

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/136433

発行日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(43) 国際公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C25B 1/00 (2006.01)	C25B 1/00 Z	4G146
C25B 11/08 (2006.01)	C25B 11/08 A	4G169
C25B 11/06 (2006.01)	C25B 11/06 A	4K011
C25B 3/04 (2006.01)	C25B 3/04	4K021
C25B 9/00 (2006.01)	C25B 9/00 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全43頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2017-502030 (P2017-502030)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2016/053558  
 (22) 国際出願日 平成28年2月5日(2016.2.5)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-37839 (P2015-37839)  
 (32) 優先日 平成27年2月27日(2015.2.27)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-160768 (P2015-160768)  
 (32) 優先日 平成27年8月18日(2015.8.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 503360115  
 国立研究開発法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
 (74) 代理人 110000084  
 特許業務法人アルガ特許事務所  
 (72) 発明者 石谷 治  
 東京都目黒区大岡山2-1-2-1 東京工  
 業大学大学院理工学研究科内  
 Fターム(参考) 4G146 JA01 JB04 JC01 JC28 JC34  
 4G169 AA06 BA27A BA27B CB02 CB74  
 CC40 DA02  
 4K011 AA30 AA69 DA11  
 4K021 AB25 AC09 BA01 BB03 BC01  
 CA08 CA09 DB05 DB18 DC15

最終頁に続く

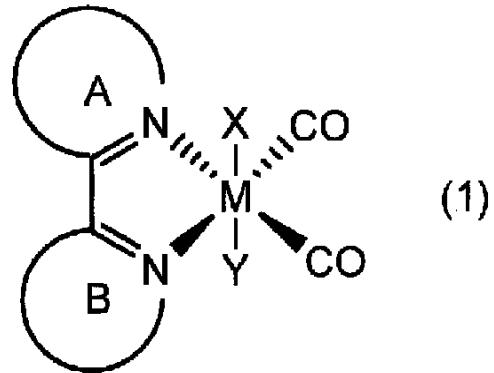
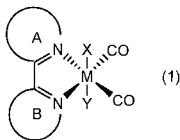
(54) 【発明の名称】 二酸化炭素の電気化学的還元

(57) 【要約】

電気エネルギーを利用してCO<sub>2</sub>から一酸化炭素又はギ酸に選択的に還元する方法、それに用いる触媒、及び電気化学的還元システムの提供。

次の工程(a)及び(b)を有することを特徴とする二酸化炭素から一酸化炭素又はギ酸の電気化学的還元による製造方法。

(a) 二酸化炭素と、一般式(1)



(式中、Mは、レニウム、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、

Xは、OR<sup>1</sup>、SR<sup>1</sup>、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>又はPX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>を示し、

Yは、CO、OR<sup>1</sup>、SR<sup>1</sup>、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>又はPX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>を示し、

A環及びB環は、同一又は異なって、置換基を有して

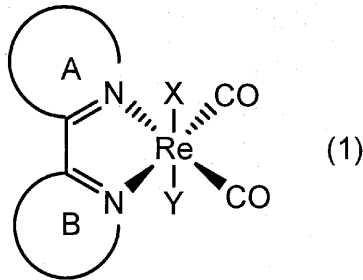
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次の工程 (a) 及び (b) を有することを特徴とする二酸化炭素から一酸化炭素の電気化学的還元による製造方法。

(a) 二酸化炭素と、一般式 (1)

## 【化 1】



10

(式中、Xは、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

Yは、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

A環及びB環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

20

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

で表される金属錯体とを反応させる工程、

(b) 二酸化炭素と一般式 (1) で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

## 【請求項 2】

前記工程 (a) 及び (b) が作用極及び対極を有する電気化学的セル内で行われる方法であり、工程 (a 1) 及び (b 1) を含むものである請求項 1 記載の製造方法。

30

(a 1) 二酸化炭素を電気化学的セル内の前記金属錯体を含む溶液中に導入する工程、

(b 1) 電気化学的セルの作用極及び対極に負の電圧及び正の電圧をそれぞれ印加する工程。

## 【請求項 3】

二酸化炭素の導入が、前記金属錯体を含む溶液中に二酸化炭素含有ガスを導入する請求項 2 記載の製造方法。

## 【請求項 4】

反応に用いる二酸化炭素が、二酸化炭素を 0.03～100% 含有するガスである請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の製造方法。

## 【請求項 5】

40

A環及びB環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい 2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の製造方法。

## 【請求項 6】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基 (これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる 1～3 個の置換基を有していてもよい) である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の製造方法。

## 【請求項 7】

50

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の製造方法により得られた一酸化炭素を還元剤として使用することを特徴とする二酸化炭素から一酸化炭素の製造方法。

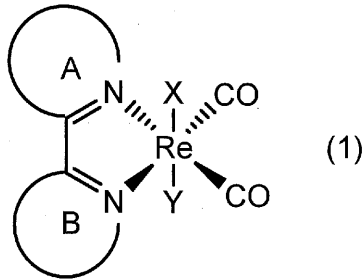
【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の製造方法により得られた一酸化炭素を原料とする炭化水素系化合物の製造方法。

【請求項 9】

一般式 ( 1 )

【化 2】



10

(式中、X は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$  又は  $PX^1X^2X^3$  を示し、

Y は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$  又は  $PX^1X^2X^3$  を示し、

A 環及び B 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

20

$R^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  の 1 ~ 3 個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  の 1 ~ 3 個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

で表される二酸化炭素から一酸化炭素への電気化学的還元用触媒。

【請求項 10】

A 環及び B 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい 2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環である請求項 9 記載の触媒。

30

【請求項 11】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基 (これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよい) である請求項 9 又は 10 記載の触媒。

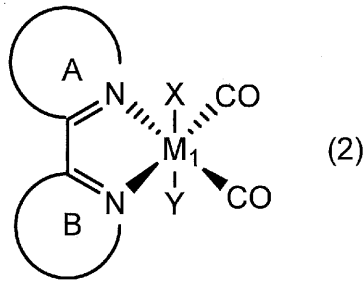
【請求項 12】

次の工程 (a) 及び (b) を有することを特徴とする二酸化炭素からギ酸の電気化学的還元による製造方法。

40

(a) 二酸化炭素と、一般式 (2)

## 【化 3】



10

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、  
 $X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

20

で表される金属錯体とを反応させる工程、

(b) 二酸化炭素と一般式(2)で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

## 【請求項13】

前記工程(a)及び(b)が作用極及び対極を有する電気化学的セル内で行われる方法であり、工程(a1)及び(b1)を含むものである請求項12記載の製造方法。

(a1) 二酸化炭素を電気化学的セル内の前記金属錯体を含む溶液中に導入する工程、

(b1) 電気化学的セルの作用極及び対極に負の電圧及び正の電圧をそれぞれ印加する工程。

## 【請求項14】

30

二酸化炭素の導入が、前記金属錯体を含有する溶液中に二酸化炭素含有ガスを導入する請求項13記載の製造方法。

## 【請求項15】

反応に用いる二酸化炭素が、二酸化炭素を0.03～100%含有するガスである請求項12～14のいずれか1項記載の製造方法。

## 【請求項16】

$A$ 環及び $B$ 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2,2'-ピピリジン構造を有する複素環である請求項12～15のいずれか1項記載の製造方法。

## 【請求項17】

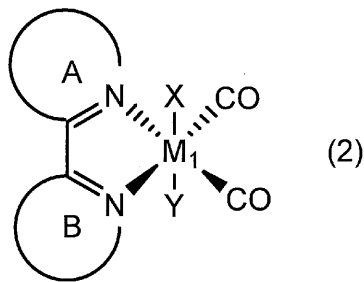
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい)である請求項12～16のいずれか1項記載の製造方法。

40

## 【請求項18】

一般式(2)

## 【化 4】



10

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、  
 $X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

20

で表される二酸化炭素からギ酸への電気化学的還元用触媒。

## 【請求項 19】

$A$ 環及び $B$ 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環である請求項18記載の触媒。

## 【請求項 20】

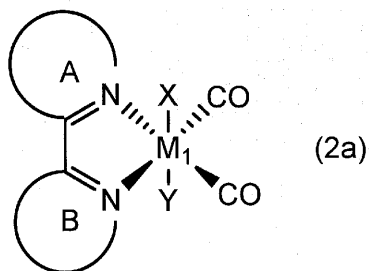
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい）である請求項18又は19記載の触媒。

30

## 【請求項 21】

一般式(2a)

## 【化 5】



40

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、  
 $X$ は、 $O(CH_2)_nNR^5R^6$ 、 $NR^5R^6$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $Y$ は、 $CO$ 、 $C(CH_2)_nNR^5R^6$ 、 $NR^5R^6$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素

50

基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示し、

$R^5$ 及び $R^6$ は、同一又は異なって、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は水素原子を示し、

$n$ は2～8の数を示す。) )

で表される金属錯体。

【請求項22】

A環及びB環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2,2'-ピピリジン構造を有する複素環である請求項21記載の金属錯体。

【請求項23】

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリアルカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい)である請求項21又は22記載の金属錯体。

【請求項24】

電気化学的還元により二酸化炭素から一酸化炭素を製造するシステムであって、

金属錯体を含む溶液、作用極、及び対極を具備した電気化学セル部と、

前記電気化学セル部内の前記金属錯体を含む溶液に、二酸化炭素を注入する注入部と、

前記電気化学セル部内の前記作用極及び対極の間に、正または負の電圧を印加可能とする電圧源と、

前記金属錯体を含む溶液内で生成した一酸化炭素を排出する排出部と、

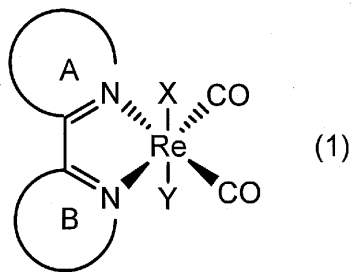
を有し、

前記金属錯体を含む溶液と二酸化炭素によって生成される前記金属錯体反応物に、正または負の電圧を印加することによって、一酸化炭素を生成せしめる一酸化炭素製造システム。

【請求項25】

前記金属錯体が一般式(1)

【化6】



(式中、 $X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

A環及びB環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。) )

で表される金属錯体である請求項24記載の一酸化炭素製造システム。

## 【請求項 26】

前記二酸化炭素を送出する送出部において、前記二酸化炭素は濃縮することなく送出される請求項 24 又は 25 記載の一酸化炭素製造システム。

## 【請求項 27】

前記金属錯体を含む溶液から、排出される一酸化炭素の濃度を検出する一酸化炭素検出部をさらに含む請求項 24 ~ 26 のいずれか 1 項記載の一酸化炭素製造システム。

## 【請求項 28】

前記一酸化炭素検出部が、ガスクロマトグラフィーである請求項 27 記載の一酸化炭素製造システム。

## 【請求項 29】

A 環及び B 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい 2, 2'-ピリジン構造を有する複素環である請求項 24 ~ 28 のいずれか 1 項記載の一酸化炭素製造システム。

10

## 【請求項 30】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよい）である請求項 24 ~ 29 のいずれか 1 項記載の一酸化炭素製造システム。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、二酸化炭素から一酸化炭素又はギ酸への電気化学還元方法及びそれに用いる触媒に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、人類は地球温暖化や炭素資源の枯渇といった深刻な問題を抱えている。この解決手段として、光エネルギーを化学エネルギーへと変換する触媒が注目されている。もし、無尽蔵な太陽光エネルギーを活用し、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) を有用な化合物へと変換することができれば、これらの問題を一挙に解決できると期待されている。しかし、 $CO_2$  は炭素化合物の最終酸化状態であるため、物理的にも化学的にも非常に安定であり、反応性は極めて低い。

30

## 【0003】

近年、この  $CO_2$  を還元して有用な化合物へと変換する技術が、いくつか報告されている。例えば、特許文献 1 には、 $CO_2$  と水素とを触媒の存在下に反応させてギ酸を得る方法が、特許文献 2 には、 $CO_2$  に、半導体電極に光照射することにより生じた励起電子を触媒に移動させて還元してギ酸を得る方法が記載されている。また、特許文献 3 及び非特許文献 1 には、レニウム錯体に  $CO_2$  を接触させ、これに光を照射することにより  $CO_2$  を一酸化炭素に還元する方法が報告されている。また、 $CO_2$  を金属錯体触媒の存在下電気化学的に還元する試みもなされている（特許文献 4）。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 217632 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 82144 号公報

【特許文献 3】特開 2013 - 180943 号公報

【特許文献 4】特開 2013 - 193056 号公報

## 【非特許文献】

## 【0005】

50

【非特許文献 1】J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16825-16828

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 及び 2 の方法は、還元のために水素や半導体と光照射を必要とし、また、特許文献 1 では還元のために水素が必要であり、エネルギー的に有利とはいえない。さらに、特許文献 3 や非特許文献 1 では、還元用触媒に加えて、光触媒反応のためにルテニウム錯体のようなもう一種の触媒を必要とする。また、特許文献 4 では、 $\text{CO}_2$  を電気化学的処理した結果何が生成したかは不明である。

【0007】

一方、 $\text{CO}_2$  を還元して選択的に一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) やギ酸を得ることができれば、このうち、得られた一酸化炭素は、極めて多種の炭化水素原料となる。炭化水素は、石油と同様の化学エネルギー原料である。また、ギ酸は触媒と反応させることで容易に水素を発生させることが可能なため、水素を貯蔵する液体燃料として期待されている。

従って、本発明の課題は、電気エネルギーを利用して、 $\text{CO}_2$  から一酸化炭素又はギ酸に選択的に還元する方法、それに用いる触媒、及び電気化学的還元システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

そこで本発明者は、 $\text{CO}_2$  から一酸化炭素又はギ酸への還元を電気化学的に行うべく種々検討してきたところ、 $\text{CO}_2$  と一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される金属錯体を反応させ、その反応物に電圧を印加すれば、 $\text{CO}_2$  を選択的、かつ容易に一酸化炭素又はギ酸に還元できること、さらに導入する  $\text{CO}_2$  濃度が低濃度でもこの還元反応が進行することを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔30〕を提供するものである。

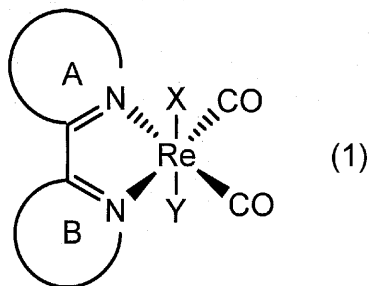
【0010】

〔1〕次の工程 (a) 及び (b) を有することを特徴とする二酸化炭素から一酸化炭素の電気化学的還元による製造方法。

(a) 二酸化炭素と、一般式 (1)

【0011】

【化 1】



【0012】

(式中、X は、 $\text{OR}^1$ 、 $\text{SR}^1$ 、 $\text{NR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  又は  $\text{PX}^1\text{X}^2\text{X}^3$  を示し、

Y は、 $\text{CO}$ 、 $\text{OR}^1$ 、 $\text{SR}^1$ 、 $\text{NR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  又は  $\text{PX}^1\text{X}^2\text{X}^3$  を示し、

A 環及び B 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$\text{R}^1$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  の 1 ~ 3 個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  の 1 ~ 3 個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素

10

20

30

40

50



基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

で表される金属錯体とを反応させる工程、

(b) 二酸化炭素と一般式(1)で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

[2] 前記工程(a)及び(b)が作用極及び対極を有する電気化学的セル内で行われる方法であり、工程(a1)及び(b1)を含むものである[1]記載の製造方法。

(a1) 二酸化炭素を電気化学的セル内の前記金属錯体を含む溶液中に導入する工程、

(b1) 電気化学的セルの作用極及び対極に負の電圧及び正の電圧をそれぞれ印加する工程。

[3] 二酸化炭素の導入が、前記金属錯体を含有する溶液中に二酸化炭素含有ガスを導入する[2]記載の製造方法。

[4] 反応に用いる二酸化炭素が、二酸化炭素を0.03~100%含有するガスである[1]~[3]のいずれかに記載の製造方法。

[5] A環及びB環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2,2'-ピピリジン構造を有する複素環である[1]~[4]のいずれかに記載の製造方法。

[6] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1~3個の置換基を有していてもよい)である[1]~[5]のいずれかに記載の製造方法。

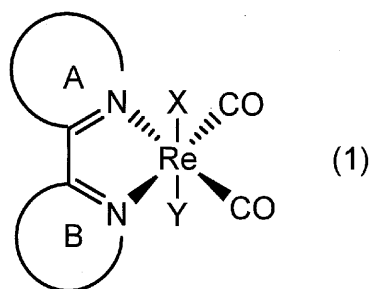
[7] [1]~[6]のいずれかに記載の製造方法により得られた一酸化炭素を還元剤として使用することを特徴とする二酸化炭素から一酸化炭素の製造方法。

[8] [1]~[6]のいずれかに記載の方法により得られた一酸化炭素を原料とする炭化水素系化合物の製造方法。

[9] 一般式(1)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、Xは、OR<sup>1</sup>、SR<sup>1</sup>、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>又はPX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>を示し、

Yは、CO、OR<sup>1</sup>、SR<sup>1</sup>、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>又はPX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>を示し、

A環及びB環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の1~3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>の1~3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

で表される二酸化炭素から一酸化炭素への電気化学的還元用触媒。

[10] A環及びB環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2,2'

10

20

30

40

50

- ピピリジン構造を有する複素環である〔 9 〕記載の触媒。

〔 1 1 〕  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよい）である〔 9 〕又は〔 1 0 〕記載の触媒。

【 0 0 1 5 】

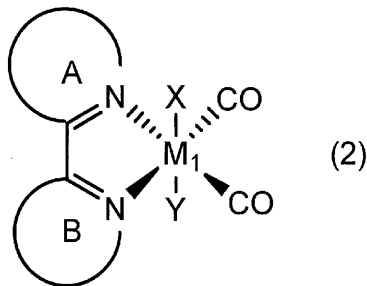
〔 1 2 〕 次の工程（ a ）及び（ b ）を有することを特徴とする二酸化炭素からギ酸の電気化学的還元による製造方法。

10

（ a ）二酸化炭素と、一般式（ 2 ）

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】



20

【 0 0 1 7 】

（式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、

$X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の 1 ~ 3 個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

30

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の 1 ~ 3 個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。）

で表される金属錯体とを反応させる工程、

（ b ）二酸化炭素と一般式（ 2 ）で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

〔 1 3 〕 前記工程（ a ）及び（ b ）が作用極及び対極を有する電気化学的セル内で行われる方法であり、工程（ a 1 ）及び（ b 1 ）を含むものである〔 1 2 〕記載の製造方法。

（ a 1 ）二酸化炭素を電気化学的セル内の前記金属錯体を含む溶液中に導入する工程、

（ b 1 ）電気化学的セルの作用極及び対極に負の電圧及び正の電圧をそれぞれ印加する工程。

40

〔 1 4 〕 二酸化炭素の導入が、前記金属錯体を含有する溶液中に二酸化炭素含有ガスを導入する〔 1 3 〕記載の製造方法。

〔 1 5 〕 反応に用いる二酸化炭素が、二酸化炭素を 0 . 0 3 ~ 1 0 0 % 含有するガスである〔 1 2 〕 ~ 〔 1 5 〕のいずれかに記載の製造方法。

〔 1 6 〕  $A$ 環及び $B$ 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい 2 , 2 ' - ピピリジン構造を有する複素環である〔 1 2 〕 ~ 〔 1 5 〕のいずれかに記載の製造方法。

〔 1 7 〕  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳

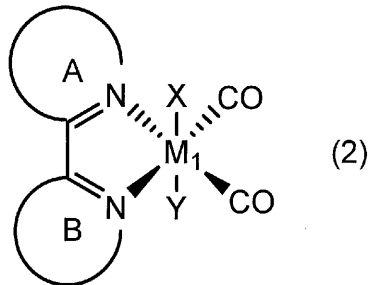
50

香族炭化水素基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい）である〔12〕～〔16〕のいずれかに記載の製造方法。

〔18〕一般式(2)

【0018】

【化4】



10

【0019】

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、

$X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

20

$A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

で表される二酸化炭素からギ酸への電気化学的還元用触媒。

〔19〕 $A$ 環及び $B$ 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環である〔18〕記載の触媒。

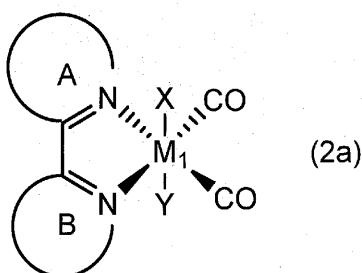
30

〔20〕 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい）である〔18〕又は〔19〕記載の触媒。

〔21〕一般式(2a)

【0020】

【化5】



40

【0021】

50

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、

$X$ は、 $O(CH_2)_nNR^5R^6$ 、 $NR^5R^6$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$Y$ は、 $CO$ 、 $C(CH_2)_nNR^5R^6$ 、 $NR^5R^6$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示し、

$R^5$ 及び $R^6$ は、同一又は異なって、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は水素原子を示し、

$n$ は2～8の数を示す。)

で表される金属錯体。

〔22〕 $A$ 環及び $B$ 環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環である〔21〕記載の金属錯体。

〔23〕 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい)である〔21〕又は〔22〕記載の金属錯体。

〔24〕電気化学的還元により二酸化炭素から一酸化炭素を製造するシステムであって、金属錯体を含む溶液、作用極、及び対極を具備した電気化学セル部と、

前記電気化学セル部内の前記金属錯体を含む溶液に、二酸化炭素を注入する注入部と、前記電気化学セル部内の前記作用極及び対極の間に、正または負の電圧を印加可能とする電圧源と、

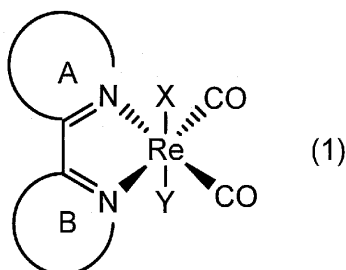
前記金属錯体を含む溶液内で生成した一酸化炭素を排出する排出部と、を有し、

前記金属錯体を含む溶液と二酸化炭素によって生成される前記金属錯体反応物に、正または負の電圧を印加することによって、一酸化炭素を生成せしめる一酸化炭素製造システム。

〔25〕前記金属錯体が一般式(1)

【0022】

【化6】



【0023】

(式中、 $X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

10

20

30

40

50

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。）

で表される金属錯体である〔24〕記載の一酸化炭素製造システム。

〔26〕前記二酸化炭素を送出する送出部において、前記二酸化炭素は濃縮することなく送出される〔24〕又は〔25〕記載の一酸化炭素製造システム。

〔27〕前記金属錯体を含む溶液から、排出される一酸化炭素の濃度を検出する一酸化炭素検出部をさらに含む〔24〕～〔26〕のいずれかに記載の一酸化炭素製造システム。

〔28〕前記一酸化炭素検出部が、ガスクロマトグラフィーである〔27〕記載の一酸化炭素製造システム。

〔29〕A環及びB環を含む窒素原子含有複素環が、置換基を有していてもよい2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環である〔24〕～〔28〕のいずれかに記載の一酸化炭素製造システム。

〔30〕 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい）である〔24〕～〔29〕のいずれかに記載の一酸化炭素製造システム。

【発明の効果】

【0024】

本発明の触媒と電気化学的処理を用いれば、低濃度の $CO_2$ であっても簡便な手段で $CO_2$ から一酸化炭素( $CO$ )又はギ酸が効率良く製造できる。従って、例えば、火力発電所、製鉄所等の石油を含む有機物の燃焼廃ガスを生じる施設の $CO_2$ 含有廃ガスから種々の化学原料となり得る一酸化炭素又はギ酸を効率良く製造できる。従って、石油、石炭、天然ガス等の化石燃料の燃焼廃ガスから、炭化水素や水素などの有用でエネルギーを蓄積した化学物質の原料となる一酸化炭素又はギ酸を製造することができ、エネルギー再利用及び $CO_2$ 削減の両方に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の一酸化炭素製造システムの概念図である。

【図2】本発明の一酸化炭素製造システムの反応側セル室の一例の概念図である。図中の符号は、図1と同じ。

【図3】TEOA添加後から4時間経過した溶液に、 $CO_2$ を30分間通気したときのIRスペクトル変化（溶媒：DMF-TEOA(5:1v/v)）を示す。通気前：グレー線，通気後：黒線

【図4】 $CO_2$ 通気後(0分～120分)の溶液にArを通気したときのIRスペクトル変化（溶媒：DMF-TEOA(5:1v/v)）を示す。

【図5】 $Re-CO_2-TEOA$ を含むDMF-TEOA混合溶液(5:1v/v)のESI-MSスペクトル（溶媒：MeCN）を示す。

【図6】空気を通気した後のIRスペクトル（黒実線）とカーブフィッティング曲線を示す。（向かって右の点線で示されたピークから、DMFが配位した錯体， $-O-CO-CH_2CH_2NR_2$  ( $R=CH_2CH_2OH$ )が配位した錯体，TEOAが配位した錯体。グレー実線はこれら3つのピークを足しあわせたもの）。4, 4'位の置換基：(a)水素，(b)メチル基，(c)メトキシ基，(d)プロモ基

【図7】 $Re-CO_2-TEOA$ を触媒とした電気化学的 $CO_2$ 還元実験における $CO$ 生成量と電流の変化を示す。

【図8】TEOAを追加したときの $CO$ 生成量と電流の変化を示す。

【図9】印加電圧設定のために実施したRe錯体のサイクリックボルタメトリー(CV)測定結果を示す。図中のbaselineは錯体無しで $CO_2$ 雰囲気下の測定結果、und

10

20

30

40

50

er Arは錯体無しと有りてAr雰囲気下の測定結果、under CO<sub>2</sub>は錯体無しと有りてCO<sub>2</sub>雰囲気下の測定結果を示す。

【図10】印加電圧設定のために実施したMn錯体のサイクリックボルタメトリー(CV)測定結果を示す。点線はAr雰囲気下。実線はCO<sub>2</sub>雰囲気下。

【図11】Mn-CO<sub>2</sub>-TEOAを触媒とした電気化学的CO<sub>2</sub>還元実験における電流値の変化を示す。

【図12】Mn-CO<sub>2</sub>-TEOAを触媒とした電気化学的CO<sub>2</sub>還元実験におけるCO生成量を示す。

【図13】様々なマンガントリエタノールアミン付加錯体の、CO<sub>2</sub>が10%におけるIRスペクトルを示す。

【図14】Mn錯体のDMF-DEOA中、様々な濃度のCO<sub>2</sub>雰囲気下におけるIRスペクトル変化を示す。

【図15】印加電圧設定のために実施した、Mn錯体のDMF-DEOA中CO<sub>2</sub>雰囲気下におけるサイクリックボルタメトリー(CV)測定結果を示す。

【図16】Mn-CO<sub>2</sub>-DEOAを触媒とした電気化学的CO<sub>2</sub>還元実験におけるギ酸生成量と電流値の変化を示す。

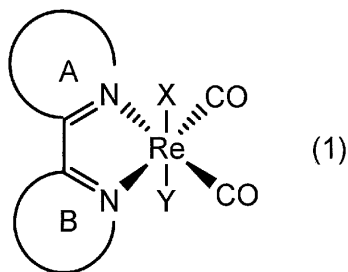
【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明のCO<sub>2</sub>からCOの電気化学的還元を用いられる触媒は、一般式(1)

【0027】

【化7】



【0028】

(式中、Xは、OR<sup>1</sup>、SR<sup>1</sup>、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>又はPX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>を示し、

Yは、CO、OR<sup>1</sup>、SR<sup>1</sup>、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>又はPX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>を示し、

A環及びB環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の1~3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>の1~3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。)

で表される金属錯体である。

【0029】

一方、本発明のCO<sub>2</sub>からギ酸の電気化学的還元を用いられる触媒は、一般式(2)

【0030】

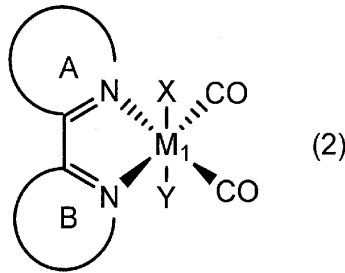
10

20

30

40

## 【化 8】



10

## 【 0 0 3 1】

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、

$X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$Y$ は、 $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、

$A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。) 20

で表される金属錯体である。

## 【 0 0 3 2】

一般式(2)中、 $M_1$ としてはマンガン又はルテニウムがより好ましく、マンガンがさらに好ましい。

## 【 0 0 3 3】

一般式(1)及び(2)中、 $X$ は、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、 $Y$ は $CO$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $NR^2R^3R^4$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示す。 $X$ と $Y$ は同一でも異なってもよい。ここで、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示す。 30

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。

## 【 0 0 3 4】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基としては、同一又は異なって、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリアルカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい)が好ましい。 40

## 【 0 0 3 5】

前記アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基等が挙げられる。

前記アルケニル基としては、炭素数2～20の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基が挙げられ、炭素数2～12の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6の直鎖又 50

は分岐鎖のアルケニル基がより好ましい。具体的には、ビニル基、2 - プロペニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基等が挙げられる。

前記シクロアルキル基としては、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル基が挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記シクロアルケニル基としては、 $C_3 - C_8$ シクロアルケニル基が挙げられ、具体的には、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

前記芳香族炭化水素基としては、 $C_6 - C_{14}$ 芳香族炭化水素基が挙げられ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基等が挙げられる。

【0036】

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基としては、同一又は異なって、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基又は芳香族炭化水素オキシ基（これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい）が挙げられる。

10

【0037】

前記アルコキシ基としては、炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基が挙げられ、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基がより好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*s* 20 *sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

20

前記アルケニルオキシ基としては、炭素数2～20の直鎖又は分岐鎖のアルケニルオキシ基が挙げられ、炭素数2～12の直鎖又は分岐鎖のアルケニルオキシ基が好ましく、炭素数2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニルオキシ基がより好ましい。具体的には、ビニルオキシ基、2 - プロペニルオキシ基、1 - プロペニルオキシ基、1 - ブテニルオキシ基等が挙げられる。

前記シクロアルキルオキシ基としては、 $C_3 - C_8$ シクロアルキルオキシ基が挙げられ、具体的には、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記シクロアルケニルオキシ基としては、 $C_3 - C_8$ シクロアルケニルオキシ基が挙げられ、具体的には、シクロブテニルオキシ基、シクロペンテニルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

30

前記アリールオキシ基としては、 $C_6 - C_{14}$ アリールオキシ基が挙げられ、具体的には、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェナントレニルオキシ基等が挙げられる。

【0038】

これらの炭化水素基又は炭化水素オキシ基に置換し得る基としては、アミノ基、 $C_{1-6}$ アルキルアミノ基、ジ( $C_{1-6}$ アルキル)アミノ基、ジ(ヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキル)アミノ基、ヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基、ヒドロキシ基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、 $C_{1-14}$ アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、 $C_{1-6}$ アルカノイル基及び $C_{6-14}$ アリールカルボニル基から選ばれる1～3個がより好ましい。さらには、アミノ基、 $C_{1-6}$ アルキルアミノ基、ジ( $C_{1-6}$ アルキル)アミノ基、ヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基、ジ(ヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキル)アミノ基、ヒドロキシ基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、 $C_{1-14}$ アリールオキシ基及びハロゲン原子から選ばれる1～3個がより好ましい。

40

【0039】

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の1～3個は、前記の炭化水素基であり、残余は水素原子である。また、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、前記の炭化水素基又は炭化水素オキシ基であり、残余は、水素原子又はヒドロキシ基である。

【0040】

より好ましい $X$ は、 $OR^1$ 又は $NR^1R^2R^3$ である。

さらに好ましい $X$ は、 $-OC_{2-8}$ アルキル $NHC_{2-8}$ アルキル $OH$ 、 $-OC_{2-8}$ アルキル

50



$N(C_{2-8}\text{アルキルOH})_2$ 、 $-NH(C_{2-8}\text{アルキルOH})$ 、又は $-N(C_{2-8}\text{アルキルOH})_2$ である。さらに好ましいXは、 $-OC_{2-6}\text{アルキル}NH C_{2-6}\text{アルキルOH}$ 、 $-OC_{2-6}\text{アルキル}N(C_{2-6}\text{アルキルOH})_2$ 、 $-NH(C_{2-6}\text{アルキルOH})$ 、又は $-N(C_{2-6}\text{アルキルOH})_2$ である。さらに好ましいXは、 $-OC_2H_4NHC_2H_4OH$ 、 $-C_2H_4N(C_2H_4OH)_2$ 、 $-NH(C_2H_4OH)$ 、又は $-N(C_2H_4OH)_2$ である。また、より好ましいYはCO、OR<sup>1</sup>、又はNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>であり、さらに好ましいYはCOである。

## 【0041】

A環及びB環を含む窒素原子含有複素環としては、置換基を有していてもよい2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環が好ましい。当該複素環に置換し得る基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、及びアルカノイル基から選ばれる1~4個が好ましく、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、C<sub>6-14</sub>アリールオキシ基、ハロゲン原子及びC<sub>1-6</sub>アルカノイル基から選ばれる1~4個がより好ましい。

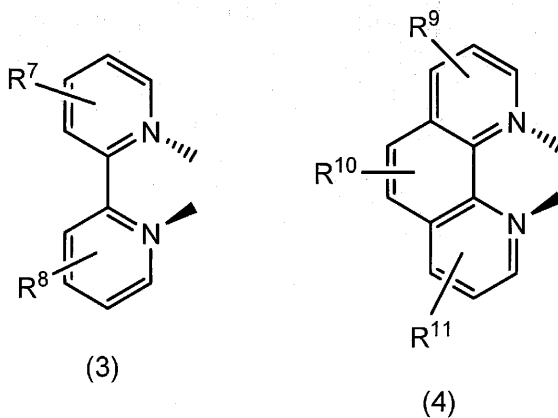
10

## 【0042】

2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環としては、例えば次の式(3)又は(4)で表される複素環が好ましい。

## 【0043】

## 【化9】



20

30

## 【0044】

(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はアルカノイル基を示す)

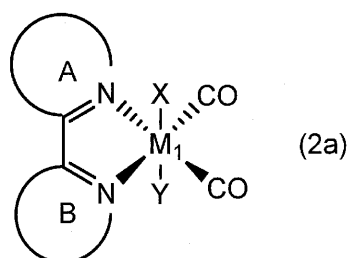
このうち、式(3)の複素環がより好ましい。より具体的には、2, 2'-ピリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ピピリジン、4, 4'-ジブromo-2, 2'-ピピリジン、4, 4'-ジメトキシ-2, 2'-ピピリジンが好ましい。

## 【0045】

前記一般式(2)で表される金属錯体のうち、次の一般式(2a)で表される金属錯体は新規であり、より好ましい。

## 【0046】

## 【化10】



40

## 【0047】

50

(式中、 $M_1$ は、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、  
 $X$ は、 $O(CH_2)_nNR^5R^6$ 、 $NR^5R^6$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $Y$ は、 $CO$ 、 $O(CH_2)_nNR^5R^6$ 、 $NR^5R^6$ 又は $PX^1X^2X^3$ を示し、  
 $A$ 環及び $B$ 環は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環を示し、  
 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示し、  
 $R^5$ 及び $R^6$ は、同一又は異なって、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は水素原子を示し、  
 $n$ は2～8の数を示す。)

## 【0048】

$M_1$ としては、マンガン、ルテニウムがより好ましく、マンガンがさらに好ましい。

## 【0049】

$A$ 環及び $B$ 環を含む窒素原子含有複素環としては、置換基を有していてもよい2, 2'-ピピリジン構造を有する複素環が好ましく、前記式(3)又は式(4)の複素環がより好ましく、式(3)の複素環がさらに好ましく、2, 2'-ピピリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ピピリジン、4, 4'-ジプロモ-2, 2'-ピピリジンが特に好ましい。

## 【0050】

$O(CH_2)_nNR^5R^6$ 及び $NR^5R^6$ における $R^5$ 及び $R^6$ は、同一又は異なって、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は水素原子を示す。より具体的には、 $R^5$ 及び $R^6$ としては、 $C_{1-6}$ アルキル基、ヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキル基又は水素原子が挙げられ、 $C_{1-4}$ アルキル基、ヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキル基又は水素原子が好ましい。

## 【0051】

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい)が好ましい。

## 【0052】

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基としては、同一又は異なって、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基又はアリーロキシ基(これらの基は、一級、二級若しくは三級アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アルカノイル基及びアリールカルボニル基から選ばれる1～3個の置換基を有していてもよい)が挙げられる。

## 【0053】

より好ましい $X$ は、 $O(CH_2)_nNR^5R^6$ 又は $NR^5R^6$ である。

さらに好ましい $X$ は、 $-OC_{2-8}$ アルキル $NHC_{2-8}$ アルキル $OH$ 、 $-OC_{2-8}$ アルキル $N(C_{2-8}$ アルキル $OH)_2$ 、 $-NH(C_{2-8}$ アルキル $OH)$ 、又は $-N(C_{2-8}$ アルキル $OH)_2$ である。さらに好ましい $X$ は、 $-OC_{2-6}$ アルキル $NHC_{1-6}$ アルキル $OH$ 、 $-OC_{2-6}$ アルキル $N(C_{2-6}$ アルキル $OH)_2$ 、 $-NH(C_{2-6}$ アルキル $OH)$ 、又は $-N(C_{2-6}$ アルキル $OH)_2$ である。さらに好ましい $X$ は、 $-OC_2H_4NHC_2H_4OH$ 、 $-OC_2H_4N(C_2H_4OH)_2$ 、 $-NH(C_2H_4OH)$ 、又は $-N(C_2H_4OH)_2$ である。また、より好ましい $Y$ は $CO$ 、 $O(CH_2)_nNR^5R^6$ 、又は $NR^5R^6$ であり、さらに好ましい $Y$ は $CO$ である。

## 【0054】

一般式(1)又は(2)で表される金属錯体は、例えば、次の反応式に従って製造することができる。

10

20

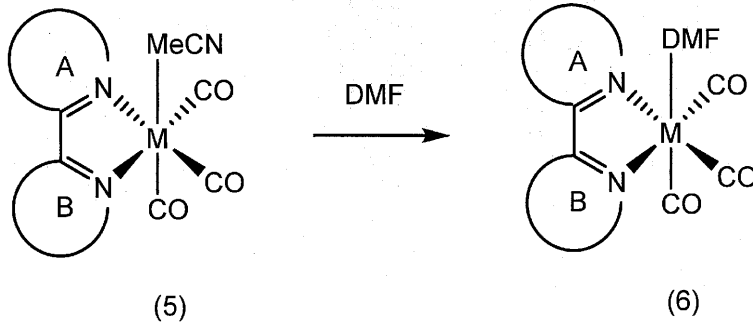
30

40

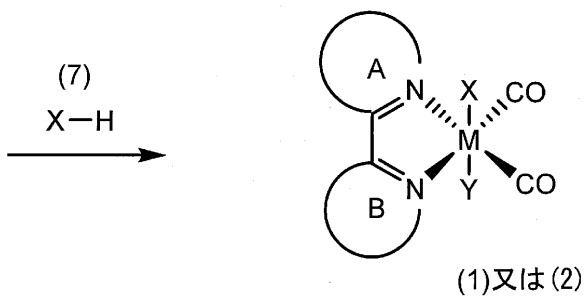
50

【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】



10



20

【 0 0 5 6 】

(式中、Mはレニウム、マンガン、ルテニウム又は鉄を示し、A、B、X及びYは前記と同じ)

すなわち、式(5)のアセトニトリル(MeCN)配位金属錯体に配位能の比較的低い溶媒、例えばジメチルホルムアミドを反応させて溶媒配位錯体(6)に変換し、これに塩基性下X-H及び/又はY-H(7)を反応させることにより式(1)又は(2)の金属錯体を製造することができる。アセトニトリル配位錯体(5)から溶媒配位錯体への変換は、式(5)の錯体を上記溶媒に溶解させ、Ar雰囲気下で暗所に一晚静置すればよい。次に式(1)又は(2)の錯体を製造するには、式(6)の錯体をX-H(7)に加え、Ar雰囲気下で暗所に数時間程静置すればよい。

30

【 0 0 5 7 】

本発明のCO<sub>2</sub>からCOの電気化学的還元による製造法は、次の工程(a)及び工程(b)を有することを特徴とする。

(a) 二酸化炭素と前記一般式(1)で表される金属錯体とを反応させる工程、

(b) 二酸化炭素と一般式(1)で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

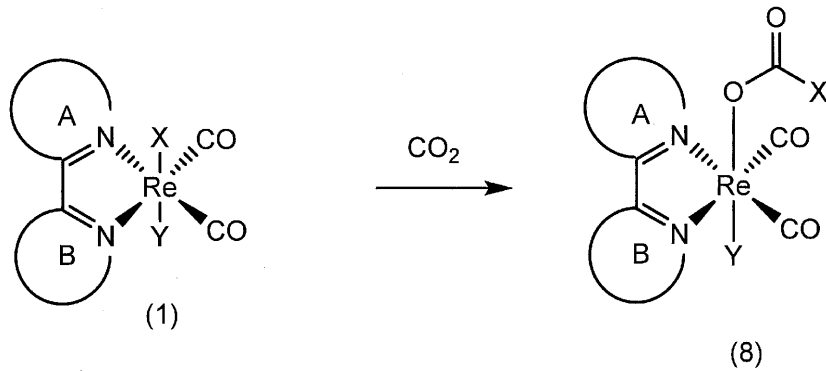
【 0 0 5 8 】

この工程(a)及び工程(b)の反応は、以下の反応式のように進行すると考えられる

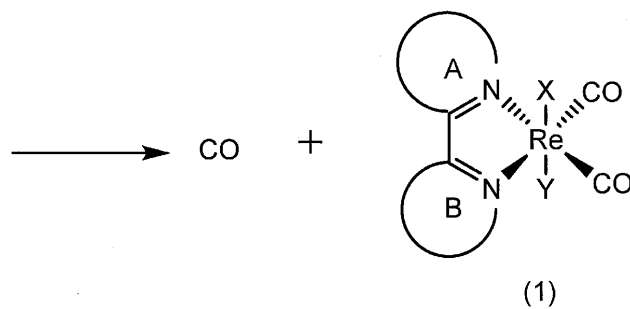
40

【 0 0 5 9 】

## 【化 1 2】



10



20

## 【0060】

(式中、A、B、X及びYは前記と同じ)

## 【0061】

すなわち、式(1)の金属錯体とCO<sub>2</sub>の反応により、式(8)のようなCO<sub>2</sub>付加体が生成し、これに電圧が印加されることによりCOを放出する。なお、式(8)のCO<sub>2</sub>付加体の生成は、IRスペクトル、MSスペクトル及びNMRスペクトルにより確認できる。

30

## 【0062】

反応は、電解質溶液、すなわち極性溶媒中であればよいが、式(8)のCO<sub>2</sub>付加体からCOが放出されると同時に副生する酸素原子をプロトン化して水に変化させる点からプロトン性極性溶媒が好ましい。プロトン性極性溶媒としては、水、アルコール系溶媒、アミン系溶媒、チオール系溶媒、アミノアルコール系溶媒等が挙げられる。このうち、式(1)中のX及び/又はYに相当する溶媒を用いるのが、特に好ましい。

## 【0063】

式(1)の金属錯体の使用量は、電解質溶液中に0.01mM~100mMであるのが好ましく、0.05mM~10mMであるのがより好ましい。

## 【0064】

導入するCO<sub>2</sub>は、100%CO<sub>2</sub>である必要がなく、CO<sub>2</sub>を0.03%~100%含有するガスを用いた場合でもCO生成反応が進行する。CO<sub>2</sub>ガス0.03%は空気中のCO<sub>2</sub>濃度である。また、CO<sub>2</sub>が10%程度含まれる火力発電所からの廃ガス等のCO<sub>2</sub>を濃縮することなくそのまま使用することもできる。

40

また、CO<sub>2</sub>の導入は、CO<sub>2</sub>含有ガスを電解質溶液中に導入、例えばCO<sub>2</sub>含有ガスを電解質溶液中にバブリングすればよく容易である。

## 【0065】

次に、加電圧の設定においては、事前にサイクリックボルタメトリー(CV)測定を行い、印加電圧レベルを把握しておくことが重要である。サイクリックボルタメトリー(CV)測定は、電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する手法である。本発明におい

50

ては、(a) 電解質中に本発明の金属錯体を加えない状態(ブランク)、金属錯体を加えた状態で(b) Arガス、及び(c) CO<sub>2</sub>含有ガスを導入し、サイクリックボルタメトリ測定を行う。前記(c)の条件下で得られた電流-電位曲線を得ることにより、応答電流の立上り電位から、印加電圧(還元電位)を求めることができる。なお、電圧の印加は、反応を作用極と対極を有する電気化学的セル内で行い、電圧を印加すればよい。電圧としては、1.0V~2.5V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>が好ましい。

【0066】

具体的には、前記工程(a)及び(b)が作用極及び対極を有する電気化学的セル内で行い、次の工程(a1)及び(b1)を行うのが好ましい。

(a1) 二酸化炭素を電気化学的セル内の前記金属錯体を含む溶液中に導入する工程、  
(b1) 電気化学的セルの作用極及び対極に負の電圧及び正の電圧をそれぞれ印加する工程。

10

【0067】

より具体的には、例えば図1のような、

金属錯体を含む溶液(1)、作用極(4)、及び対極(6)を具備した電気化学セル部と、

前記電気化学セル部(1)内の前記金属錯体を含む溶液に、二酸化炭素を注入する注入部(注入口)(2)と、

前記電気化学セル部内の前記作用極(4)及び対極(6)の間に、正または負の電圧を印加可能とする電圧源を有するポテンショスタット(8)と、

20

前記金属錯体を含む溶液内で生成した一酸化炭素を排出する排出部(排出口)(3)と、  
を有し、

前記金属錯体を含む溶液と二酸化炭素によって生成される前記金属錯体反応物に、正または負の電圧を印加することによって、一酸化炭素を生成せしめることを特徴とする電気化学的還元により二酸化炭素から一酸化炭素を製造するシステムを用いるのが好ましい。

【0068】

図1のより具体的な装置を図2に示す。以下、図1及び図2に基づいて説明する。

図1及び図2中、(2)はCO<sub>2</sub>注入部(注入口)であり、図2中の白丸に含まれるCO<sub>2</sub>が金属錯体を含む溶液中に導入される。図1及び2中、(1)は、電気化学セル部であり、当該セル部内には、作用極(4)を含む溶液、参照電極(5)及び対極(6)を有する。CO<sub>2</sub>の付加及びCOへの還元反応は、作用極の金属錯体を介して行なわれる。作用極としては、グラッシ-カーボン等が用いられる。対極としては、白金等が用いられる。

30

【0069】

図1中、(8)は、電気化学セル部内の作用極及び対極に、正または負の電圧を印加するためのポテンショスタットである。

【0070】

図2中、(3)は、金属錯体を含む溶液内で生成したCO(グレーの点)を排出する気体排出部である。このCO排出部には、各種COセンサー(半導体式、気体熱伝式等)やガスクロマトグラフィー(Micro-GC)により一酸化炭素の生成を検出する検出部(検出器)を設けることができる。

40

【0071】

本発明のシステムは、図1及び2のように、10%濃度程度のCO<sub>2</sub>含有ガスから連続してCOを製造することができるので、火力発電所、セメント製造施設、ガラス製造施設等のような有機物を燃焼させてCO<sub>2</sub>が発生する設備に設置することが可能である。また、製鉄所の高炉のようなFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をCOで還元する設備にも設置可能である。この場合、本発明の方法又はシステムで得られたCOを還元剤として使用し、さらに生成するCO<sub>2</sub>を原料として用いてCOを再生産することができる。さらに、本発明の方法又はシステムで得られたCOを原料とすれば、広範囲な炭化水素系化合物を製造することができる。

50

## 【 0 0 7 2 】

本発明の  $\text{CO}_2$  からギ酸の電気化学的還元による製造法は、次の工程 ( a ) 及び工程 ( b ) を有することを特徴とする。

( a ) 二酸化炭素と前記一般式 ( 2 ) で表される金属錯体とを反応させる工程、

( b ) 二酸化炭素と一般式 ( 2 ) で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

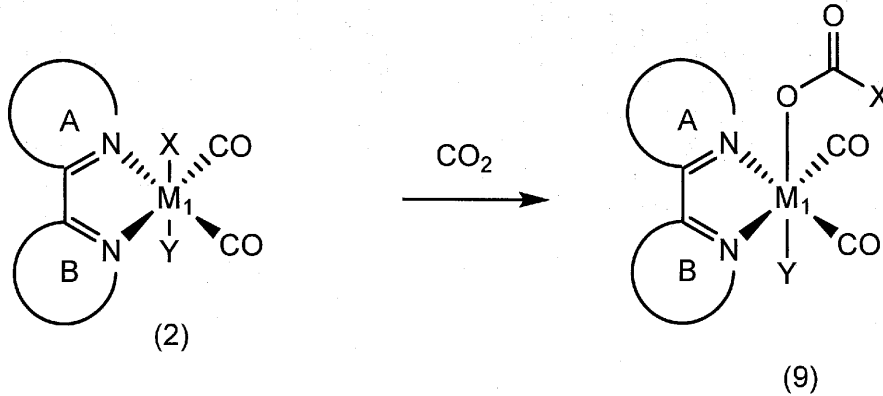
## 【 0 0 7 3 】

この工程 ( a ) 及び工程 ( b ) の反応は、以下の反応式のように進行すると考えられる。

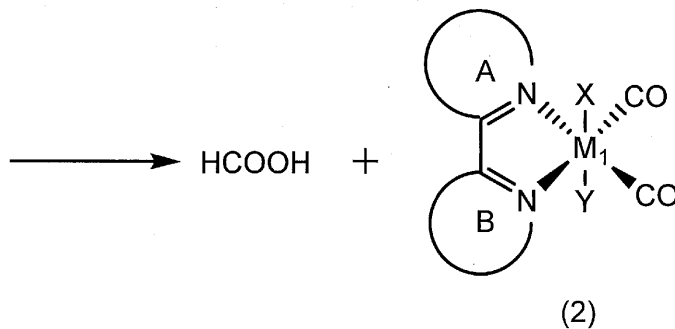
## 【 0 0 7 4 】

## 【 化 1 3 】

10



20



30

## 【 0 0 7 5 】

( 式中、A、B、 $M_1$ 、X 及び Y は前記と同じ )

## 【 0 0 7 6 】

すなわち、式 ( 2 ) の金属錯体と  $\text{CO}_2$  の反応により、式 ( 9 ) のような  $\text{CO}_2$  付加体が生成し、これに電圧が印加されることによりギ酸を放出する。なお、式 ( 9 ) の  $\text{CO}_2$  付加体の生成は、IR スペクトル及び MS スペクトルにより確認できる。

40

## 【 0 0 7 7 】

反応は、電解質溶液、すなわち極性溶媒中であればよいが、式 ( 9 ) の  $\text{CO}_2$  付加体からギ酸が放出される点からプロトン性極性溶媒が好ましい。プロトン性極性溶媒としては、水、アルコール系溶媒、アミン系溶媒、チオール系溶媒、アミノアルコール系溶媒等が挙げられる。このうち、式 ( 2 ) 中の X 及び / 又は Y に相当する溶媒を用いるのが、特に好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

式 ( 2 ) の金属錯体の使用量は、電解質溶液中に  $0.01\text{mM} \sim 100\text{mM}$  であるのが好ましく、 $0.05\text{mM} \sim 10\text{mM}$  であるのがより好ましい。

## 【 0 0 7 9 】

50

導入するCO<sub>2</sub>は、100%CO<sub>2</sub>である必要がなく、CO<sub>2</sub>を0.03%~100%含有するガスを用いた場合でもCO生成反応が進行する。CO<sub>2</sub>ガス0.03%は空気中のCO<sub>2</sub>濃度である。また、CO<sub>2</sub>が10%程度含まれる火力発電所からの廃ガス等を濃縮することなくそのまま使用することもできる。

また、CO<sub>2</sub>の導入は、CO<sub>2</sub>含有ガスを電解質溶液中に導入、例えばCO<sub>2</sub>含有ガスを電解質溶液中にバブリングすればよく容易である。

#### 【0080】

次に、加電圧の設定においては、事前にサイクリックボルタメトリー(CV)測定を行い、印加電圧レベルを把握しておくことが重要である。サイクリックボルタメトリー(CV)測定は、電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する手法である。本発明においては、(a)電解質中に本発明の金属錯体を加えない状態(ブランク)、金属錯体を加えた状態で(b)Arガス、及び(c)CO<sub>2</sub>含有ガスを導入し、サイクリックボルタメトリー測定を行う。前記(c)の条件下で得られた電流-電位曲線を得ることにより、応答電流の立上り電位から、印加電圧(還元電位)を求めることができる。なお、電圧の印加は、反応を作用極と対極を有する電気化学的セル内で行い、電圧を印加すればよい。電圧としては、1.0V~2.5V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>が好ましい。

10

#### 【0081】

本発明方法によれば、0.03%程度のCO<sub>2</sub>含有ガスから連続してギ酸を製造することができるので、火力発電所、セメント製造施設、ガラス製造施設等のような有機物を燃焼させてCO<sub>2</sub>が発生する設備に設置することが可能である。

20

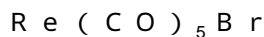
#### 【実施例】

#### 【0082】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

#### 【0083】

##### 合成例1



Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>(4.71g, 7.21mmol)を含むジクロロメタン(8mL)に臭素を4mLを滴下し、室温で10分間攪拌した。析出した白色固体をろ別した。

収量: 5.47g (13.4mmol)、収率: 93.1%

FT-IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CO)/cm<sup>-1</sup>: 2154, 2046, 1988

30

#### 【0084】

##### 合成例2



Re(CO)<sub>5</sub>Br(3.00g, 7.38mmol)と2,2'-ビピリジン(bpy)(1.27g, 8.14mmol)を含むトルエン溶液(60mL)を一晩加熱還流した。析出した黄色固体をろ別し、減圧乾燥した。アセトニトリル/ジエチルエーテル/ヘキサンを用いた再結晶によって精製した。

収量: 3.63g (7.18mmol)、収率: 97.3%

ESI-MS in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> m/z = 468 [M - PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>

FT-IR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CO)/cm<sup>-1</sup>: 2024, 1923, 1901

40

<sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub>: (ppm) = 9.09 (d, J = 7.0 Hz, 2H, bpy-6, 6'), 8.21 (d, J = 7.0 Hz, 2H, bpy-3, 3'), 8.07 (dd, J = 7.0, 7.0 Hz, 2H, bpy-4, 4'), 7.55 (dd, J = 7.0, 7.0 Hz, 2H, bpy-5, 5')

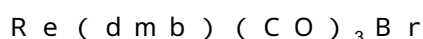
Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

BrRe: C 30.84; H 1.59; N 5.53

Found: C 30.86; H 1.46; N 5.61.

#### 【0085】

##### 合成例3



50

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (1.10 g, 2.71 mmol) と 4,4'-ジメチル-2,2'-ピピリジン (dmb) (0.55 g, 3.00 mmol) を含むトルエン溶液 (60 mL) を一晩加熱還流した。析出した黄色固体をろ別し、減圧乾燥した。

収量: 1.40 g (2.62 mmol)、収率: 96.7%

FT-IR in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (CO) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2022, 1920, 1898  
【0086】

#### 合成例 4

$\text{Re}\{(\text{MeO})_2\text{bpy}\}(\text{CO})_3\text{Br}$

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (499 mg, 1.23 mmol) と 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ピピリジン (1MeO)<sub>2</sub>bpy (321 mg, 1.483 mmol) を含むトルエン溶液 (60 mL) を一晩加熱還流した。析出した黄色固体をろ別し、減圧乾燥した。

収量: 652 mg (1.15 mmol)、収率: 93.7%

FT-IR in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (CO) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2022, 1918, 1895  
【0087】

#### 合成例 5

$\text{Re}(\text{Br}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}$

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (503 mg, 1.24 mmol) と 4,4'-ジブromo-2,2'-ピピリジン ( $\text{Br}_2\text{bpy}$ ) (464 mg, 1.48 mmol) を含むトルエン溶液 (60 mL) を一晩加熱還流した。析出した黄色固体をろ別し、減圧乾燥した。

収量: 803 mg (1.21 mmol)、収率: 97.7%

FT-IR in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (CO) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2026, 1928, 1905  
【0088】

#### 合成例 6

[ $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})$ ]( $\text{PF}_6$ ) (Re-MeCN と略すことがある)

$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}$  (596 mg, 1.18 mmol) と  $\text{AgPF}_6$  (327 mg, 1.29 mmol) を含むアセトニトリル (60 mL) を一晩加熱還流した。析出した  $\text{AgBr}$  をセライト層で取り除き、溶媒を減圧留去した。 $\text{NH}_4\text{PF}_6$  が飽和したアセトニトリル/水 (1:1 v/v) を添加し、ゆっくりとアセトニトリルを減圧留去することで黄白色の固体を得た。これをアセトニトリル/ジエチルエーテル/ヘキサンを用いて再結晶し、得られた黄色固体を減圧乾燥した。

収量: 363 mg, ( $5.92 \times 10^{-1}$  mmol)、収率: 50.3%

ESI-MS in MeCN m/z = 468 [ $\text{M} - \text{PF}_6^-$ ]<sup>+</sup>

FT-IR in MeCN (CO) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2041, 1938

<sup>1</sup>H-NMR in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (298 MHz): (ppm) = 9.02 (dd, J = 5.6, 1.5 Hz, 2H, bpy-6, 6'), 8.47 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 2H, bpy-3, 3'), 8.28 (ddd, J = 8.2, 8.2, 1.5 Hz, 2H, bpy-4, 4'), 7.71 (ddd, J = 8.2, 5.6, 1.1 Hz, 2H, bpy-5, 5'), 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

Elemental analysis: Calcd. (%) for  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{RePF}_6$ : C 29.40; H 1.81; N 6.86

Found: C 29.35; H 1.65; N 6.91

【0089】

#### 合成例 7

[ $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3(\text{MeCN})$ ]( $\text{PF}_6$ ) (Re(Me)MeCN と略すことがある)

$\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{Br}$  (500 mg,  $9.34 \times 10^{-1}$  mmol) と  $\text{AgPF}_6$  (303 mg, 1.19 mmol) を含むアセトニトリル溶液 (60 mL) を一晩加熱還流した。析出した  $\text{AgBr}$  をセライト層で取り除き、溶媒を減圧留去した。 $\text{NH}_4\text{PF}_6$  が飽和したアセトニトリル/水 (1:1 v/v) を添加し、ゆっくりとアセトニトリルを減

10

20

30

40

50



圧留去することで黄白色の固体を得た。これをアセトニトリル/ジエチルエーテル/ヘキサンを用いて再結晶し、得られた黄白色固体を減圧乾燥した。

収量：478.6 mg, ( $7.47 \times 10^{-1}$  mmol)、収率：79.9%

ESI-MS in MeCN  $m/z = 496 [M - PF_6^-]^+$

FT-IR in MeCN (CO) /  $cm^{-1}$ : 2039, 1935

$^1H$ -NMR in  $CD_3CN$  (298 MHz): (ppm) = 8.82 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H, bpy-6, 6'), 8.32 (s, 2H, bpy-3, 3'), 7.52 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H, bpy-5, 5'), 2.58 (s, 6H, bpy- $CH_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $CH_3$ -CN)

Elemental analysis: Calcd. (%) for  $C_{17}H_{15}N_3O_3$  10

RePF<sub>6</sub>: C 31.88; H 2.36; N 6.56

Found: C 31.85; H 2.19; N 6.59

【0090】

合成例 8

[Re{(MeO)<sub>2</sub>bpy}(CO)<sub>3</sub>(MeCN)](PF<sub>6</sub>)(Re(MeO)MeCNと略すことがある)

Re{(MeO)<sub>2</sub>bpy}(CO)<sub>3</sub>Br (601 mg, 1.06 mmol)とAgPF<sub>6</sub> (290 mg, 1.15 mmol)を含むアセトニトリル溶液(60 mL)を一晩加熱還流した。析出したAgBrをセライト層で取り除き、溶媒を減圧留去した。NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>が飽和したアセトニトリル/水(1:1 v/v)を添加し、ゆっくりとアセトニトリルを減圧留去することで黄白色の固体を得た。これをアセトニトリル/ジエチルエーテル/ヘキサンを用いて再結晶し、得られた黄白色固体を減圧乾燥した。

収量：443 mg ( $6.59 \times 10^{-1}$  mmol)、収率：62.1%

ESI-MS in MeCN  $m/z = 528 [M - PF_6^-]^+$

FT-IR in MeCN (CO) /  $cm^{-1}$ : 2038, 1932

$^1H$ -NMR in  $CD_3CN$  (298 MHz): (ppm) = 8.76 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H, bpy-6, 6'), 7.92 (d, 2.7 Hz, 2H, bpy-3, 3'), 7.19 (dd,  $J = 2.7, 6.6$  Hz, 2H, bpy-5, 5'), 4.03 (s, 6H,  $CH_3O$ ), 2.05 (s, 3H,  $CH_3$ -CN)

Elemental analysis: Calcd. (%) for  $C_{17}H_{15}N_3O_5$  30

RePF<sub>6</sub>: C 30.36; H 2.25; N 6.25

Found: C 30.85; H 2.24; N 6.43

【0091】

合成例 9

[Re(Br<sub>2</sub>bpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)](PF<sub>6</sub>)(Re(Br)MeCNと略すことがある)

Re(Br<sub>2</sub>bpy)(CO)<sub>3</sub>Br (600 mg,  $9.04 \times 10^{-1}$  mmol)とAgPF<sub>6</sub> (242.4 mg,  $9.59 \text{ mmol} \times 10^{-1}$  mmol)を含むアセトニトリル溶液(60 mL)を一晩加熱還流した。析出したAgBrをセライト層で取り除き、溶媒を減圧留去した。NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>が飽和したアセトニトリル/水(1:1 v/v)を添加し、ゆっくりとアセトニトリルを減圧留去することで黄白色の固体を得た。これをアセトニトリル/ジエチルエーテル/ヘキサンを用いて再結晶し、得られた赤褐色固体を減圧乾燥した。

収量：435 mg ( $5.65 \times 10^{-1}$  mmol)、収率：62.5%

ESI-MS in MeCN  $m/z = 626 [M - PF_6^-]^+$

FT-IR in MeCN (CO) /  $cm^{-1}$ : 2042, 1941

$^1H$ -NMR in  $CD_3CN$  (298 MHz): (ppm) = 8.81 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, bpy-6, 6'), 8.72 (d, 2.0 Hz, 2H, bpy-3, 3'), 7.92 (dd,  $J = 2.0, 6.0$  Hz, 2H, bpy-5, 5'), 2.06 (s, 3H,  $CH_3$ -CN)

50

Elemental analysis: Calcd. (%) for  $C_{15}H_9N_3O_3Br_2RePF_6$ : C 23.39; H 1.18; N 5.46  
 Found: C 23.56; H 1.10; N 5.62

## 【0092】

## 合成例10

$Re(bpy)(CO)_3(OCOH)(Re-OCOHと略すことがある)$

$Re(bpy)(CO)_3Br$  (301 mg,  $5.95 \times 10^{-1}$  mmol) と過剰量のギ酸ナトリウム (4.05 g, 59.6 mmol) を含むエタノール/水混合溶液 (1:1 v/v, 50 mL) を一晩加熱還流した。ゆっくりとエタノールを減圧留去した。ジクロロメタンを添加して水で3回抽出した。有機層の溶媒を減圧留去後、アセトン/ジエチルエーテル/ヘキサンで再結晶し、得られた黄色固体を減圧乾燥した。

収量: 70.4 mg ( $1.49 \times 10^{-1}$  mmol)、収率: 25.1%

ESI-MS in MeCN  $m/z = 626 [M - PF_6]^{+}$

FT-IR in  $CH_2Cl_2$  (CO) /  $cm^{-1}$ : 2022, 1918, 1896

$^1H-NMR$  in  $CD_3CN$  (298 MHz): (ppm) = 9.02 (dd, 2H,  $J = 5.6, 1.6$  Hz, bpy-6, 6'), 8.40 (dd, 2H,  $J = 8.3, 1.1$  Hz, bpy-3, 3'), 8.20 (ddd, 2H,  $J = 8.3, 8.3, 1.6$  Hz, bpy-4, 4'), 7.61 (ddd, 2H,  $J = 8.3, 5.6, 1.1$  Hz, bpy-5, 5'), 7.81 (s, 1H, HCOO)

Elemental analysis: Calcd. (%) for  $C_{14}H_9N_2O_5$

Re: C 35.67; H 1.92; N 5.94

Found: C 35.63; H 1.82; N 6.01

## 【0093】

## 合成例11

$Re(bpy)(CO)_3(OTf)$

$Re(bpy)(CO)_3Br$  (1.00 g, 1.97 mmol) と  $AgOTf$  (553 mg, 2.15 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液 (60 mL) を一晩加熱還流した。析出した  $AgBr$  をセライト層で取り除き、溶媒を減圧留去した。析出した固体をジクロロメタン/ジエチルエーテル/ヘキサンを用いて再結晶し、得られた黄褐色固体を減圧乾燥した。

収量: 902 mg (1.56 mmol)、収率: 79.0%

FT-IR  $CO [cm^{-1}]$  in  $CH_2Cl_2$ : 2036, 1935, 1915

## 【0094】

## 合成例12

$[Re\{4,4'-(MeO)_2bpy\}(CO)_3\{P(OC_2H_5)_3\}](PF_6)$

$Re[4,4'-(MeO)_2bpy(CO)_3MeCN]$  (501 mg,  $7.44 \times 10^{-1}$  mmol) と  $P(OC_2H_5)_3$  (ca. 1 mL, 6 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液を暗所で一晩加熱還流した。遮光しながら、油回転ポンプを用いて溶媒および未反応の  $P(OC_2H_5)_3$  を減圧留去した。得られた固体をジクロロメタン/ジエチルエーテルで再結晶し、フラッシュカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン: メタノール = 100:0 ~ 100:3 v/v) で分離精製した。三番目のフラクションをさらに、ジクロロメタン/ジエチルエーテルで再結晶し、得られた黄白色固体を減圧乾燥した。

収量: 413 mg ( $5.18 \times 10^{-1}$  mmol)、収率: 69.6%

ESI-MS in MeCN  $m/z = 653 [M - PF_6]^{+}$

FT-IR in  $CH_2Cl_2$  (CO) /  $cm^{-1}$ : 2044, 1958, 1925

$^1H-NMR$  in  $CD_3CN$  (298 MHz): (ppm) = 8.59 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H, bpy-6, 6'), 7.94 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H, bpy-3, 3'), 7.09 (dd,  $J = 2.6, 6.4$  Hz, 2H, bpy-5, 5'), 4.16 (s, 6H,  $CH_3O$ ), 3.82 (quin,  $J = 7.1, 7.1, 7.1, 7.1$  Hz, 6H,  $OCH_2CH_3$ ), 1.09 (t,  $J = 7.1, 7.1$  Hz, 9H, OC

$\text{H}_2\text{C H}_3$ )

Elemental analysis: Calcd. (%) for  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_8$

$\text{F}_6\text{P}_2\text{Re}$ : C 31.62; H 3.41; N 3.51

Found: C 31.67; H 3.25; N 3.57

【0095】

合成例 13

$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})$

$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OTf})$  (303 mg,  $5.21 \times 10^{-1}$  mmol) と水酸化カリウム (1.35 g,  $24.1 \times 10$  mmol) を含むアセトン/水混合溶液 (4 : 3 v/v, 70 mL) を一晩加熱還流した。ゆっくりアセトンを減圧留去し、析出した黄色固体をろ別し、減圧乾燥した。

10

収量: 120 mg ( $2.71 \times 10^{-1}$  mmol)、収率: 51.5%

【0096】

合成例 14

$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OCO}_2\text{H})$

$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})$  (52.0 mg,  $1.17 \times 10^{-1}$  mmol) を含むアセトン溶液に、 $\text{CO}_2$  ガスを 20 分間通気した。析出した黄色固体をろ別して減圧乾燥した。

収量: 51.5 mg ( $1.06 \times 10^{-1}$  mmol)、収率: 90.1%

FT-IR in KBr (CO) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2022, 1895, 1616, 1602

20

【0097】

合成例 15

$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{DMF})](\text{PF}_6)$

$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$  (56.3 mg,  $92.0 \mu\text{mol}$ ) を DMF- $d_7$  に溶解させ、Ar 雰囲気下で暗所に 12 時間静置することで、MeCN 配位子を完全に DMF に置換させた。

$^1\text{H}$  NMR in DMF- $d_7$  (500 MHz): (ppm) = 9.27 (ddd, 2H,  $J = 0.5, 1.0, 5.5$  Hz, bpy-6, 6'), 8.95 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz, bpy-3, 3'), 8.54 (ddd, 2H,  $J = 1.0, 8.0, 8.0$  Hz, bpy-4, 4'), 7.97 (ddd, 2H,  $J = 1.0, 5.5, 8.0$  Hz, bpy-5, 5')

30

$^{13}\text{C}$  NMR in DMF- $d_7$  (126 MHz): (ppm) = 196.9, 193.2, 156.5, 154.9, 142.0, 128.9, 125.2

FT-IR in DMF (CO) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2029, 1922, 1913

【0098】

合成例 16

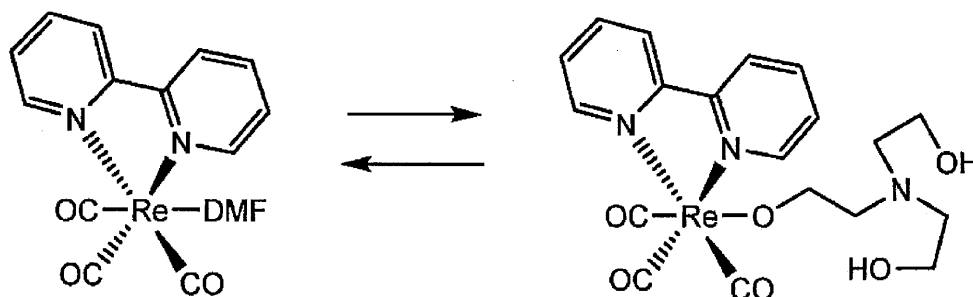
$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$

$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{DMF})]^+$  を含む DMF 溶液 (2 mL) に (Re-CO<sub>2</sub>-TEOA) トリエターノルアミン (TEOA) を (200  $\mu\text{L}$ ) 添加した。12 時間静置することで、DMF 配位子の一部を TEOA に置換させ、 $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{DMF})]^+$  および  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{TEOA})$  の平衡混合物へと変化させた。

40

【0099】

## 【化14】



10

## 【0100】

この溶液にCO<sub>2</sub>を30分間通気した。このとき、Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>が沈殿したため、これをろ別し、ろ液をNMRスペクトルの試料溶液とした。

<sup>1</sup>H NMR in DMF-d<sub>7</sub>-TEOA (10:1 v/v) (500 MHz): (ppm) = 9.19 (ddd, 2H, J = 0.5, 1.0, 5.5 Hz, bpy-6, 6'), 8.82 (d, 2H, J = 8.0 Hz, bpy-3, 3'), 8.42 (ddd, 2H, J = 1.0, 8.0, 8.0 Hz, bpy-4, 4'), 7.87 (ddd, 2H, J = 1.0, 5.5, 8.0 Hz, bpy-5, 5')

<sup>13</sup>C NMR in DMF-d<sub>7</sub>-TEOA (10:1 v/v) (126 MHz): (ppm) = 198.4, 194.4, 158.4 (C=O), 156.0, 153.8, 140.9, 128.0, 124.4

FT-IR in DMF-TEOA (5:1 v/v) (CO) / cm<sup>-1</sup>: 2020, 1915, 1892

ESI-MS in MeCN m/z = 620 [M+H<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>, 642 [M+Na<sup>+</sup>-PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]<sup>+</sup>

## 【0101】

## 合成例17

Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br

2,2'-ビピリジン(bpy) (0.57 g, 3.65 mmol)とMn(CO)<sub>3</sub>Br (1.0 g, 3.65 mmol)を含むジエチルエーテル溶液(400 mL)を3時間加熱還流した。析出したオレンジ色粉末をろ別し、ジエチルエーテルで洗浄後減圧乾燥した。

収量: 1.26 g (92.6%)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, ppm) = 9.30 (d, 2H, J = 4.8 Hz; H6, 6'), 8.58 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H3, 3'), 8.23 (td, 2H, J = 5.9 Hz), 7.75 (t, J = 5.9 Hz, 2H; H5, 5') .

FT-IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): (CO) / cm<sup>-1</sup>, 2028, 1938, 1922 .

## 【0102】

## 合成例18

[Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>

AgPF<sub>6</sub> (0.69 g, 3.65 mmol)とMn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br (1.0 g, 2.71 mmol)を含むアセトニトリル溶液(350 mL)を、1時間40℃に加熱した。得られた混合物をセライトでろ過した。ろ液を減圧下に蒸発乾固し、得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し減圧乾固した。

収量: 1.23 g (96.0%)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, ppm) = 9.04 (d, 2H, J = 3.6 Hz; 2H; H6, 6'), 8.41 (d, 2H, J = 7.6 Hz, H3, 3'), 8.22 (td, 2H, J = 5.9 Hz, H4, 4'), 7.66 (t, 2H, J = 5.9

50

Hz, H5, 5'), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

FT-IR (CH<sub>3</sub>CN): (CO) / cm<sup>-1</sup>, 2028, 1938, 1923.

Elemental Anal. Calcd (%) for C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>BrMnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 37.44; H, 2.30; N, 8.73.

Found: C, 37.56; H, 2.21; N, 8.83.

【0103】

合成例 19

Mn(MeObpy)(CO)<sub>3</sub>Br

合成例 18 Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Brと同様にして、Mn(MeOpby)(CO)<sub>3</sub>Brを得た。

10

収量: 96.3%

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, ppm) = 9.02 (d, 2H, J = 6.4 Hz; H6, 6'), 8.13 (d, 2H, J = 2.0 Hz, H3, 3'), 7.30 (dd, 2H, J = 6.4, 2.0 Hz, H5, 5'), 4.12 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

FT-IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): (CO) / cm<sup>-1</sup> 2026, 1930, 1918.

【0104】

合成例 20

[Mn(MeObpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>

合成例 18 [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>と同様にして、[Mn(MeObpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>を得た。

20

収量: 75.1%

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, ppm) = 8.72 (d, 2H, J = 6.4 Hz; 2H; H6, 6'), 7.81 (d, 2H, J = 2.6 Hz, H3, 3'), 7.82 (td, 2H, J = 2.6, 6.4 Hz, H4, 4'), 4.11 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>)

FT-IR (CH<sub>3</sub>CN): (CO) / cm<sup>-1</sup>, 2047, 1953.

【0105】

合成例 21

Mn(Brbpy)(CO)<sub>3</sub>Br

合成例 17 Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Brと同様にして、Mn(Brbpy)(CO)<sub>3</sub>Brを得た。

30

収量: 0.64 g (94.5%)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acetone-d<sub>6</sub>, ppm) = 9.17 (d, 2H, J = 6.0 Hz, 2H, H6, 6'), 8.94 (d, 2H, J = 1.8 Hz, H3, 3'), 8.01 (dd, 2H, J = 5.6, 1.8 Hz, H5, 5')

FT-IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): (CO) / cm<sup>-1</sup>, 2030, 1938.

【0106】

合成例 22

[Mn(Brbpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>

合成例 18 [Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>と同様にして、[Mn(Brbpy)(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN]PF<sub>6</sub>を得た。

40

収量: 1.23 g (96.6%)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) = 8.83 (d, 2H, J = 5.8 Hz; 2H; H6, 6'), 8.42 (d, 2H, J = 2.2 Hz, H3, 3'), 7.82 (td, 2H, J = 2.2, 5.8 Hz, H4, 4'), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, H)

FT-IR (CH<sub>3</sub>CN): (CO) / cm<sup>-1</sup>, 2051, 1963.

Elemental Anal. Calcd (%) for C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>MnN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C, 28.20; H, 1.42; N, 6.58.

50

Found: C, 28.50; H, 1.28; N, 6.69.

【0107】

合成例23(式(1)の金属錯体へのCO<sub>2</sub>付加反応)

(1) DMF-TEOA混合溶液中におけるRe-CO<sub>2</sub>-TEOAの生成

レニウム錯体を含む溶液にCO<sub>2</sub>を通気し、CO<sub>2</sub>が付加したレニウム錯体の観測を試みた。

Re-MeCNを5.30mMになるようにDMFへ溶解させ、Ar雰囲気中で暗所に静置した。その後、TEOAを添加し、再びAr雰囲気下で暗所に静置した。そして、このDMF-TEOA混合溶液に対してCO<sub>2</sub>を30分間通気した。溶液のIRスペクトル変化を図3に示す。また、溶液の色の変化も観察した。さらに、CO<sub>2</sub>通気後の溶液にAr

10

【0108】

この平衡混合物にCO<sub>2</sub>を通気することで、これまで観測されていたピークは全て消失し、新たに2020cm<sup>-1</sup>、1915cm<sup>-1</sup>および1892cm<sup>-1</sup>にピークが観測された(図3)。そのIRピークの形状から、新たに生成した錯体はトリカルボニル構造を維持していると判断できる。また、CO<sub>2</sub>の通気に伴い、溶液の色が赤褐色から黄色に変化しており、Re-DMFまたはRe-TEOAがCO<sub>2</sub>と何らかの反応を起こしたことが示唆される。しかし、Re-DMFを含むDMF溶液にCO<sub>2</sub>を通気しても、IRスペクトルは変化しなかった。したがって、Re-TEOAがCO<sub>2</sub>と反応したと考えられる。また、新たに生成した錯体(Re-CO<sub>2</sub>-TEOA)のピークは、Re-DMFのピークよりも低波数側に位置しているが、Re-TEOAよりも高波数側にある。この波数関係は、Re-CO<sub>2</sub>-TEOAのもつ配位子の電子供与性が、DMF配位子より強いが、TEOA配位子よりは弱いことを示している。

20

【0109】

Arを通気すると、Re-CO<sub>2</sub>-TEOAのピークは大きく減少し、主にRe-TEOAのピークが回復した。2時間後、Re-CO<sub>2</sub>-TEOAのピークは完全に消失し(図4)、Re-DMFとRe-TEOAの濃度比はCO<sub>2</sub>通気前の平衡状態とほぼ同じになった。したがって、Re-CO<sub>2</sub>-TEOAの生成反応は可逆的であり、その平衡は溶液中のCO<sub>2</sub>濃度に依存することが分かった。

30

【0110】

(2) Re-CO<sub>2</sub>-TEOAの構造決定

Re-CO<sub>2</sub>-TEOAのMSスペクトルおよびNMRスペクトルから、その構造の特定を試みた。

図5に、Re-CO<sub>2</sub>-TEOAを含むDMF-TEOA混合溶液(5:1v/v)のESI-MSスペクトルを示す。主に、Re-MeCN(m/z=468)、Re-DMF(m/z=500)、Re-TEOA(m/z=576)に加え、m/z=620にピークが観測された。

【0111】

m/z=620のピークは、Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(exact mass=426.42)にCO<sub>2</sub>(exact mass=44.01)とTEOA(exact mass=149.19)を足し合わせた一価の錯体(m/z=619.62)に対応する。

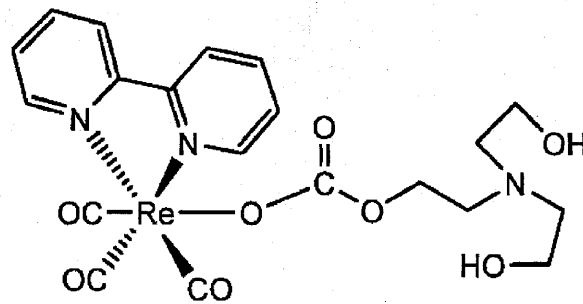
40

【0112】

<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRにより、下記式のRe(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>が生成していることと結論づけられた。

【0113】

## 【化15】



10

## 【0114】

(3) Re-TEOAによる空气中のCO<sub>2</sub>取り込み

100% CO<sub>2</sub>ガスの代わりに一般空気を通気し、空气中のCO<sub>2</sub>がRe-TEOAに取り込まれるかを調べた。また、bpy配位子の4, 4'位に電子求引性もしくは電子供与性の置換基を導入し、中心金属の電子密度とCO<sub>2</sub>を取り込み能力の関係についても調べた。

4, 4'位に水素、メチル基、メトキシ基もしくはプロモ基が置換したbpy配位子を有するRe-MeCN、Re(Me)MeCN、Re(MeO)MeCNもしくはRe(Br)MeCNをそれぞれ合成した。各錯体をDMFに溶解させ、Ar雰囲気下で暗所に一晩静置し、次いで、TEOAを添加してAr雰囲気下で暗所に2時間静置することで、DMFもしくはTEOAが配位した錯体を含むDMF-TEOA混合溶液(5:1 v/v)を調製した。ダイヤフラムポンプを用いて、各溶液に空気を1~2時間通気したときのIRスペクトル変化を観察した。また、2060~1980 cm<sup>-1</sup>の範囲でカーブフィッティング解析を行い、各錯体のピークを分離した。図6に、各溶液のIRスペクトルとカーブフィッティング曲線をまとめて示す。

20

## 【0115】

その結果、いずれのbpy配位子を有するレニウム錯体の場合も、TEOAが配位した錯体の一部は、通気した空気に含まれるCO<sub>2</sub>を取り込んでいることが分かった。また、全レニウム錯体のうち、10~30%が空气中のCO<sub>2</sub>を取り込んでいた。本結果は、レニウム錯体がCO<sub>2</sub>のよい吸収剤として働くことを示している。また、水蒸気が含まれた気体を通気したため、溶液中に水を供給してしまうことで、Re-OHやRe-OCO<sub>2</sub>Hの生成が競合すると予想された。しかし、空気を通気しても黄色固体は析出しなかったため、これらの錯体は生成していないか、その存在量は無視できるほど少ないと考えられる。

30

CO<sub>2</sub>を取り込む効率は、bpy配位子上の置換基によって大きく異なり、その平衡はHammett則に従うことが分かった。Hammettプロットでは正の相関(ρ = 0.8 > 0)が見られ、レニウムの電荷密度が小さくなるほど、Re-TEOAによるCO<sub>2</sub>取り込みは起こりやすくなるという傾向を見出した。

## 【0116】

また、100% CO<sub>2</sub>ガスの代わりに、1% CO<sub>2</sub>又は10% CO<sub>2</sub>を通気し、CO<sub>2</sub>がRe-TEOAに取り込まれるかを調べた結果、高効率でCO<sub>2</sub>が取り込まれ、前記と同様の化合物Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>が生成していることが判明した。

40

## 【0117】

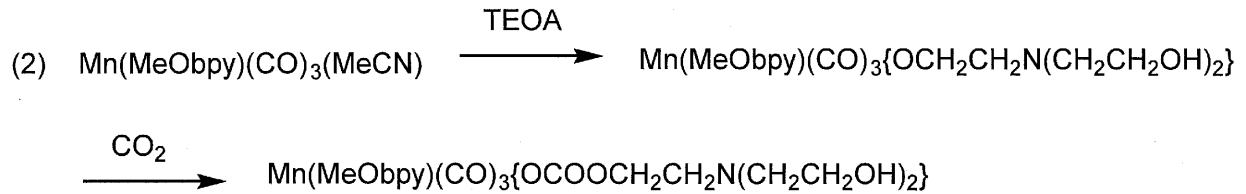
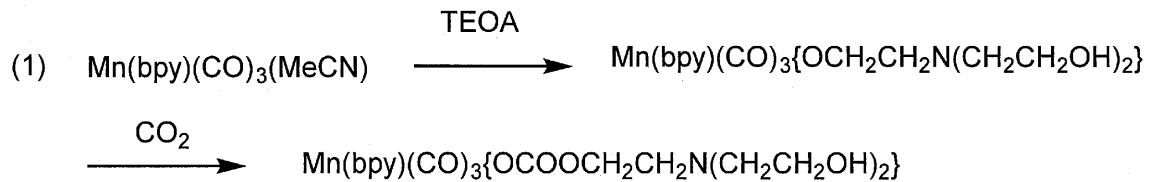
(4) Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)、Mn(MeObpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)又はMn(Brbpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)をトリエタノールアミン(TEOA)を含むDMFに溶解し、これにCO<sub>2</sub>を吹き込み、Re錯体の場合と同様にCO<sub>2</sub>取り込みが生じるか否かをFT-IRの測定により検討した(図13)。

その結果、次の反応が生じていることが確認された。

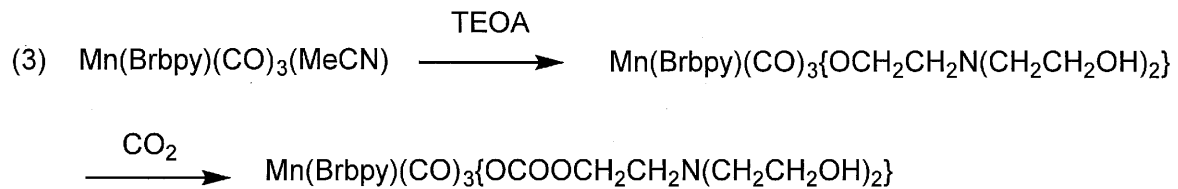
50

【 0 1 1 8 】

【 化 1 6 】



10



20

【 0 1 1 9 】

(5) また、低濃度の  $\text{CO}_2$  を用いた場合でも  $\text{CO}_2$  取り込みが生じるか否かを検討した。 $\text{CO}_2$  の代わりに空気を吹き込むことによる  $\text{CO}_2$  の取り込みを検討した。その結果、 $\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$  では 21.7%、 $\text{Mn}(\text{MeObpy})(\text{CO})_3\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$  では 14.7%、及び  $\text{Mn}(\text{Brbpy})(\text{CO})_3\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$  では 37.1% の  $\text{CO}_2$  の取り込みが観察された。

【 0 1 2 0 】

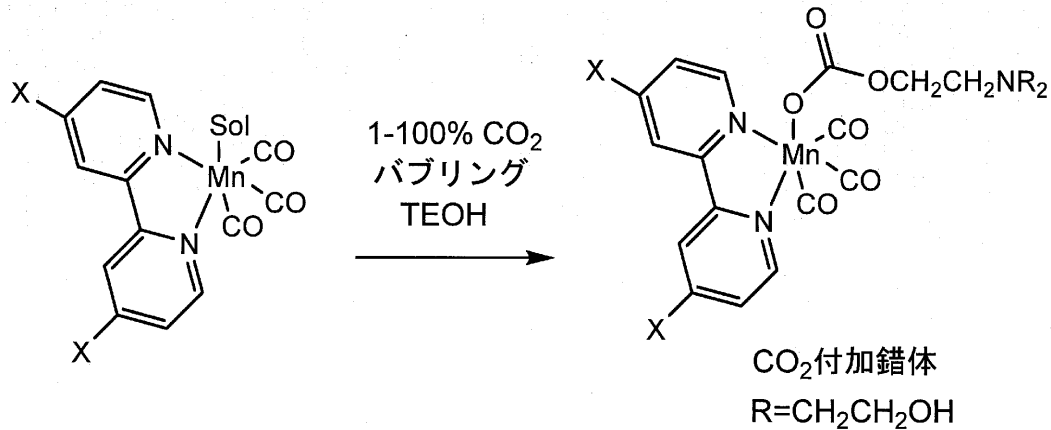
(6) また、100%  $\text{CO}_2$  ガスの代わりに、1%  $\text{CO}_2$ 、2%  $\text{CO}_2$ 、5%  $\text{CO}_2$ 、10%  $\text{CO}_2$  を通気し、 $\text{CO}_2$  が  $\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$ 、 $\text{Mn}(\text{MeObpy})(\text{CO})_3\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$ 、又は  $\text{Mn}(\text{Brbpy})(\text{CO})_3\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$  に対する  $\text{CO}_2$  の取り込みを検討した。その結果、表1のように効率よく  $\text{CO}_2$  が取り込まれていることが判明した。

30

【 0 1 2 1 】



【表 1】

CO<sub>2</sub>付加錯体の生成割合／%

CO <sub>2</sub> ガスの割合／%	1	2	5	10
X=MeO	—	55.7	62.4	71.0
X=H	54.1	58.2	65.3	74.3
X=Br	—	75.5	79.6	88.9

## 【0122】

(7) トリエタノールアミンに代えて、他の化合物を配位させたMn錯体のCO<sub>2</sub>取り込みを検討した。

Mn錯体(Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN))をDMF-TEA(トリエチルアミン)に溶解し、CO<sub>2</sub>を吹き込んだ。その結果、Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OEt)が生成し、これにCO<sub>2</sub>が付加したMn(bpy)(CO)<sub>3</sub>OC(O)OEtが生成していることが判明した。

## 【0123】

(8) トリエタノールアミンに代えて、ジエタノールアミン(DEOA)を配位させたMn錯体のCO<sub>2</sub>取り込みを検討した。

Mn錯体をDMF-DEOA混合溶液に溶解し、この溶液にCO<sub>2</sub>を吹き込むと溶液中に存在するDEOAと反応してカルバミン酸が生成し、これが錯体に配位することでカルバメート錯体Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)が生成することがわかった。図14に、Mn錯体のDMF-DEOA中、様々な濃度のCO<sub>2</sub>雰囲気下におけるIRスペクトル変化を示す。

## 【0124】

(9) トリエタノールアミンに代えて、ジエチルアミン(DEA)を配位させたMn錯体のCO<sub>2</sub>取り込みを検討した。

その結果、Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)からMn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(DEA)が生成し、これにCO<sub>2</sub>が付加したMn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCN(Et)<sub>2</sub>)が生成していることが確認された。

## 【0125】

(10) トリエタノールアミンに代えて、他の化合物を配位させたRe錯体のCO<sub>2</sub>取り込みを検討した。

Re錯体(Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN))にDMF中、DEOA(ジエタノールアミン)を作用させ、CO<sub>2</sub>を吹き込んだ。その結果、Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)が生成し、これにCO<sub>2</sub>が付加したRe(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)が生成していることが判明した。

## 【0126】

(11) Re錯体(Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN))にジエチルアミン(DEA)

10

20

30

40

50

を配位させた Re 錯体の CO<sub>2</sub> 取り込みを検討した。

その結果、(Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)) から Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(DEA) が生成し、これに CO<sub>2</sub> が付加した Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCONEt)<sub>2</sub> が生成していることが確認された。

【0127】

試験例 1 (Re 錯体を用いた電気化学的還元による CO の生成)

図 1 および図 2 に概略図を示す、イオン交換膜 (Nafion-H) を挟んだ H 型電気化学セルを作製した。作用極側には、0.5 mM の Re(4,4'-(Me)<sub>2</sub>(bpy)(CO)<sub>3</sub>)OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> を含有する 84 mL の DMF-TEOA (体積比 5:1) 溶液を加えた。一方、対極側には、0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> を含有する 84 mL の DMF-TEOA (体積比 5:1) 溶液を加えた。作用極には、網状ガラス質炭素 (グラッシーカーボン)、対極には白金十字メッシュ電極、参照電極には銀 / 硝酸銀電極を用いた。図 9 には、本試験例 1 における印加電圧設定のために実施したサイクリックボルタメトリー測定結果を示す。図 9 より、印加電圧 - 2.0 V 近傍で顕著な電流応答が確認され、CO<sub>2</sub> の触媒的還元反応が発現していると判断される。

10

作用極側に 10% CO<sub>2</sub>、50% CO<sub>2</sub> 又は 100% CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> 以外は Ar) をバブリングし、- 2.1 V (参照電極は Ag / AgNO<sub>3</sub>) の電圧を印加した。その結果、図 7 に示すように、CO<sub>2</sub> 濃度が 10% でも CO<sub>2</sub> が CO に選択的に還元されることが判明した。CO 生成のファラデー効率は、ほぼ 100% であった。

20

【0128】

試験例 2

試験例 1 の作用電極側の溶媒 DMF-TEOA を DMF に代えた以外は、同様の電気化学セルを作製した。10% CO<sub>2</sub> ガスをバブリングしている最中に、作用極側に TEOA 7 mL を追加して、CO の発生電流の変化を観察した。

その結果、図 8 に示すように、電流値が 0.76 mA から 4.85 mA へ約 6 倍に増加しており、TEOA 添加により CO<sub>2</sub> 付加作用形成をさせた (平衡関係を CO<sub>2</sub> 付加体生成側に变化させた) ほうが、CO<sub>2</sub> 還元能が向上することがわかる。

【0129】

試験例 3 (Mn 錯体と TEOA を用いた電気化学的還元によるギ酸の生成)

30

イオン交換膜 (Nafion-H) を挟んだ H 型電気化学セルを作製した。作用極側には、0.5 mM の Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、0.1 M TEABF<sub>4</sub> を含有する 84 mL の DMF-TEOA (TEOA: 1.26 M) 溶液を加えた。一方、対極側には、0.1 M TEABF<sub>4</sub> を含有する 84 mL の DMF-TEOA (TEOA: 1.26 M) 溶液を加えた作用極には、網状ガラス質炭素 (グラッシーカーボン)、対極には白金十字メッシュ電極、参照電極には銀 / 硝酸銀電極を用いた。図 11 には、本試験例 3 における印加電圧設定のために実施したサイクリックボルタメトリー測定結果を示す。図 10 より、印加電圧 - 2.0 V 近傍で顕著な電流応答が確認され、CO<sub>2</sub> の触媒的還元反応が発現していると判断される。

作用極側に 10% CO<sub>2</sub> 又は 100% CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> 以外は Ar) をバブリングし、2.0 V (参照電極は Ag / AgNO<sub>3</sub>) の電圧を印加した。その結果、図 12 及び図 13 に示すように、CO<sub>2</sub> 濃度が 10% でもギ酸が選択的に生成することが判明した。

40

【0130】

試験例 4 (Mn 錯体と DEOA を用いた電気化学的還元によるギ酸の生成)

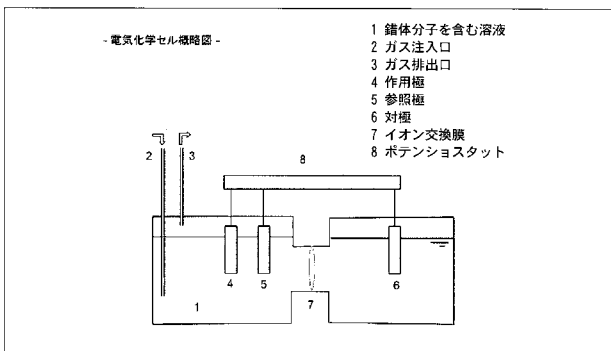
イオン交換膜 (Nafion-H) を挟んだ H 型電気化学セルを作成した。作用極側には、0.5 mM の Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>(OCONEt)<sub>2</sub>(R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、0.1 M の Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、0.62 M の DEOA、0.62 M のトリプロピルアミンを含む DMF 溶液 95 mL を加えた。対極側には、0.1 M の Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、0.62 M の DEOA、0.62 M のトリプロピルアミンを含む DMF 溶液 95 mL を加えた。作用極には網目状ガラス質炭素、対極には白金メッシュ電極、参照極には銀 / 硝酸

50

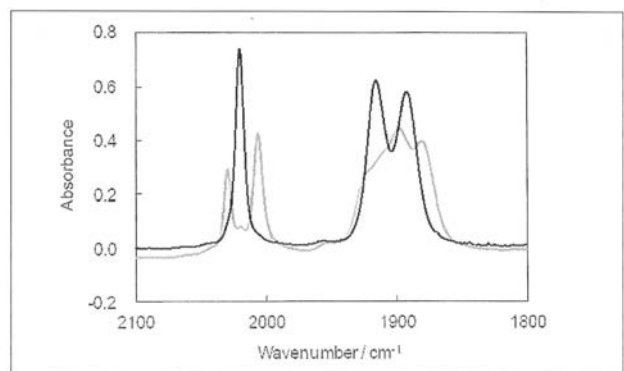
銀電極を用いた。図15には、本試験例4における印加電圧設定のために実施したサイクリックボルタメトリー測定結果を示す。図15より、印加電圧 - 1.85 V 近傍で顕著な電流応答が確認され、CO<sub>2</sub>の触媒的還元反応が発現していると判断される。

作用極側にCO<sub>2</sub>ガスをバブリングしながら、-1.85 V（参照電極はAg / AgNO<sub>3</sub>）の電圧を印可した。その結果、CO<sub>2</sub>がHCOOHに高い選択性で還元されることがわかった。

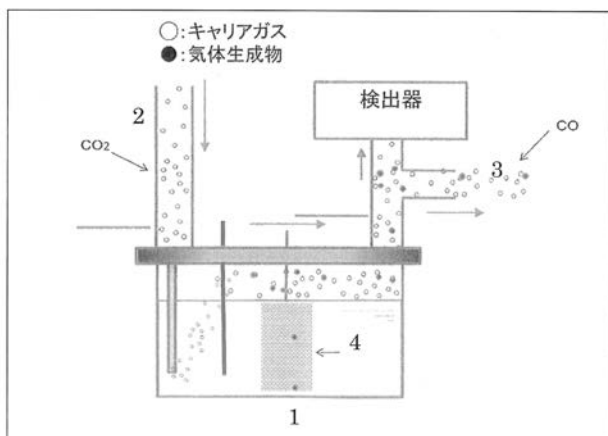
【 図 1 】



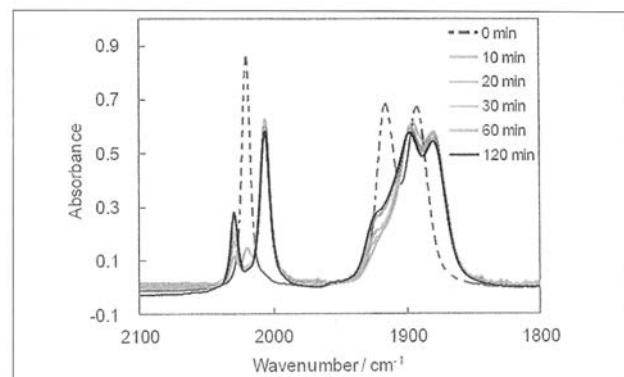
【 図 3 】



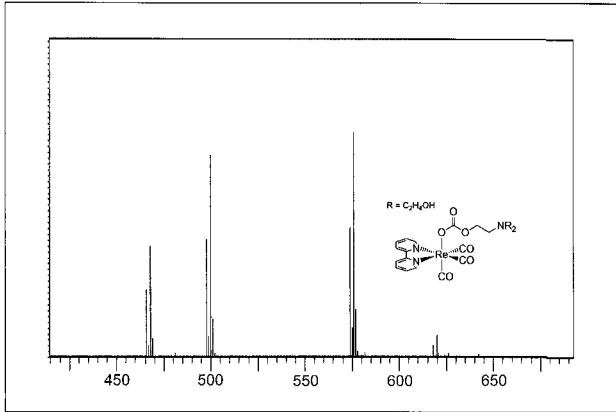
【 図 2 】



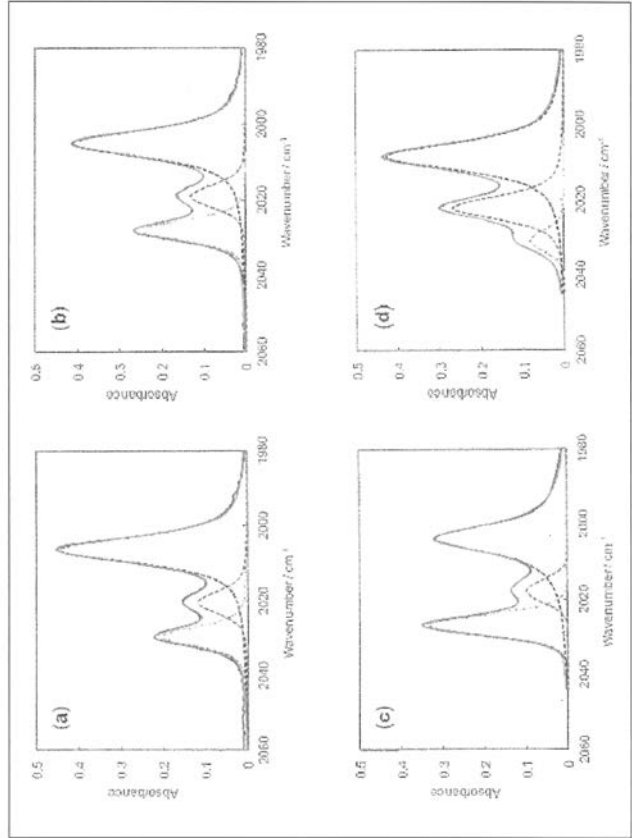
【 図 4 】



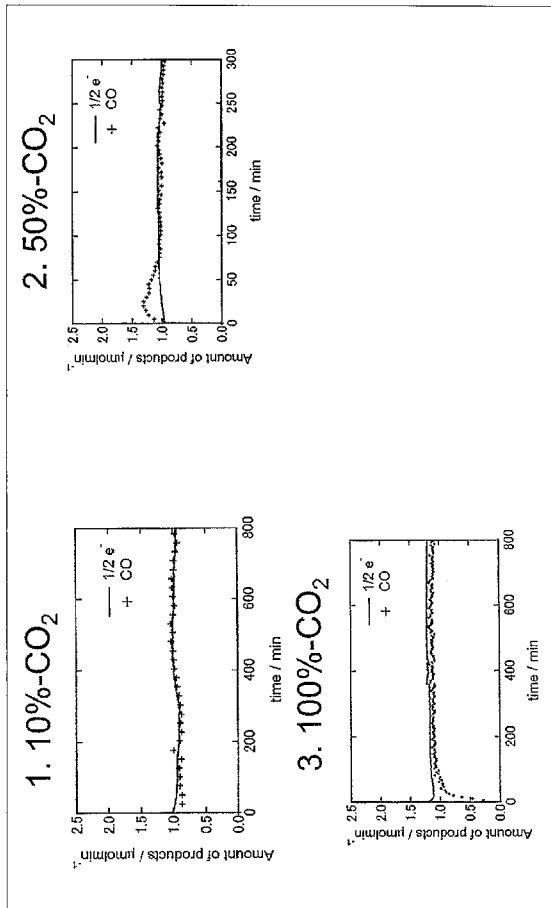
【 図 5 】



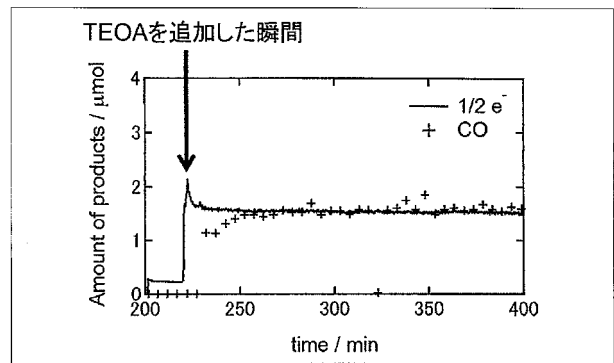
【 図 6 】



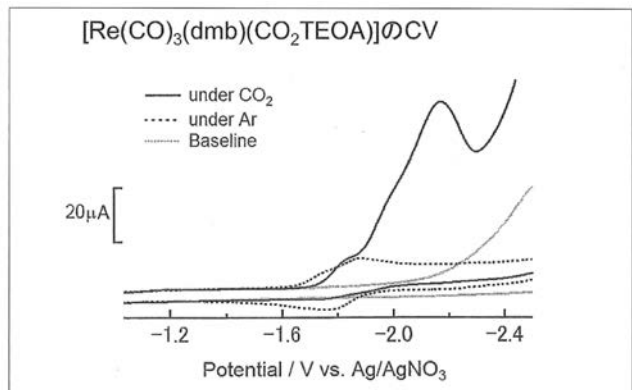
【 図 7 】



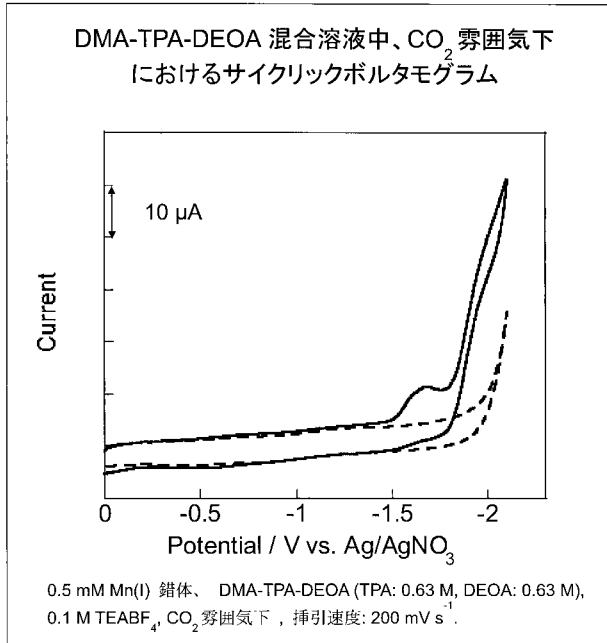
【 図 8 】



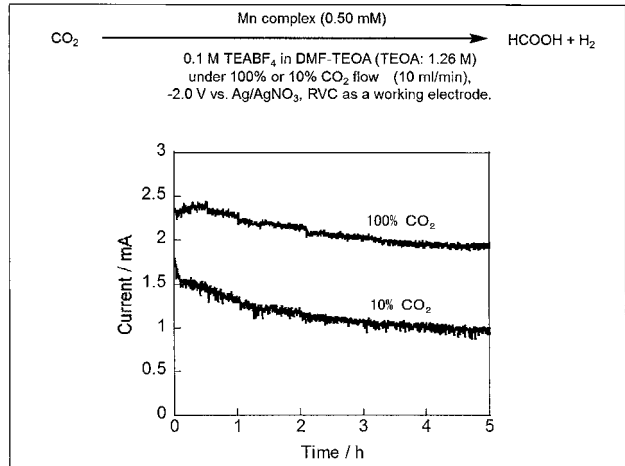
【 図 9 】



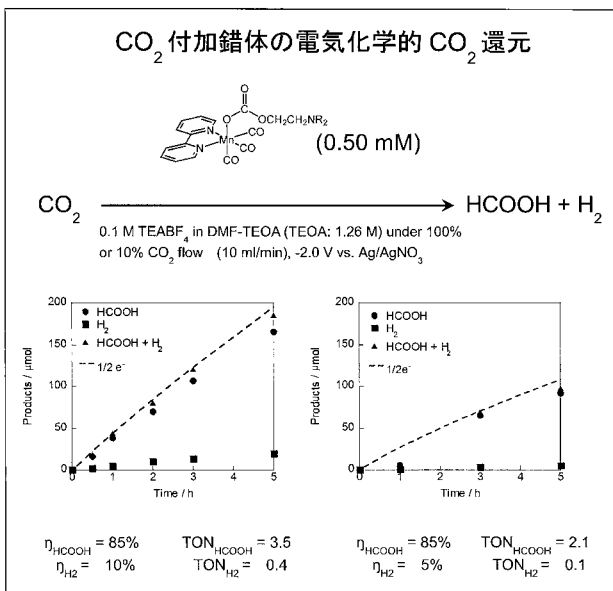
【 図 1 0 】



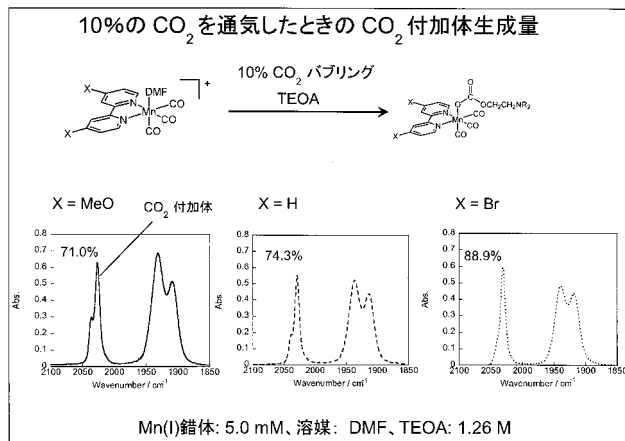
【 図 1 1 】



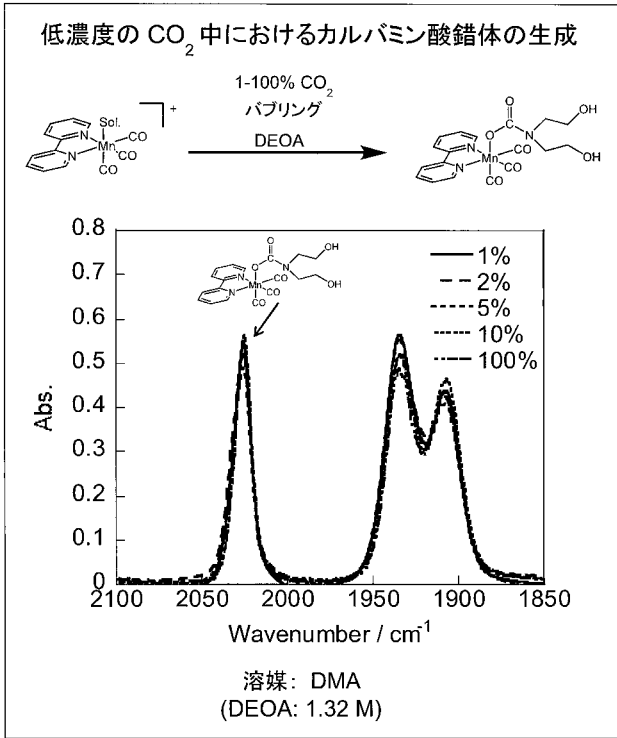
【 図 1 2 】



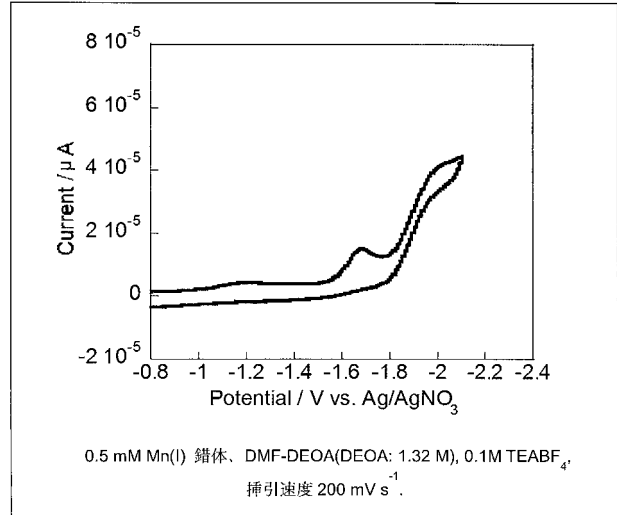
【 図 1 3 】



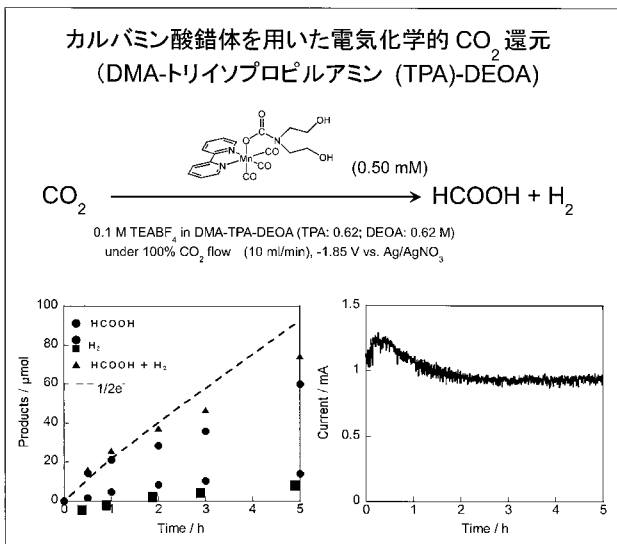
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/053558
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C25B1/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C07D213/22(2006.01)i, C07D213/61(2006.01)i, C07D213/68(2006.01)i, C07F13/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B1/00, B01J31/22, C01B31/18, C07D213/22, C07D213/61, C07D213/68, C07F13/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	MORIMOTO Tatsuki et al., CO2 Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine, J Am Chem Soc, 2013.11.13, Vol.135 No.45, Page.16825-16828	9-11 <u>1-8, 25-30</u> 12-24
X Y A	HORI H et al., Efficient photocatalytic CO2 reduction using [Re(bpy)(CO)3{P(OEt)3}] <sup>+</sup> , J Photochem Photobiol A Chem, 1996.05.31, Vol.96 No.1/3, Page.171-174	9-11 <u>1-8, 25-30</u> 12-24
X Y A	Kohei OKAMOTO et al., "Photocatalytic CO2 Reduction Using Manganese(I) Bipyridine Carbonyl Complexes with Phosphorous Ligands", 94th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring Koen Yokoshu, 12 March 2014 (12.03.2014), vol.94th, no.2, page 434	18-23 <u>12-17</u> 1-11, 24-30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 April 2016 (27.04.16)		Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053558

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u> A	JP 2014-62038 A (Kyoto University), 10 April 2014 (10.04.2014), claims; paragraphs [0003] to [0008], [0025] to [0027], [0039] (Family: none)	24, 26, 29 <u>1-8, 12-17,</u> <u>25-30</u> 9-11, 18-23
X <u>A</u>	STOR G J et al., The Remarkable Photochemistry of fac-XMn(CO) <sub>3</sub> ( $\alpha$ -diimine)(X=Halide): Formation of Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ( $\alpha$ -diimine) <sub>2</sub> via the mer Isomer and Photocatalytic Substitution of X- in the Presence of PR <sub>3</sub> , Organometallics, 1994.07, Vol.13 No.7, Page.2641-2650	21-23 <u>1-20, 24-30</u>
A	KOBAYASHI Katsuaki et al., Selective Generation of Formamides through Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds, Angew Chem Int Ed, 2014.10.27, Vol.53 No.44, Page.11813-11817	1-30
A	WO 2012/091045 A1 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text & US 2013/0277209 A1	1-30
A	JP 2011-82144 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text (Family: none)	1-30



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 3 5 5 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25B1/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C01B31/18(2006.01)i, C07D213/22(2006.01)i, C07D213/61(2006.01)i, C07D213/68(2006.01)i, C07F13/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25B1/00, B01J31/22, C01B31/18, C07D213/22, C07D213/61, C07D213/68, C07F13/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JDreamIII), CAPlus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y A	MORIMOTO Tatsuki 他6名, CO2 Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine, J Am Chem Soc, 2013.11.13, Vol.135 No.45, Page.16825-16828	9-11 <u>1-8, 25-30</u> 12-24	
X Y A	HORI H 他4名, Efficient photocatalytic CO2 reduction using [Re(bpy)(CO)3{P(OEt)3}]+, J Photochem Photobiol A Chem, 1996.05.31, Vol.96 No.1/3, Page.171-174	9-11 <u>1-8, 25-30</u> 12-24	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 27.04.2016		国際調査報告の発送日 17.05.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 向井 佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 5078

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/053558
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	岡本耕平 他3名, リン配位子を有するマンガナビピリジンカルボ ニル錯体を用いた CO2 還元光触媒反応, 日本化学会第94春季年会 講演予稿集, 2014.03.12, Vol.94th No.2, Page.434	18-23 <u>12-17</u> 1-11, 24-30
X Y A	JP 2014-62038 A (国立大学法人京都大学) 2014.04.10, 特許請求の範囲、【0003】 - 【0008】、 【0025】 - 【0027】、【0039】 (ファミリーなし)	24, 26, 29 <u>1-8, 12-17,</u> <u>25-30</u> 9-11, 18-23
X A	STOR G J 他3名, The Remarkable Photochemistry of fac-XMn(CO)3( $\alpha$ -diimine) (X=Halide): Formation of Mn2(CO)6( $\alpha$ - diimine)2 via the mer Isomer and Photocatalytic Substitution of X- in the Presence of PR3, Organometallics, 1994.07, Vol.13 No.7, Page.2641-2650	21-23 <u>1-20, 24-30</u>
A	KOBAYASHI Katsuaki 他3名, Selective Generation of Formamides through Photocatalytic CO2 Reduction Catalyzed by Ruthenium Carbonyl Compounds, Angew Chem Int Ed, 2014.10.27, Vol.53 No.44, Page.11813-11817	1-30
A	WO 2012/091045 A1 (株式会社豊田中央研究所) 2012.07.05, 全文 & US 2013/0277209 A1	1-30
A	JP 2011-82144 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.04.21, 全文 (ファミリーなし)	1-30

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J 31/22 (2006.01)</b>	B 0 1 J	31/22		M
C 0 1 B 32/40 (2017.01)	B 0 1 J	31/22		Z
	C 0 1 B	32/40		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

## 【要約の続き】

いてもよい窒素原子含有複素環を示し、

R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、残余は水素原子を示し、

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>の1～3個は、同一又は異なって置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基を示し、残余は水素原子又はヒドロキシ基を示す。) )

で表される金属錯体とを反応させる工程、

(b) 二酸化炭素と一般式(1)で表される金属錯体の反応物に電圧を印加する工程。

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。