

Ru(II)-Re(I)超分子光触媒による CO₂ 還元反応と Re テトラカルボニル中間体に関する研究

(東工大理) ○鴨川 径・玉置 悠祐・石谷 治

Study of Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalytic CO₂ Reduction and Re Tetracarbonyl Intermediates (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kei Kamogawa, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

A supramolecular photocatalyst consisting of [Ru(diimine)₂(BL)]²⁺-photosensitizer and *fac*-Re^I[(BL)(CO)₃L]ⁿ⁺-catalyst units can reduce CO₂ to CO with high selectivity and efficiency in a TEOA-DMSO mixed solution containing an sacrificial electron donor (BL = bridging ligand, TEOA = triethanolamine). In this work, this photocatalytic reaction was investigated in details, and we found that a carboxylate complex, [Re^I(diimine)(CO)₃(C(O)OCH₂CH₂NR₂)] (R=CH₂CH₂OH), was formed during the photocatalytic reaction. This species is produced by the addition of deprotonated TEOA to the Re(diimine)(CO)₄, which is considered as an intermediate of the photocatalytic CO₂ reduction reaction.

Keywords : CO₂ reduction; Photocatalyst; Reaction mechanism; Intermediate

[Ru(diimine)₂(BL)]²⁺型光増感部と *fac*-Re(BL)(CO)₃(OC(O)OCH₂CH₂NR₂) 型触媒部からなる超分子光触媒(**1**: BL = 架橋配位子、R = CH₂CH₂OH)は、犠牲還元剤を含む TEOA-DMSO 溶液中で光照射すると高い選択性と効率で CO₂ を CO へと還元する。我々は、この錯体光触媒の活性向上のため、未解明な点が多い反応機構の解明を目指して研究を進めている^[1]。

本発表では、分光測定や電気化学測定、液体クロマトグラフィー分析などを用いた光触媒反応における反応中間体の検出と構造解析を中心に報告する。本研究により、Re 触媒部が [Re^I(dmb)(CO)₃(C(O)OCH₂CH₂NR₂)] (R=CH₂CH₂OH)変換されたにカルボキシレート錯体(**2**)が反応溶液中に蓄積していることを明らかにした。この構造は、*fac*-Re(diimine)(CO)₃Lⁿ⁺型触媒による光化学的 CO₂ 還元反応の中間体として提案されているが検出されたことのなかったテトラカルボニル錯体 Re(diimine)(CO)₄ に、脱プロトン化した TEOA が付加した錯体である^[2,3]。発表ではこの錯体の物性や光触媒反応における役割、さらには CO 放出機構についても報告する。

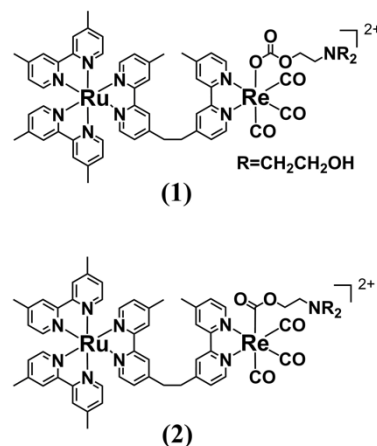


Figure 1. 超分子光触媒(**1**) および中間体(**2**)の構造

[1] K. Kamogawa, O. Ishitani, *et. al.*, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9682. [2] Y. Kou, H. Inoue, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6021. [3] T. W. Schneider, A. M. Angeles-Boza, *et. al.*, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 5473.