

可視光を用いた光触媒的窒素還元反応の高効率化

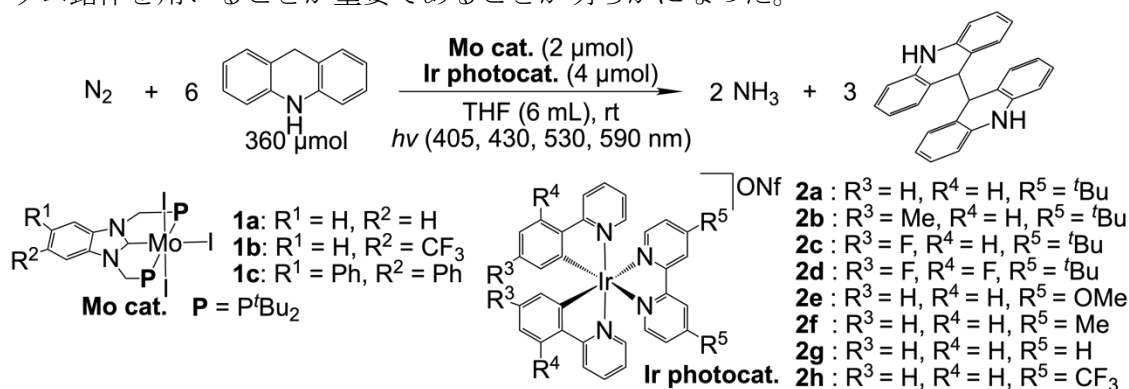
(東大院工) ○久保 貴裕・山崎 康臣・西林 仁昭

Visible-Light-Driven Photocatalytic Nitrogen Fixation with High Efficiencies (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takahiro Kubo, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

In recent years, ammonia has attracted attention as a new energy carrier and the development of a green synthesis method for ammonia is desired to build a sustainable society. Quite recently, we have developed visible-light-driven uphill-type ammonia production. Ammonia was produced photocatalytically under ambient conditions and visible-light irradiation using molybdenum complexes bearing PCP-type pincer ligands as catalysts, an iridium complex as a photosensitizer, and dihydroacridine as a hydrogen atom donor. In this reaction system, the quantum yield of the catalytic reaction is only 0.6%. Therefore, further improvement in the reaction efficiency is required. As an extensive study, we have newly investigated catalytic ammonia production using the molybdenum complexes and iridium complexes bearing electron-donating and -withdrawing groups on the bipyridine and phenylpyridine ligands. As a result, to obtain higher quantum yields, it is critical to reduce the internal filter effect by molybdenum complexes and to use iridium complexes having a strong reducing power for promoting the reduction of molybdenum complexes.

Keywords : Nitrogen Fixation; Ammonia Production; Photocatalytic Reaction; Molybdenum Complexes

近年、新たなエネルギー源としてアンモニアが注目されており、持続可能な社会実現に向けたグリーンなアンモニア合成法の開発が望まれる。当研究室ではこれまで光エネルギーを用いたエネルギー蓄積型アンモニア合成反応について研究してきた。最近になり、PCP型ピンサー配位子を持つモリブデン錯体触媒 (**1a, 1b**)、イリジウム光増感錯体 (**2a**)、ジヒドロアクリジン (H原子供与体) を用いた際に、室温・常圧という温和な反応条件下、可視光照射により窒素からアンモニアが光触媒的に生成することを発見した¹⁾。本反応における量子収率は0.6%と十分ではなく、改善が望まれる。これらの研究の一環として、今回我々は、モリブデン錯体 (**1a-1c**) と様々な電子供与性、または求引性の置換基を有するビピリジン配位子やフェニルピリジン配位子を持つイリジウム錯体 (**2a-2h**) を用いた光触媒的アンモニア合成反応を行った。この光触媒反応の結果と、モリブデン錯体とイリジウム錯体の光物性を調査した結果から、高い量子収率を得るためには、モリブデン錯体による内部フィルター効果を低減させること、及びモリブデン錯体への電子移動を促進する高い還元力を有したイリジウム錯体を用いることが重要であることが明らかになった。



1) Y. Ashida, Y. Onozuka, K. Arashiba, A. Konomi, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Yamazaki, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7263.