

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		遷移金属錯体触媒を用いた水中での二酸化炭素の活性化			
研究テーマ (欧文) AZ		Activation of Carbon dioxide by Transition-metal Catalyst in Water			
研究氏 代 表 名 者	カナ字 CC	姓)ヒメダ	名)ユウイチロウ	研究期間 B	2007 ~ 2009 年
	漢字 CB	姫田	雄一郎	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	HIMEDA	YUICHIRO	研究機関名	産業技術総合技術研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		独立行政法人 産業技術総合技術研究所 主任研究員			
<p>概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究では、申請者が開発したpH依存型遷移金属錯体触媒を利用して、水中での二酸化炭素の活性化による有用化合物への変換を目指した。このpH依存型錯体触媒は、触媒配位子上のフェノール性水酸基により、触媒の活性と水溶性が変化する。これにより、この錯体触媒は、反応中高い反応性と溶解性、反応終了後低い反応性と溶解性により、副反応の抑制と簡便な触媒の回収・再利用を実現している。</p> <p>まず、触媒配位子上の水酸基の酸塩基平衡を、紫外可視スペクトル(UV-Vis)を用いて調べた。次に、無置換錯体触媒を基準に、pH による本錯体触媒の触媒活性を比較した。その結果、無置換錯体触媒に対して、本触媒は酸性では20倍、アルカリ性では1000倍以上の高い反応速度を示した。このpHによる触媒活性の変化は、酸塩基平衡による UV-Vis の変化と一致していることから、配位子上の水酸基のプロトンの解離に起因していることがわかった。つまり、酸性条件では水酸基の中程度の電子供与性により20倍活性化されるのに対して、アルカリ性で水酸基からプロトンが脱離して生じるオキシアニオンの強い電子供与性効果によって、1000倍以上触媒が活性化することを明らかにした。実際、二酸化炭素の水素化反応における触媒活性は、触媒配位子上の置換基の電子的効果であるハメットの置換基定数(σ)に、極めてよく相関していた。本結果は、錯体触媒を用いた二酸化炭素の活性化に有用な指針になると考えている。</p> <p>続いて、この錯体触媒を用いて、二酸化炭素の活性化によって生じるギ酸の有効利用を検討した。その結果、ギ酸は酸性条件で効率良く分解し、二酸化炭素と水素を生成することがわかった。このギ酸の分解反応は、均一系錯体触媒の中で最も高活性であった。本発見により、二酸化炭素の固定化・水素の貯蔵・放出をpHにより制御することができる。現在、より効率的な二酸化炭素の固定・水素貯蔵の反応プロセスについて、検討中である。</p>					
キーワード FA	二酸化炭素	錯体触媒	水	ギ酸	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	pH-Dependent Catalytic Activity and Chemoselectivity in Transfer Hydrogenation Catalyzed by Iridium Complex with 4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridine							
	著者名 ^{GA}	Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, S. Miyazawa, H. Sugihara, T. Hirose, K. Kasuga	雑誌名 ^{GC}	Chemistry-A European Journal					
	ページ ^{GF}	11076~11081	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	14巻35号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Catalytic (transfer) deuterogenation in D ₂ O as deuterium source with H ₂ and HCO ₂ H as electron sources							
	著者名 ^{GA}	Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, S. Miyazawa, T. Hirose, K. Kasuga	雑誌名 ^{GC}	Dalton Transitions					
	ページ ^{GF}	6286~6288	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	32号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine							
	著者名 ^{GA}	Y. Himeda	雑誌名 ^{GC}	Green Chemistry					
	ページ ^{GF}	2018~2022	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	11巻12号
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

pH-dependent iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine (DHBP) shows substantial changes in the catalytic activity and water solubility. This is attributed to an acid-base equilibrium of the phenolic hydroxyl group of DHBP. The acid-base equilibrium of the catalyst was examined using absorption spectra as a function of pH. The degree of pH dependence of the catalytic activation of the catalyst was examined by comparing benchmark catalyst. Under basic conditions, high turnover frequency values of the DHBP complex, which can be more than 1000 times the value of the unsubstituted analog, are obtained. Furthermore, the curve of the TOF ratio as a function of pH overlapped appreciably with the curve of the absorbance change. This result strongly suggests that the increase in activity can be attributed to the increase in the electron-donating effect due to the deprotonation of the hydroxyl group.