

## ビピリジン誘導体と Fe イオンとの混合触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応 —配位立体障害としてのメチル基の影響—

(群馬大院理工) ○黒須雅雄・門司泰征・竹田浩之・浅野素子

Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Using Mixed Catalyst of Bipyridine Derivatives and Fe ion – Effect of Methyl Groups as a Steric Hinderance for Metal Coordination– (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.) ○Masao Kurosu, Taisei Monji, Hiroyuki Takeda, Motoko S. Asano

A mixed catalyst of Fe ions and aromatic ligands proceeds photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible-light irradiation. In this case, it is effective to suppress coordinating ability of the aromatic ligands to the Fe ions for the CO<sub>2</sub> reduction. In this study, we investigated the effect of introduction of methyl groups into direction to the Fe coordination of the bipyridine derivatives as an aromatic ligand. It was found that photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction proceeded without the methyl groups when a bipyridine derivative was applied as an aromatic ligand.

Keyword: CO<sub>2</sub> reduction; Fe ion; Bipyridine; First Transition Metal Complexes; Photocatalyst

Fe イオンとフェナントロリン系配位子(phen)とを CH<sub>3</sub>CN–TEOA 混合溶液中で共存させることにより CO<sub>2</sub> 還元触媒として機能することが報告されている<sup>1)</sup>。この際、金属配位方向に立体障害としてメチル(Me)基を導入することで CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応が進行する。一方、同様の立体障害を有したビピリジン系配位子(R<sub>2</sub>dmb, 図 1)を用いた場合にも、R として電子求引性基を導入することにより、混合触媒の配位子として作用することを見出した<sup>2)</sup>。今回、Me 基による立体障害の効果を検証するため、Me 基を有さない R<sub>2</sub>bpy を混合触媒の配位子として CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応を行った。Cu(I)錯体光増感剤、および還元剤 BIH 共存下における光触媒反応により CO の生成が確認された(図 1)。5 時間の可視光照射により TON (Fe イオン量を基準としたターンオーバー数)は、39 となった。R<sub>2</sub>dmb を用いた場合(TON = 45)と同等の CO が生成したことから、Me 基による立体障害の効果は phen の場合に比べて小さいことがわかった。この結果は、光触媒反応中、phen では Me 基導入により Fe イオンとの錯体形成を適度に抑制させる必要があったのに対し、bpy 系配位子ではピリジン環間のねじれにより、Fe イオンとの配位能を十分に抑制できたことを示唆している。

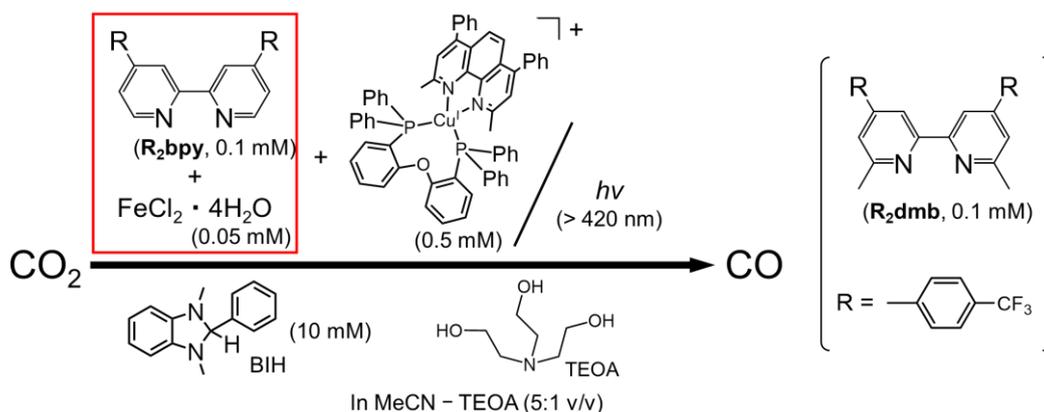


図 1. Fe イオンとビピリジン系配位子の混合触媒を用いた光触媒反応。

- 1) 竹田、入交、水谷、野澤、足立、小池、石谷、2018 年光化学討論会、2018 年、1P-039.
- 2) 黒須、竹田、浅野、日本化学会 第 102 春季年会、2022 年、P1-2vn-23.