ガス相での複核錯体触媒を用いた CO_2 水素化による低温メタノール合成

（産総研）○姫田雄一郎
CO_2 hydrogenation to methanol catalyzed by multinuclear complexes in gas-solid phase reaction (AIST) Yuichiro Himeda

Methanol is in high demand as a fuel and bulk chemical. We report a novel approach for CO_2 hydrogenation to methanol in the gas-solid phase using multinuclear iridium complexes under mild conditions. The homogeneous CO_2 hydrogenation by piconlinamide based catalysts in water provided only a negligible amount of methanol. On the other hand, the reaction by dinuclear catalyst under gas-solid phase conditions led to the effective production of methanol without contamination with CO and CH_4. The catalytic activities of the dinuclear catalyst were dependent on the relative configuration of each active species. A final turnover number of 113 was obtained by reusing the catalyst at 60 °C and 4 MPa of H_2/CO_2 (3:1).
Keywords : Methanol; CO_2 hydrogenation; Dinuclear complex; Gas-solid phase reaction

カーボンニュートラル社会に向けて、二酸化炭素有効利用の技術開発が求められている。基礎化学品や燃料として年間約 1 億トン製造されているメタノールを CO_2 から合成する技術開発が進められている。しかし、従来の銅系触媒では 200 度以上の反応温度が必要であり、低い平衡転化率が問題であった。このため、カーボンリサイクル技術ロードマップ（経産省 2021 年 7 月改訂）では、メタノール合成において、反応低温化のための触媒開発が技術課題として挙げられている。

近年、錯体触媒を用いた CO_2 水素化によるメタノール合成の開発が活発に行われている。[1]これまでは、ギ酸アミドやエステル等を経由する間接合成法であった。最近、直接合成法が報告されるようになったが、添加物存在下有機溶媒中の反応であり、生成物の分離や触媒再利用が困難であった。

演者は、以前より CO_2 水素化触媒の開発を行っている。[2]これまで、硫酸存在下、ギ酸を経由したメタノール合成を報告している。[3]しかし、CO_2 からギ酸への平衡制約により、メタノールの生成が限られていた。今回、複核錯体触媒を用いた気固反応で CO_2 水素化反応による低温低圧条件下でのメタノールの合成を報告する。[4]

CO_2 水素化によるメタノール合成に向けてピコリンアミド配位子を持つ単核触媒(**1**)および複核触媒(**2**)を設計・合成した(図１)。単核触媒(**1**)を、水中で均一系 CO_2 水素化反応を行ったところ、ギ酸のみが生成した（図２a)。一方、複核触媒(**2**)では、(**1**)と同様にギ酸が主に生成したが、わずかにメタノールも生成した（図２b)。そこで、溶媒を用いないガス中での反応を試みた。触媒(**1**)では、生成物がほとんど検出され

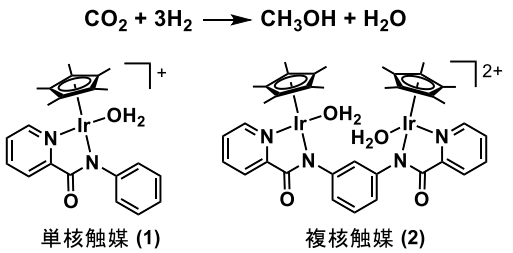

図 1. CO_2 水素化触媒

© The Chemical Society of Japan

なかった（図２c）。一方、複核触媒(**2**)では、メタノールが選択的に生成し、CH_4やCOは検出されなかった（図２d）。さらに、メタノールは主に気相中に存在するために、容易に分離回収できるとともに、触媒の再利用可能であった。60 °C, 4 MPa (H_2/CO_2=3:1)の５サイクルで触媒回転数 113 回が得られた。さらに、0.5 MPaや 30 °C の温和な条件でもメタノールが生成した。

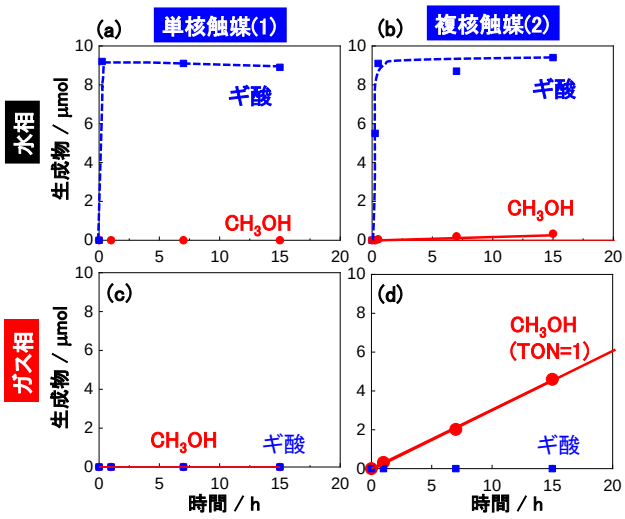

図２． CO_2 水素化による生成物：反応条件 4 MPa (H_2/CO_2=3/1), 60 ºC, **1**(9 μmol), **2**(4.5 μmol)

推定反応機構を図３に示す。まず、固体状態の錯体触媒と水素ガスが反応してヒドリド触媒(A)、ついで CO_2 との反応によりホルマト触媒(B)が生成する。ホルマト種は分子内ヒドリド移動により還元され、最終的にメタノールが生成したと考えている。

本技術では、錯体触媒の気固反応、複核触媒の組み合わせにより、温和な反応条件で CO_2 から選択的にメタノールを生成した。CO_2 水素化触媒の新たな展開が期待できる。

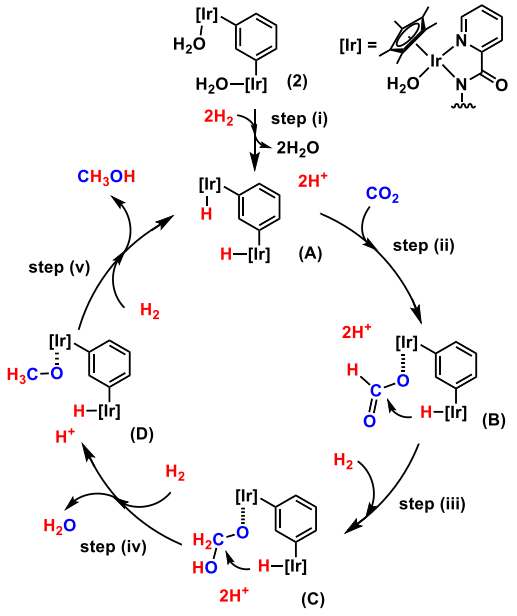

図３． 推定反応機構

参考文献

1. Onishi, N.; Himeda, Y., *Chem Catalysis* **2022**, j.checat.2021.11.010.
2. Onishi, N.; Laurenczy, G.; Beller, M.; Himeda, Y., *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 317-332.
3. Sordakis, K.; Tsurusaki, A.; Iguchi, M.; Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurenczy, G., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15605-15608.
4. Kanega, R.; Onishi, N.; Tanaka, S.; Kishimoto, H.; Himeda, Y., *J. Am. Chem. Soc*. **2021**, *143*, 1570-1576.

© The Chemical Society of Japan