

レニウム多核錯体を用いた光触媒的CO₂還元

Photocatalytic CO₂ reduction by multinuclear rhenium complexes

飯嶋 理恵

指導教員 森本 樹

東京工科大学 工学研究科 サステイナブル工学専攻 光機能性錯体化学研究室

キーワード：CO₂還元, 光触媒, レニウム(I)錯体, 多核錯体

(1)序論

太陽光を利用した光触媒的二氧化碳(CO₂)還元反応は、CO₂を有用な炭素化合物に変換して再利用することができるため、持続可能な社会を構成するための重要な反応の一つである。[1]近年、様々な金属錯体から成る光触媒系の研究が盛んに行われている。中でもレニウム(I)錯体は高い生成物選択性を示すCO₂還元光触媒として古くから注目されている。当研究室では、二つの金属中心が近接しているレニウム二核錯体が単核錯体と比べて高いCO₂還元能を発揮し、二核化が反応量子収率の向上に寄与することを見出している。本研究では、様々な立体配座を持ちうる新規レニウム多核錯体を設計・合成し、その光物性、電気化学特性、光触媒特性を検討した。

(2)様々な立体配座を持つレニウム多核錯体の合成と物性

立体配座の規制の度合いに差がある新たなレニウム(I)三核錯体を2種(Re₃(H), Re₃(Et))と二核錯

体(Re₂(Cy))などを4種合成した(図1)。新規三核錯体は3つのジメチルピリジンをメチレンで架橋した多座配位子を用いており、架橋部に3置換または6置換ベンゼン環を有するため、その置換基数に応じて錯体部の配座が制限される。一方で、例えば新規二核錯体Re₂(Cy)では、2つのジメチルピリジンの架橋部をsp³炭素からなるシクロヘキサンにすることより、錯体部が比較的自由に動く構造となっている。

これらの錯体は核磁気共鳴分光、質量分析測定により同定し、目的の二核、三核錯体であることが確認できた。さらに、紫外可視吸収スペクトル測定、発光スペクトル測定、励起寿命測定を行った。いずれのスペクトルも単核錯体のものと似た形状となっており、300 nm付近にピリジン配位子のπ-π*遷移、370 nm付近にレニウムとピリジン配位子によるMLCT遷移に帰属される吸収が観測され、発光量子収率や励起寿命もほぼ一致した。このことから、単核錯体と合成した二核、三核錯体での基底状態、励起状態における電子状態に大きな違

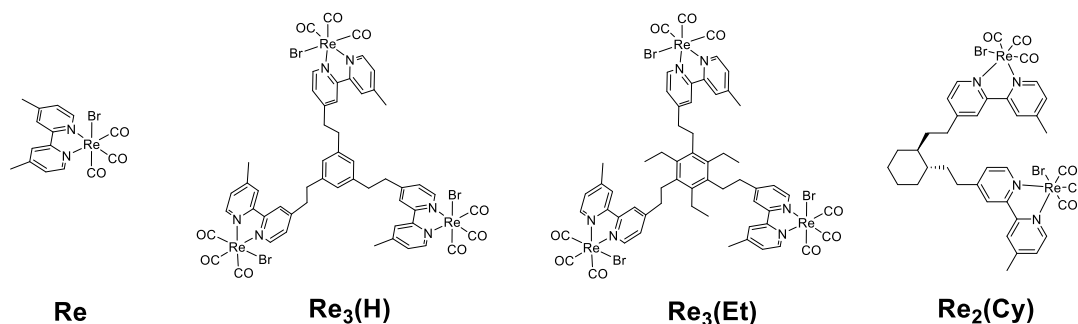


図1. レニウム(I)多核錯体(Re₃(H), Re₃(Et), Re₂(Cy))と参照となる単核錯体(Re)の構造

いがないことがわかった。

一方で、電気化学的触媒では異なる CO₂ 還元能を示した。各多核錯体では対応するレニウム(I)単核錯体 Re より低い過電圧で CO₂ を還元することができ、特に、触媒電流は、各錯体部に 1 個目の電子入る第一還元電位で観測された。

(3) レニウム多核錯体を用いた CO₂ 還元光触媒反応

上述のレニウム(I)多核錯体(Re₃(H), Re₃(Et), Re₂(Cy))に加えて、参照となる単核錯体(Re)も含めた 8 種のレニウム錯体について、その CO₂ 還元光触媒能を評価した (図 2)。ここで、o-Re₂, m-Re₂ はそれぞれ o-フェニレン、m-フェニレンで架橋されたレニウム(I)二核錯体、また、Re₂O, Re₂S はそれぞれ、剛直な構造を有するジベンゾフランとジベンゾチオフェンを架橋部とした二核錯体を表す。

可視光を吸収する光増感剤としてイリジウム(III)錯体、触媒としてレニウム(I)多核錯体または単核錯体を用いて、犠牲還元剤 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を含むジメチルアセトアミド(DMA)/トリエタノールアミン(TEOA)混合溶液に、460 nm の単色光を 1~12 時間照射した (図 2 下)。照射時間ごとの CO 生成の触媒回転数 (TON_{CO}) で比較すると、多くの多核錯体が単核錯体と同等またはそれ以下の値を示したのに対して、三核錯体 Re₃(Et) は単核錯体よりも高い TON_{CO} を示すことがわかった。光触媒反応における錯体の変化を追跡するために、光触媒反応後の溶液の UV-vis および IR 測定を行った。光増感剤であるイリジウム錯体が主に吸収している 440 nm 付近に注目すると、反応時間の経過とともに吸光度の低下が見られ、光増感剤であるイリジウム錯体の濃度が減少していることが示唆された。このことから、長時間の光照射によるイリジウム錯体の分解によって、TON_{CO} が頭打ちしたと考えられる。

cat.: Re₃(H), Re₃(Et), Re₂(Cy), Re, o-Re₂, m-Re₂, Re₂O, Re₂S

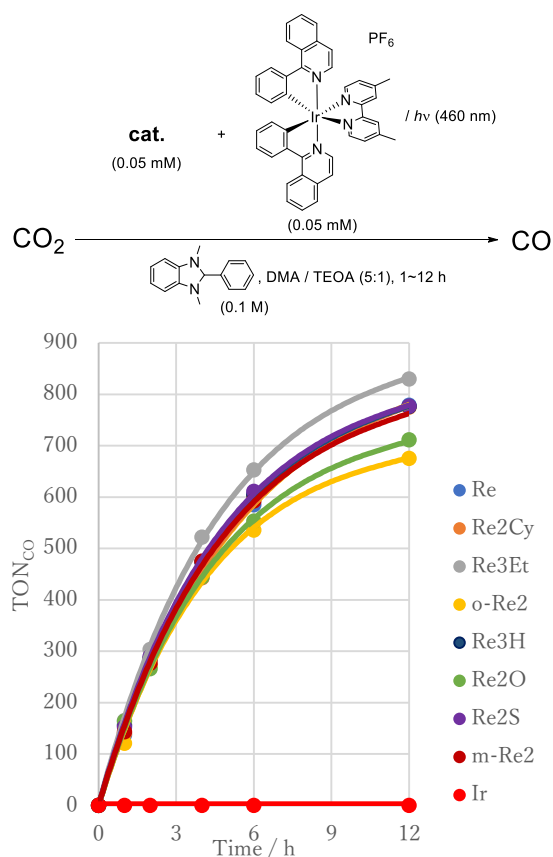


図 2. 8 種のレニウム多核および単核錯体を触媒とする CO₂ 還元光触媒反応 (上) と各レニウム錯体を触媒としたときの TON_{CO} の経時変化 (下)

最後に、光増感剤としてイリジウム錯体、触媒として単核錯体 Re または三核錯体 Re₃(Et) を用いたときの反応量子収率を評価した。条件を 460 nm の単色光 (1.0×10^{-8} einstein/s) で 3 時間照射に変更し評価をした。単核錯体の場合では CO₂ が CO に還元される反応の量子収率 Φ_{CO} は 22% であったのに対して、三核錯体では 26% と約 1.2 倍高い値を示した。この結果から、三核錯体 Re₃(Et) の各レニウム錯体部は単核錯体とほぼ同じ基底状態、励起状態、および還元状態をとるものの、レニウム錯体の近接と立体配座の規制という構造特性によって、CO₂ 還元光触媒能が向上していることが強く示唆される。

[1] Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2015, 25, 106-137.