

金属錯体を用いた CO₂ 還元光触媒反応における溶媒依存性

(成蹊大学¹) 浜田 彩帆¹・吉澤 直美¹・齋木 憲一郎¹・浅井 佳之¹・山崎 康臣¹・坪村 太郎¹

Solvent dependence on photocatalytic CO₂ reduction using metal complexes (¹*Seikei University*) ○Ayaho Hamada,¹ Naomi Yoshizawa,¹ Kenichiro Saiki,¹ Yasuomi Yamazaki,¹ Taro Tsubomura¹

In photocatalytic CO₂ reduction using metal complexes, mixed solvents of an organic solvent and triethanolamine (TEOA) have been mainly used. TEOA is known as an effective co-solvent that promotes the reaction between catalyst complexes and CO₂,^[1] while the effect of the main solvents on the photocatalytic reactions has not yet been fully explored. In this study, to clarify the "solvent effect" of the main solvents, we systematically measured photophysical properties of a typical Ir(III) photosensitizer (**Ir**) and photocatalytic abilities in various mixed solvents containing **Ir** and a Re(I) catalyst (**Re**).

Figure 1 shows a comparison of turnover numbers (TONs) in the photocatalytic CO₂ reduction reactions using **Ir** (25 μM), **Re** (25 μM), and an electron donor (BIH, 0.10 M). Both TONs and reduction product selectivity strongly depended on the main solvent. We next investigated the catalyst concentration dependence by changing the concentration of **Re** from 0.1 μM to 25 μM. In the systems for CO production, the reaction rates increased up to approximately 1 μM and reached a plateau. These results clearly suggest that the photosensitizing reaction is the rate-determining step of the photocatalytic reactions with 25 μM of **Re** shown in Fig. 1. The photophysical properties of **Ir** did not depend on the solvents; therefore, the efficiencies of the "charge recombination processes", which occurs between the one-electron reduced species of **Ir** and the one-electron oxidized species of BIH after reductive quenching, should strongly depend on the solvent, resulting in the different net reaction rates.

Keywords : Metal Complexes, Photocatalytic Reaction, CO₂ Reduction, Solvent Dependence

金属錯体を用いた CO₂ 還元反応では、有機溶媒を主溶媒、トリエタノールアミン (TEOA) を共溶媒とした混合溶媒が主に用いられてきた。TEOA は、錯体触媒と CO₂ 間の反応を促進する効果^[1]が知られているが、主溶媒が光触媒反応にもたらす影響はほとんど報告されていない。本研究では、光増感剤として Ir (III) 錯体(**Ir**)、CO₂ 還元触媒として Re(I) 錯体(**Re**) を用いて、種々の有機溶媒と TEOA の混合溶液中における錯体の光物性や光触媒特性を系統的に調査し、主溶媒による「溶媒効果」を検討した。

Fig. 1 に **Ir** (25 μM)、**Re** (25 μM)、犠牲還元剤 (BIH, 0.10 M) の濃度条件での光触媒反応における触媒回転数(TON)の比較を示す。主溶媒によって、TON や還元生成物選択性が大きく異なった。次に CO を選択的に生成した溶媒系において、**Re** の濃度を 0.1 μM から 25 μM まで変化させ、触媒濃度依存性を調査したところ、およそ 1 μM 以上の濃度で反応速度が一定となり、Fig. 1 の反応条件 ([**Re**] = 25 μM) では、光増感反応が光触媒反応全体の律速段階とであることが分かった。**Ir** の光物性が溶媒に依存しなかったことから、光増感サイクル中に生成する **Ir** の一電子還元種と BIH の一電子酸化種の間で生じて反応を失活させる「電荷再結合過程」の効率が溶媒に強く依存している可能性が示唆された。当日の発表では、別の主溶媒や触媒を用いた際の光触媒特性や、**Ir** の光化学特性も併せて発表する。

1) O. Ishitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16825.

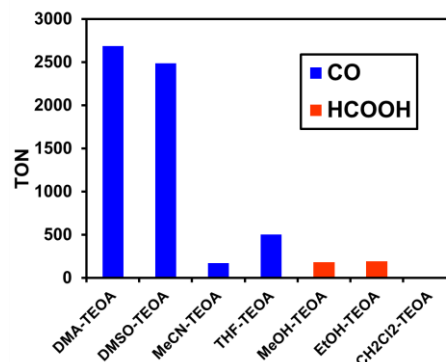


Fig. 1. 各溶液中における TON の比較