

二重 N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体触媒による二酸化炭素還元反応

(立教大院理¹・大阪公大人工光合成研究セ²) ○菅原 大地¹・伊藤 喬¹・中藺 孝志²・和田 亨¹

CO₂ Reduction Reaction Catalyzed by a Doubly N-confused Hexaphyrin Dinuclear-Iron Complex (¹*Graduate School of Science, Rikkyo University*, ²*Research Centre for Artificial Photosynthesis (ReCAP), Osaka Metropolitan University*) ○Daichi Sugawara,¹ Takashi Ito,¹ Takashi Nakazono,² Tohru Wada¹

The catalytic activity of dinuclear iron complex with doubly N-confused hexaphyrin (**Fe₂DNCH**) for CO₂ reduction was investigated. Cyclic voltammogram (CV) of the acetonitrile solution of **Fe₂DNCH** showed six-step one-electron reduction waves. After saturation of the solution with CO₂, a large anodic current derived from CO₂ reduction was observed at the potential below -1.38 V, indicating that the five-electron reduced form of **Fe₂DNCH** is the active species of catalytic CO₂ reduction. Visible-light irradiation (430-510 nm) to the acetonitrile-water mixed solution(10/1) containing **Fe₂DNCH**, [Ru(dmb)₃](PF₆)₂, and BIH as a catalyst, a photosensitizer, and sacrificial reagent, respectively, **Fe₂DNCH** selectively evolved CO with TON = 400 and TOF = 7.2 min⁻¹.

Keywords : Iron Complex; CO₂ reduction, N-confused hexaphyrin; Dinuclear complex.

エネルギー・環境問題を解決するには、太陽光エネルギーで CO₂ を有用な化学物質へと変換する触媒の開発が重要である。近年、地球上に豊富に存在する鉄ポルフィリン錯体が、CO₂ 還元反応に対して高い触媒活性を示すことが報告された¹。そこで我々は、環拡張ポルフィリンの一種である二重 N-混乱ヘキサフィリンに着目した²。広いπ共役系を有する DNCH は、安定な二核錯体を形成し、ポルフィリンに比べてより低電位で多電子の還元が可能である。本研究では二核鉄錯体 **Fe₂DNCH** (図 1) を触媒とした光化学的な二酸化炭素還元反応と、その反応機構について検討した。

Fe₂DNCH のアセトニトリル溶液の CV は、開回路電位から負電位側に六段階の可逆な還元波を示した (図 2)。この溶液に二酸化炭素を吹き込むと、-1.38 V (vs. SCE) から触媒電流が観測された。プロトン源として水を添加すると、触媒電流値が増加した。続いて、触媒として **Fe₂DNCH**、光増感剤として[Ru(bpy)₃](PF₆)₂、犠牲還元剤として BIH を含むアセトニトリル/水 (10/1) 混合溶液に可視光(430-510 nm)を照射したところ、選択的に CO が生成した。触媒の TON は 400、TOF は 7.2 min⁻¹ だった。

[1] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani and M. Robert, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 70-88. [2] M. Suzuki, M. C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim and A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 1754-1759.

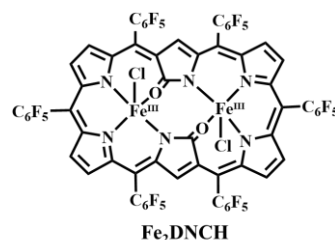


図 1. Fe₂DNCH の構造

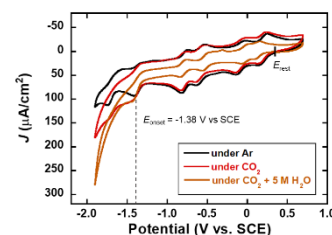


図 2. Ar (黒) および CO₂ (赤) 飽和した Fe₂DNCH のアセトニトリル溶液の CV.