

・アントリル基を有するレニウム錯体触媒による二酸化炭素の光化学的還元反応

(立教大理¹・阪市大人工光合成セ²) ○瀧本 翔¹・櫻井 翔太¹・中藺 孝志²・和田 亨¹

Photochemical CO₂ Reduction Catalyzed by a Rhenium Complex Bearing Anthryl Group

(¹ Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University; ² Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Sho Takimoto¹, Shota Sakurai¹, Takashi Nakazono², Tohru Wada¹

fac-Re(bpy)(CO)₃Cl (**1**) has known as an efficient catalyst for photochemical CO₂ reduction (PCR). In this study, we founded that a Re complex bearing an anthryl group (**2**) catalyzed PCR with high quantum yield. When visible light ($\lambda \geq 450$ nm) was irradiated toward the CO₂-saturated DMF/TEOA (triethanolamine) solution containing **1** or **2** and BIH as a catalyst and sacrificial reductant, respectively, **2** showed much higher reaction rate for PCR than **1**. Based on their redox and optical properties, the roll of anthryl group of **2** in PCR is discussed.

光化学的な二酸化炭素還元反応は、大気中の二酸化炭素濃度を低減するばかりではなく、二酸化炭素を炭素資源として再利用するために重要な反応である。*fac*-[Re(bpy)(CO)₃Cl] (**1**) は二酸化炭素の光化学的還元反応を効率よく触媒することで知られている¹。多くの触媒系において、[Ru(bpy)₃]²⁺のような光増感剤と二酸化炭素還元触媒を組み合わせる必要があるが、錯体 **1** は光増感剤と触媒の両方の働きをすることで、他の光増感剤なしで光化学的な二酸化炭素還元反応を触媒することができる²。本研究では、錯体 **1** の bpy 上にアントリル基を導入した錯体 **2** が、非常に高い量子収率で二酸化炭素の光化学的還元反応を触媒することを明らかにした (図 1)。本発表では、錯体 **1** と **2** の酸化還元挙動、光物性及び触媒活性を比較し、触媒反応におけるアントリル基の役割について議論する。

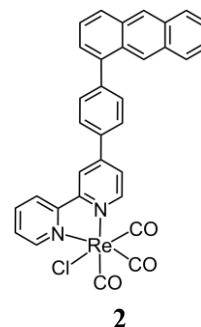


図 1. 錯体 **2** の構造

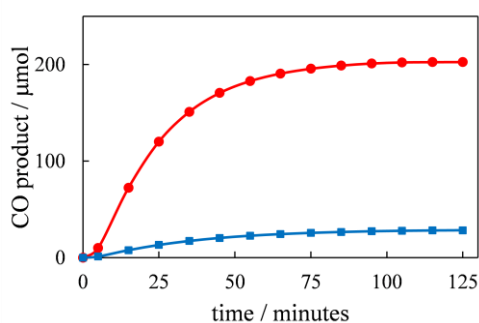


図 2. 可視光($\lambda \geq 450$ nm)照射による錯体 **1** (■) 及び **2** (●) を触媒とした二酸化炭素還元反応

犠牲還元剤として BIH (BIH = Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole) を含む DMF/TEOA(4/1, TEOA = triethanolamine) に錯体 **1** あるいは **2** を加え、CO₂ をバブリングしながら 450 nm 以上の可視光を照射したところ、CO を選択的に生成した (図 2)。錯体 **2** は TON = 882、TOF = 27.2 を示し、錯体 **1** (TON = 118、TOF = 2.70) を大きく上回った。450 nm の励起光を照射したとき、錯体 **1** と **2** の外部量子収率はそれぞれ 10.4% と 1.59% となった。

1. J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 9, 536-538.

2. H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6, 2023-2031.