

## カルボニル Re(I)錯体内包ドナーアクセプター型共役系高分子による光化学的 CO<sub>2</sub> 還元

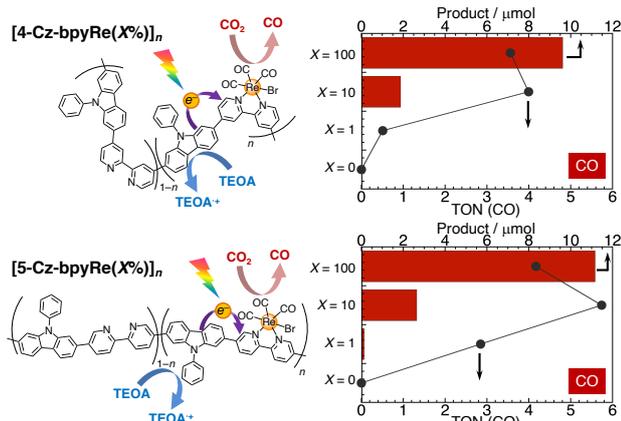
(中大理工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○宮川 竜一<sup>1</sup>・板垣 廉<sup>1</sup>・張 浩徹<sup>1</sup>・中田 明伸<sup>1,2</sup>  
 Photochemical CO<sub>2</sub> Reduction by Donor-Acceptor Conjugated Polymers Incorporating Rhenium(I) Carbonyl Complex (<sup>1</sup>Chuo Univ., <sup>2</sup>PRESTO/JST)  
 ○Ryuichi Miyakawa,<sup>1</sup> Ren Itagaki,<sup>1</sup> Ho-Chol Chang,<sup>1</sup> Akinobu Nakada<sup>1,2</sup>

Although conjugated polymers have attracted attention as photocatalysts in recent years, there are few reports of conjugated polymers that selectively reduce CO<sub>2</sub>. In this study, we synthesized donor-acceptor type polymers consisting of 9-phenylcarbazole and 2,2'-bipyridine skeletons, to which a tricarbonyl Re(I) complex was introduced as a CO<sub>2</sub> reduction site. In addition, we found the effects of the amount of Re(I) complex introduced and donor-acceptor structure on the photocatalytic activities.

**Keywords** : Photocatalyst; Conjugated polymer; CO<sub>2</sub> reduction; Donor-Acceptor; Re(I) complex

近年共役系高分子が光触媒として注目されているが、明確な触媒サイトを持たないものが多いことから CO<sub>2</sub> の選択還元に関する報告例は少ない。<sup>1</sup> 本研究では、9-phenylcarbazole (Cz) と 2,2'-bipyridine (bpy) 骨格からなるドナーアクセプター型高分子に、CO<sub>2</sub> 還元触媒であるトリカルボニル Re(I)錯体を配位結合によりピピリジン部に導入した高分子光触媒を合成した。さらに、Re(I)錯体の導入割合/高分子主鎖の構造が光触媒活性に与える影響の解明を検討した。

**N-Br<sub>2</sub>bpy** (4,4'- (*N* = 4) or 5,5'- (*N* = 5) dibromobipyridine) とジボロン酸エステル基を有する Cz を鈴木カップリング<sup>2</sup>により重合し、続けてピピリジン骨格に対して *X*% の [Re(CO)<sub>3</sub>Br] を反応させることで、様々な比率で Re(I)錯体骨格を導入したドナーアクセプター型高分子 ([*N*-Cz-bpyRe(*X*%)]<sub>*n*</sub>; *X* = 0, 1, 10, 100) を合成した。得られた高分子は CO<sub>2</sub> 雰囲気下、電子源としてトリエタノールアミンを 20%含む DMA 溶液中、λ > 400 nm の可視光照射により CO<sub>2</sub> 還元の生成物である CO を高選択的に生成した。その CO 生成量は Cz と bpy の連結位置および Re(I)錯体の導入量に依存し、[**5-Cz-bpyRe(10%)**]<sub>*n*</sub> が最大の触媒回転数 (TON = 5.7) を示した (Figure)。当日はモデル分子の分光/電気化学特性から、Re(I)錯体の導入割合/高分子主鎖の構造が光触媒活性に与える影響を報告する。



**Figure.** 共役系高分子による CO<sub>2</sub> 還元反応

1) H. Chou *et al*, *ChemCatChem*. **2020**, *12*, 689-704. 2) A. Biffis *et al*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249-2295.