えられる最良のマネジメントが執られた。

・論文発表、会議発表、その他への研究成果の積極的な公表や発信は、適切に行われた。

論文発表、会議発表は着実に進んでおり、研究成果の積極的な公表という観点では適切に行われた。現在の成果を基に特許出願などは困難である。今後さらに応用性の高い反応、高効率な反応が見出された際には、積極的に特許出願することが必要である。

・国民との科学技術対話は適切に実施された。

オープンキャンパスへの協力や学校訪問、専用のホームページを設けて、積極的に行っており、十分に実施している。青森県弘前市の地元 FM 局アップルウェーブに出演し、本事業で得られた成果を広く市民にわかりやすく紹介した。