

・アントリル基を導入したレニウム錯体触媒による光化学的な二酸化炭素還元反応

(立教大院理¹・阪公大人工光合成セ²・東工大理³・広島大先進理工⁴) ○瀧本 翔¹・櫻井 翔太¹・中藺 孝志²・玉置 悠祐³・石谷 治^{3,4}・和田 亨¹

Photochemical CO₂ Reduction Catalyzed by a Rhenium Complex Introduced an Anthryl Group
(¹Graduate school of Science, Rikkyo University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University, ³Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, ⁴Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Sho Takimoto¹, Shota Sakurai¹, Takashi Nakazono², Yusuke Tamaki³, Osamu Ishitani^{3,4}, Tohru Wada¹

fac-Re(bpy)(CO)₃Cl (**1**) has known as an efficient catalyst for photochemical CO₂ reduction (PCR). This study revealed that the analogue substituted an anthryl group on bpy (**2**) shows high catalytic activity for PCR. When visible light ($\lambda \geq 400$ nm) was irradiated toward the CO₂-saturated DMF/TEOA (triethanolamine) solution containing **2** and BIH as a catalyst and sacrificial reductant, respectively, **2** selectively evolved CO with TON = 1361, TOF_{max} = 96.4 min⁻¹.

光化学的な CO₂還元反応は、大気中の CO₂濃度を低減するばかりではなく、炭素資源として再利用するために重要な反応である。*fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl](**1**)は光化学的に CO₂を COへ選択的に還元することが知られている¹。しかし、**1**は可視領域のモル吸光係数が小さく、光吸収効率や反応量子収率には改善の余地が残る。本研究では、**1**の bpy 上に光吸収部位としてアントリル基を導入した錯体 **2**が、光化学的な CO₂還元反応に対して、**1**を超える高い触媒活性を示すことを明らかにした(図1)。本発表では、**2**を触媒とする光化学的な CO₂還元反応の詳細と、**2**の光物性に基づいて反応機構について議論する。

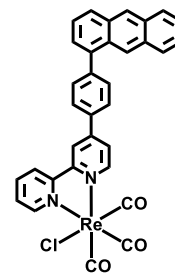


図1. 錯体 **2** の構造

犠牲還元剤として BIH (BIH = Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole)を含む DMF/TEOA(4/1, TEOA = triethanolamine)に、触媒として **1**あるいは **2**を加え、CO₂をバブリングしながら 450 nm 以上の可視光を照射したところ、COが選択的に生成した(図2)。**2**は TON = 1248、TOF = 35.1 min⁻¹を示し、**1**(TON = 118、TOF = 2.70 min⁻¹)を大きく上回った。また、400 nm 以上の光を照射して同様の測定を行ったところ、**2**は TON = 1361、TOF = 96.4 min⁻¹を示し、反応速度の著しい向上が見られた。この反応速度の向上は錯体 **1**では確認されなかったことから(**1**:TON = 96.4、TOF = 4.03 min⁻¹)、**2**による光化学的 CO₂還元反応ではアントリル基が重要な役割を果たしていることが分かった。

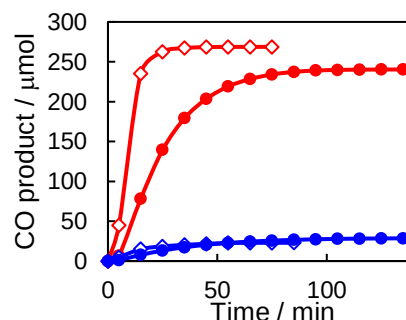


図2. 可視光($\lambda \geq 450$ nm:●, $\lambda \geq 400$ nm:◇)照射による錯体 **1**(赤)及び **2**(青)を触媒とした CO₂還元反応

【参考文献】

1. J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 9, 536-538.