

# アニオン添加で加速する二酸化炭素還元光触媒反応

## Anion-Accelerated Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide

木原 咲穂

指導教員 森本 樹, 研究協力者 下地 浩希

東京工科大学大学院 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: CO<sub>2</sub>還元, 光触媒, アニオン捕捉能

### (1) 序論

太陽光を利用した光触媒的二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は、地球温暖化やエネルギー問題を解決する基盤技術として注目されている。金属錯体に基づくCO<sub>2</sub>還元光触媒では、その優れた物性と安定性から、多くの場合ルテニウムやイリジウムなどの希少な金属を含む錯体が光増感剤として用いられてきた。本研究では、その代替となりうる比較的入手しやすい錯体として、可視光にตอบสนองし、アニオン捕捉能も示すジピロリルジケトンホウ素錯体[1]に注目し、レニウム錯体と組み合わせた新たなCO<sub>2</sub>還元光触媒反応系を検討した。

### (2) ジピロリルジケトンホウ素錯体の物性と評価

両端にメトキシフェニル基を持つ新しいジピロリルジケトンホウ素錯体を設計・合成した(図1)。この錯体は、核磁気共鳴分光法により同定した。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ところ、520 nm付近に $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収帯、550 nm付近に極大をもつ発光が見られ、その励起状態の平均寿命は1.8 nsであった。このことから、図1に示したホウ素錯体は、CO<sub>2</sub>還元光触媒反応の可視光応答型光増感剤として機能すると期待できる。

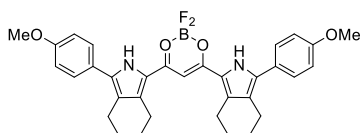


図1 ジピロリルジケトンホウ素錯体の構造

### (3) ホウ素錯体を光増感剤とするCO<sub>2</sub>還元光触媒反応

図1に示したホウ素錯体を光増感剤、レニウム錯体を触媒として、犠牲還元剤1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole(BIH)、そして、添加剤として、tetrabutylammonium bromide(TBABr)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500 nmの単色光を照射し、ホウ素錯体のCO<sub>2</sub>還元光触媒能を評価した(図2上)。照射時間ごとのCO生成の触媒回転数(TON<sub>CO</sub>)を比較すると、BIH、TBABr非存在下ではCOはほとんど生成しなかった。一方、TBABr存在下ではCO生成速度の増加が確認された。また、TEOAに比べてよい電子源となるBIHが存在する場合、直線的にCOが生成し、9時間でTON<sub>CO</sub>が約400に達した。さらにTBABrを添加すると、反応時間9時間でのTON<sub>CO</sub>は劣るものの、光照射1時間後CO生成量は約5倍に増加し、CO生成速度が加速することが分かった(図2下)。この反応溶液中におけるホウ素錯体の変化を追跡するため、光触媒反応後の溶液の紫外可視吸収測定を行った。ホウ素錯体由来する520 nm付近の吸収帯に注目すると、反応時間経過とともに吸光度の低下が見られ、ホウ素錯体の分解が示唆された。これは、光照射によるホウ素錯体の分解によってCO<sub>2</sub>還元が停止し、光照射4時間後にはCO生成が頭打ちしたと考えられる。

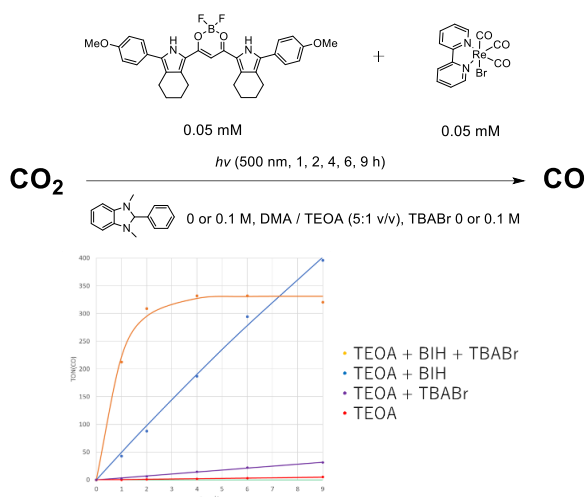


図2 ホウ素錯体を光増感剤とする  $\text{CO}_2$  還元光触媒反応(上)と犠牲還元剤または添加剤共存下における触媒回転数(下)

#### (4) アニオン捕捉能と $\text{CO}_2$ 還元光触媒反応の関係

ホウ素錯体の臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ ) に対するアニオン捕捉能を評価するため、ホウ素錯体をホスト分子 (H)、 $\text{Br}^-$  をゲスト分子 (G) として、 $\text{H}:\text{G} = 1:1$  の会合 ( $\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}$ ) を仮定し、モル比法によって会合定数を見積もった。すると、DMA-TEOA (5:1 v/v) 混合溶媒中において、その会合定数は  $K = 22 \text{ M}^{-1}$  と見積もられた。

続いて、 $\text{Br}^-$  と会合したホウ素錯体の光物性を評価したところ、発光性の増強や励起状態の長寿命化 (2.7 ns)、犠牲還元剤 BIH による還元的消光が起こりやすいことがわかった。さらに、ホウ素錯体の電気化学特性を調べると、 $\text{Br}^-$  と会合したホウ素錯体は、会合していないホウ素錯体よりも還元力が約 50 mV 向上し、レニウム錯体へ電子移動をより有利に進行させることが分かった。以上のことから、DMA-TEOA 混合溶媒中でも  $\text{Br}^-$  と会合したホウ素錯体が生成し、会合したホウ素錯体が良い光増感剤として機能することを期待させる。

会合したホウ素錯体が  $\text{CO}_2$  還元により有利にはたっていることを明確にするために、TBABr の濃度を 0, 0.001, 0.01, 0.1 M に設定して、反応溶液中における会合体の生成量を調節し、 $\text{CO}_2$  還元光触媒反応の効率を比較した(図3)。各濃度による照射時間ごとの  $\text{CO}$  生成の  $\text{TON}_{\text{CO}}$  を比較すると、TBABr の

濃度が高いほど  $\text{CO}$  の生成速度が速くなることが確認された。これは、TBABr の濃度が高いほど反応混合物中においても、ホウ素錯体(H)と  $\text{Br}^-$ (G)の会合体(HG)の形成が優勢になり、その会合体がより効率的に  $\text{CO}_2$  還元を進行させていることを示している。前述の会合定数と光触媒反応に用いた各物質の濃度から見積もった会合体の濃度  $[\text{HG}]$  に対して、各反応条件における  $\text{CO}$  生成の初期速度  $v(\text{CO})$  をプロットしたところ、正の傾きを持った直線関係であることがわかった(図3下)。この直線の傾きと切片から、会合していないホウ素錯体に比べて会合しているホウ素錯体のほうが7.4倍も  $\text{CO}$  生成速度を早めることがわかった。これらの事実から、 $\text{CO}_2$  還元反応溶液中においてホウ素錯体が  $\text{Br}^-$  と会合することでアニオン性錯体となり、発光強度の増加や励起状態の長寿命化、還元力の向上が誘起されることで光増感剤としての性能が向上し、 $\text{CO}_2$  還元が促進されたことで  $\text{CO}$  生成速度が増加したと考えられる。

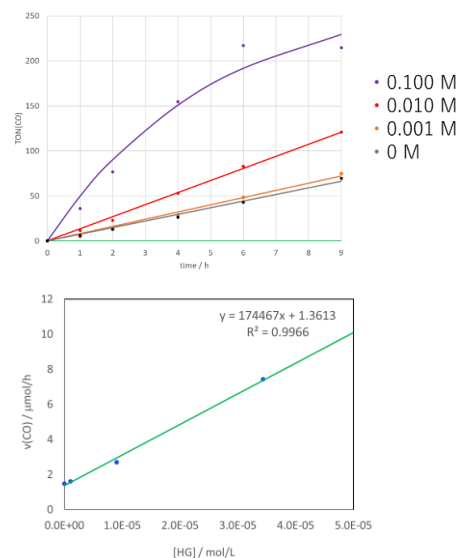


図3 様々なTBABrの濃度条件における  $\text{CO}$  生成の触媒回転数(上)と会合体濃度  $[\text{HG}]$  と  $\text{CO}$  生成の初期速度  $v(\text{CO})$  との関係(下)

#### 【参考文献】

- [1] Maeda, H.; Terasaki, M.; Haketa, Y.; Mihashi, Y.; Kusunose, Y. *Org. Biomol. Chem.* 2008, 6, 433-436.