

## エタノール溶液中における Re(I)錯体の CO<sub>2</sub> 捕集能と電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応

(東工大理) ○宮路 雅彦、玉置 悠祐、石谷 治

CO<sub>2</sub> capture and electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions using a Re(I) complex in ethanol  
(School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Masahiko Miyaji, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

In most of reported catalytic CO<sub>2</sub> reduction systems, pure CO<sub>2</sub> were used. However, low concentration of CO<sub>2</sub> in exhaust gases from industries such as thermal power plants (3-13%) should be used for the practical application. We already reported that a Re(I) complex with deprotonated triethanolamine ligand can efficiently capture CO<sub>2</sub><sup>[1]</sup> and electrochemically reduce low concentration of CO<sub>2</sub> to CO<sup>[2]</sup> in a DMF-TEOA mixed solution. However, there is room for further improvements: DMF competes with TEOA as a ligand, which is necessary for the CO<sub>2</sub> capturing, and TEOA reduces diffusion of the Re(I) catalyst in the reaction solution due to its high viscosity. In this study, we investigated reactivities of a Re(I) complex in ethanol and found that the Re(I) complex with an ethoxide ligand can also capture CO<sub>2</sub> from low concentration CO<sub>2</sub> by insertion into the Re–O bond (Figure 1). Electrocatalytic reactions by using this CO<sub>2</sub> capturing system is also reported.

**Keywords:** Coordination Chemistry; Electrochemistry; CO<sub>2</sub> Reduction; CO<sub>2</sub> Fixation

これまで報告された多くの CO<sub>2</sub> 還元触媒は純粋な CO<sub>2</sub> を基質として用いている。これを実用的な技術とするためには、火力発電所や製鉄所からの排ガスに含まれる 3～13%の希薄な CO<sub>2</sub> を反応基質としなければならない。我々は、DMF-TEOA 混合溶媒中において、脱プロトン化したトリエタノールアミンが配位した Re(I)錯体が CO<sub>2</sub> を高効率に分子内へと取り込むことを見出した<sup>[1]</sup>。この CO<sub>2</sub> 捕集反応を活用することで、電気化学的に低濃度 CO<sub>2</sub> を直接 CO へと触媒的に還元することにも成功している<sup>[2]</sup>。しかし、DMF は TEOA と同程度の配位能を有するため、Re(I)錯体による CO<sub>2</sub> 捕集能を低下させる。さらに、TEOA は粘度が高く Re(I)錯体の溶液における拡散を低下させるため触媒反応の触媒回転速度を低下させる原因となる。これらの問題を改善することを目指し、本研究では、エタノールを溶媒として用いた場合の Re(I)錯体と CO<sub>2</sub> の反応挙動を詳細に検討した。その結果、エタノールはアルコキシドの形で Re(I)中心に配位し、この Re(I)錯体は低濃度の CO<sub>2</sub> を分子内に取り込むことができることを見出した(Figure 1)。発表では、この反応を利用した Re(I)錯体による電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応に関しても報告する。

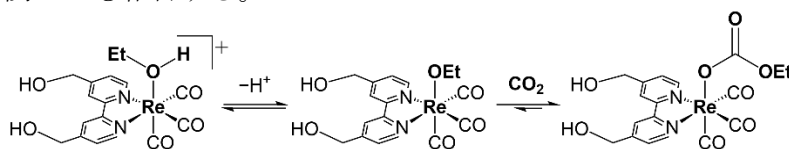


Figure 1. CO<sub>2</sub> が付加した Re(I)錯体の形成

[1] T. Morimoto, O. Ishitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825.

[2] H. Kumagai, O. Ishitani *et al.*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1597.