TADF 有機分子を光増感剤として用いた CO2 還元光触媒反応

(東理大理¹•Univ. Bologna²•東工大理³)○井上 麗¹•Elena Bassan²•Pier Giorgio Cozzi²•Francesco Calogero²•Paola Ceroni²•玉置 悠祐³•石谷 治³

Photocatalytic reaction for CO₂ reduction using TADF organic molecules as photosensitizers (¹Faculty of Science, Tokyo University of Science, ¹Dipartimento di Chimica Ciamician, Universita' di Bologna, ³Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology) ○ Rei Inoue,¹ Elena Bassan,² Pier Giorgio Cozzi,² Francesco Calogero,² Paola Ceroni,² Yusuke Tamaki,³ Osamu Ishitani³

Photocatalytic reactions using metal complexes for CO₂ reduction have attracted much attention. In most of the reported systems, rare metals such as Ru are used as a central metal ion of photosensitizers to drive photochemical electron transfer from an electron donor to a catalyst. For developing photosensitizers composed of only abundant elements, in this study, we focused on organic molecules that exhibit thermal activation delayed fluorescence (TADF) due to their long excitation lifetime, and developed a CO₂ reduction photocatalytic systems using these molecules as the photosensitizers. One of the TADF molecules 4DPAIPN with strong absorption of visible light and long excitation lifetime worked as the good photosensitizer in the visible light driven photocatalytic system with a Mn(I) catalyst and BIH as a reductant for CO₂ reduction giving to CO and HCOOH as main products.

Keywords: photocatalytic CO₂ reduction; TADF; Mn(I) complex; Organic photosensitizer

近年、金属錯体を用いた CO_2 還元光触媒反応が注目されている。しかし現状のシステムの多くは、光吸収により電子移動を駆動する光増感剤に Ru などの希少金属を用いているという問題がある。そこで本研究では、熱活性遅延蛍光(TADF)を示す有機分子に着目し、これをレドックス光増感剤に用いた CO_2 還元光触媒系の開発を試みた。いくつかの TADF 有機分子の光触媒特性を調べてみた結果、下式の構造を示す4DPAIPN がレドックス光増感剤として優れた性能を示すことを見出した。4DPAIPNは510 nm までの可視光を吸収し、72 μ s の励起寿命を示した。これを光増感剤として用い、下式の構造を示す Mn(I)触媒及び還元剤 BIH と組み合わせて可視光を照射することで CO_2 が CO と HCOOH へと光触媒的に還元された。

$$CO_{2} \xrightarrow{Ph}_{N} \xrightarrow{Ph}_{CO} \xrightarrow{Ph}_{N} \xrightarrow{Ph}_{Ph} \xrightarrow{N}_{Ph} \xrightarrow{Ph}_{N} \xrightarrow{Ph}_{Ph}$$

$$CO_{2} \xrightarrow{HCOOH}$$

$$in DMA-TEOA$$

$$BIH$$