

ヘテロレプティック型 Cu(I) ビピリジン錯体を光増感剤とした CO₂ 還元光触媒反応

(群馬大院理工¹) ○竹田 浩之¹・高橋 昂平¹・並木 優衣¹・浅野 素子¹

Photocatalytic CO₂ Reduction Using Heteroleptic Cu(I) Bipyridine Complexes as a Photosensitizer (¹*Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.*) ○Hiroyuki Takeda,¹ Kohei Takahashi,¹ Yui Namiki,¹ Motoko S. Asano¹

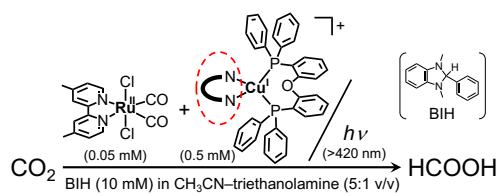
Heteroleptic Cu(I) bipyridine complexes worked as a redox photosensitizer in a photocatalytic CO₂ reduction using a Ru complex as a catalyst. The Cu(I) complexes having a 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine ligand bearing ph or 4-CF₃ph groups showed MLCT absorption bands in a range of 340–480 nm. By visible-light irradiation over 420 nm to the reaction solution, HCOOH was catalytically produced under a CO₂ atmosphere.

Keywords : Cu Complex; Redox Photosensitizer; Photocatalyst; CO₂ Reduction; Bipyridine Complex

芳香族ジイミン配位子を有する Cu(I)錯体は、室温溶液中において長寿命の発光を示す。このため、希少金属フリーな光機能性材料としての応用が期待されている。特にリン配位子を併せ持つヘテロレプティック型 Cu(I)錯体は、光触媒反応における光増感剤として注目されている¹⁾。しかし、これまで用いられてきた芳香族ジイミン配位子は、1,10-フェナントロリン(**phen**)誘導体がほとんどであった²⁾。本研究では、2,2'-ビピリジン (**bpy**)を有する Cu(I)錯体を光増感剤とし CO₂還元光触媒反応を試みた。

6,6'位にメチル基を導入した **bpy** (**6dmb**) と、さらに 4,4'位に **ph** 基を導入した **ph-6dmb**、および 4-CF₃ph 基を導入した **CF₃ph-6dmb** を用い、二座リン配位子を併せ持つ Cu(I)錯体を合成した。いずれの錯体も 340–480 nm の領域に Metal-to-ligand Charge Transfer (MLCT)吸収帯を示した。触媒として *cis,trans*-Ru^{II}(**4dmb**)(CO)₂Cl₂ (**4dmb** = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)を用い、CO₂雰囲気下、有機溶媒中において 420 nm 以上の光を照射すると、触媒的な HCOOH の生成が確認された(表 1)。**phen** 誘導体を有する Cu(I)錯体を用いた場合と同等の反応が進行したことから、CO₂還元光触媒反応において、**6dmb** 誘導体を有するヘテロレプティック型 Cu(I)錯体が光増感剤として機能することがわかった。

Table 1. Photocatalytic CO₂ Reduction Using Cu(I) Bipyridine Complexes as a Photosensitizer



N	Irradn. Time / h	Products (TON ¹⁾)		
		HCOOH	CO	H ₂
	1	49.1	n.d. ²⁾	4.8
	5	109.0	2.1	11.5
	1	66.8	n.d. ²⁾	2.7
	5	169.4	n.d. ²⁾	6.9
	1	59.6	n.d. ²⁾	3.1
	5	106.2	n.d. ²⁾	6.1

1) TON, turnover number based on the amount of Ru catalyst. 2) Not detected.

1) Takeda, H.; Monma, Y.; Ishitani, O. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11973.

2) Takeda, H.; Shimo, M.; Yasuhara, G.; Kobori, K.; Asano, M. S.; Amao, Y. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 69.