アルコシキビスカルボニル Re(I)錯体による CO_2 捕集と電気化学的 CO_2 還元反応への応用

（東工大理）○藤野 優太・玉置 悠祐・石谷 治 [1]

CO_2 capture of alkoxi biscarbonyl Re(I) complexes and application to electrochemical CO_2 reduction.

([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuta Fujino , Yusuke Tamaki , Osamu Ishitani

CO_2 reduction catalyzed by metal complexes has attracted attention as a solution to the problems of global warming and depletion of energy and carbon resources. However, there is a problem that the catalytic performances of the reported catalysts are low under low concentration of CO_2. We already found that *fac*-[Re(diimine)$(CO)_3(OC_2H_4NR_2)$] ($-OC_2H_4NR_2$ = deprotonated triethanolamine) can capture CO_2 even from low concentration of CO_2, such as 10%, to form a carbonate ester complex (CO_2 adduct),[1] and the captured CO_2 can be photocatalytically and electrocatalytically reduced to CO[2,3]. In this study, we tried to improve the reactivity of the Re(I) complex with low concentration of CO_2 by introducing a phosphorus ligand with strong σ donation into the trans position of the $-OC_2H_4NR_2$ ligand for improving the nucleophilicity of the complex to CO_2. As a result, the reactivity with CO_2 was improved 4 to 6 times compared to the corresponding tricarbonyl complex. Electrochemical reduction of CO_2 by using these complexes are also reported.

Keywords： Re(I) complexes, Electrochemical catalysts, CO_2 capturing, CO_2 reduction

金属錯体を触媒とした CO_2 還元は地球温暖化や炭素・エネルギー資源の枯渇問題に対する解決策として注目を集めている。しかし報告された触媒には、基質である CO_2 が高濃度で共存しなければ触媒性能が低くなってしまうという問題が残されている。我々は、*fac*-[Re(diimine)$(CO)_3(OC_2H_4NR_2)$] ($-OC_2H_4NR_2$ = deprotonated triethanolamine)が、10%程度の低濃度 CO_2 とでも反応し炭酸エステル錯体を形成することを報告している [1]。この CO_2 捕集反応を利用することで、10%程度の低濃度 CO_2 雰囲気下でも光触媒的および電気化学触媒的に効率よく CO_2 を CO へと還元する事にも成功している [2,3]。本研究では、CO_2 との反応性のさらなる向上を目指し、CO_2 との反応に関与する $-OC_2H_4NR_2$ 配位子の trans 位に、σ供与性の強いリン配位子を導入することで Re(I)錯体の CO_2 に対する求核性を向上させた。その結果、CO_2 との反応性が従来の 4～6 倍向上した（式 1）。発表では、これらの Re(I)錯体を触媒として用いた電気化学的な CO_2 還元反応に関しても報告する。

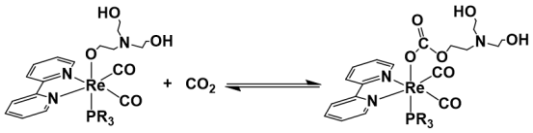

Figure 1. CO_2 付加体の形成

[1] T, Morimoto, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 16825-16828.
[2] T. Nakajima, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13818–13821.
[3] H. Kumagai, O. Ishitani, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1597–1606.

© The Chemical Society of Japan