

RuRe 超分子光触媒による CO₂ 還元機構に関する研究

(東工大理¹・九大理²) ○鴨川 径¹・下田 侑史²・宮田 潔志²・恩田 健²・玉置 悠祐¹・石谷 治¹

Mechanistic study of CO₂ reduction using a Ru-Re supramolecular photocatalyst (¹ *School of Science, Tokyo Institute of Technology* ² *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University*) ○ Kei Kamogawa¹, Shimoda Yushi², Kiyoshi Miyata², Ken Onda², Yusuke Tamaki¹, Osamu Ishirani¹

A supramolecular photocatalyst consisting of [Ru(diimine)₃]²⁺-photosensitizer and *fac*-Re[(diimine)(CO)₃L]ⁿ⁺-catalyst units can reduce CO₂ to CO with high selectivity and efficiency. In this presentation, we report mechanistic study of photocatalytic CO₂ reduction using **RuC2Re** based on time-resolved visible and IR spectroscopies and electrochemistry. Changes of vibrational energy of not only the carbonyl ligands but also inserted CO₂ into the Re unit after photochemical electron transfer were successfully observed by using the time-resolved IR spectroscopy. These results revealed the kinetics, the structure, and the reactivity of one-electron reduced species of **RuC2Re** as a key intermediate. In addition, the kinetics of the subsequent reaction of the one-electron reduced species was examined by cyclic voltammetry method.

Keywords : CO₂ reduction; Photocatalyst; Time resolved spectroscopy

Ru[(diimine)₃]²⁺型レドックス光増感剤と *fac*-Re[(diimine)(CO)₃L]ⁿ⁺型触媒を結合した超分子光触媒は、高い選択性と効率で CO₂ を CO へと還元する光触媒として機能する^[1]。この Re 触媒部は高い CO₂ 捕集能を有し、これが超分子光触媒の優れた光触媒活性の一因となっている。脱プロトン化されたトリエタノールアミン配位子と Re(I)の

結合に CO₂ が挿入されることにより CO₂ 付加錯体 **RuC2Re** (Figure 1) が生成する。この CO₂ 捕集が効率よく進行するため、RuRe 超分子光触媒は低い CO₂ 濃度においても高い光触媒活性を示す^[2]。このように、光触媒的 CO₂ 還元において重要な役割を果たす CO₂ 付加錯体であるが、その CO₂ 還元機構は未解明な点が多い。

本研究では、**RuC2Re** による CO₂ 還元触媒反応を主に時間分解可視・赤外分光法を用いて詳細に検討した。その結果、光触媒反応の重要な中間体である一電子還元種の生成過程と安定性を明らかにした。また、電気化学的な手法により、一電子還元種の後続反応の速度論を検討したので合わせて報告する。

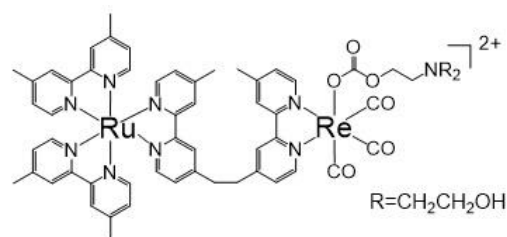


Figure 1. 超分子光触媒 **RuC2Re**

[1] Y. Tamaki, O. Ishitani *et al.*, *ACS Catal.* **2017**, 7, 3394.

[2] Y. Tamaki, O. Ishitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13818.