

可視光応答性 1,3-ジケトンホウ素錯体を用いた光触媒的 CO₂還元反応Photocatalytic CO₂ Reduction
using visible-light responsive 1,3-diketone boron complexes塚由 雄斗, 石井麻衣
指導教員 森本 樹

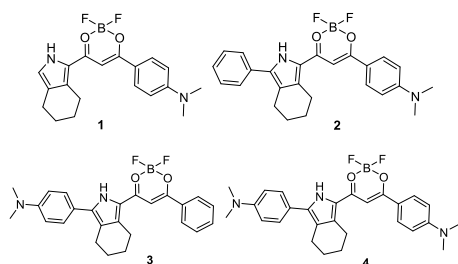
東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻 光機能性錯体化学研究室

種々の置換基を有する 1,3-ジケトンホウ素錯体を光増感剤とする光触媒的二酸化炭素還元反応をおこなった。導入した置換基の位置によって、ホウ素錯体の可視光応答性をはじめとする光物性のみならず、二酸化炭素還元反応の効率と耐久性も大きく変化することを明らかにした。

キーワード：二酸化炭素還元, 光触媒, 置換基効果

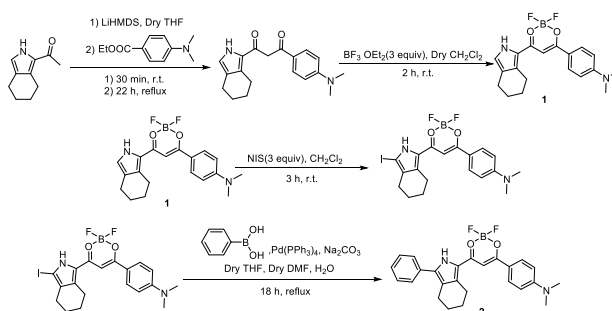
1. 序論

可視光を用いた光触媒的二酸化炭素(CO₂)還元は、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。[1]従来の金属錯体に基づく二酸化炭素還元光触媒系では、安定性と光物性共に優れているため、ルテニウム Ru やイリジウム Ir などの希少金属を含む錯体が光増感剤として用いられてきた。そこで本研究では、入手しやすい錯体として、可視光をよく吸収できるアリアルピロリルジケトンホウ素錯体[2]に注目し、希少な金属を用いた系の代替となる光増感剤の開発を目的とした。具体的には、二酸化炭素還元には有利にはたらく、十分な還元力を有する光増感剤の開発を目指して、電子供与性の高いジメチルアミノ基を有するホウ素錯体 **1-4** (図 1) を設計・合成し、これらを光増感剤とする二酸化炭素還元光触媒系を検討した。

図 1. 種々の置換基を有するホウ素錯体 **1-4** の構造

2. 種々の置換基を有するアリアルピロリルジケトンホウ素錯体の合成

一例として、ホウ素錯体 **1** および **2** の合成経路を図 1 に示した。1-アセチル-テトラヒドロインドールと 4-ジメチルアミノ安息香酸エチルとのクライゼン縮合反応を行い、対応する 1,3-ジケトン配位子を得、これに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(BF₃·OEt₂)を作用させることで、ホウ素錯体 **1** を合成した。また、ホウ素錯体 **1** に N-ヨードスクシンイミド(NIS)を作用させて、そのピロールの 2 位をヨード化した後に、フェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリングを行うことで、ピロール 2 位にフェニル基を導入したホウ素錯体 **2** を合成した。同様の手法を用いて、ピロリル基側のみにジメチルアミノ基を有するホウ素錯体 **3**、そして、ピロリル基とアリアル基の両方にジメチルアミノ基を配置したホウ素錯体 **4** の合成にも成功した。

図 2. ホウ素錯体 **1,2** の合成経路

3. ホウ素錯体の紫外可視吸収スペクトル

合成した4種のホウ素錯体について、N,N-ジメチルアセトアミド中における紫外可視吸収スペクトルを測定した(図3)。いずれの錯体についても、 $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯が450から550 nmに観測された。ホウ素錯体**1**と**2**を比較すると、ピロリル基にフェニル基を導入することで、吸収帯が長波長シフトすることがわかる。また、ホウ素錯体**2**~**4**を比較すると、ジメチルアミノ基の数が多いほど、吸収極大が超波長側にシフトすることが見て取れる。

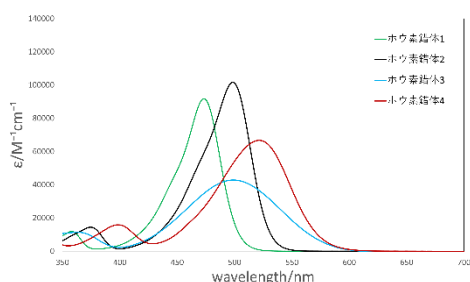


図3. 各錯体の紫外可視吸収スペクトル

4. 合成したホウ素錯体を光増感剤とする二酸化炭素還元反応

合成したホウ素錯体4種を光増感剤、レニウム錯体を触媒、さらに、1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole(BIH)を犠牲還元剤として含むジメチルアセトアミノ(DMA)/トリエタノールアミン(TEOA)混合溶液に、4種のホウ素錯体が吸収する460 nmの単色光を照射し、CO₂還元光触媒反応を行なった(図4)。

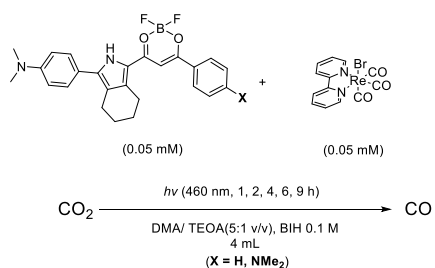


図4. ホウ素錯体を光増感剤、レニウム錯体を触媒とするCO₂還元光触媒反応

照射時間毎のCO生成の触媒回転数(TON_{CO})を比較すると、ホウ素錯体**1**と**2**を用いた場合で

は、触媒回転数 TON_{CO} が80を上回ったものの、ホウ素錯体**3**と**4**の場合、TON_{CO}は20ほどと、著しく低下した。

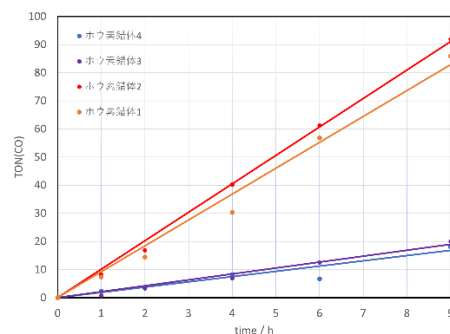


図5. ホウ素錯体を光増感剤、レニウム錯体を触媒とするCO₂還元光触媒反応

高い触媒能を示したホウ素錯体**1**と**2**の、各反応時間における紫外可視吸収測定を行ったところ、錯体**1**では、その特徴的な吸収帯の減衰が見られたのに対して、ホウ素錯体**2**ではほとんどスペクトル変化は見られなかった。これらのことから、ホウ素錯体**2**が可視光応答性、光触媒能、耐久性を備えた光増感剤であることがわかった。

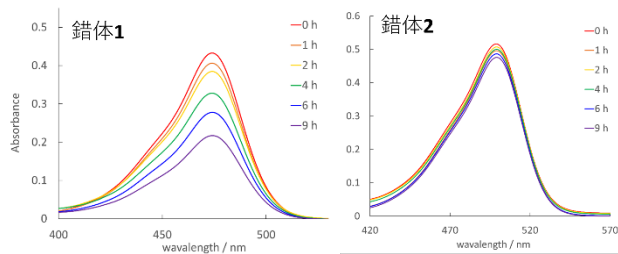


図6. ホウ素錯体**1**と**2**を光増感剤とするCO₂還元光触媒反応における反応溶液の紫外可視吸収スペクトル変化

【参考文献】

- [1] Li-Qi, Q.; Zhi-Wen, Y.; Xiangyang, Y.; Xiao-Yang L.; Liang-Nian, H. *ChemSusChem*. **2022**, *15*, e202200337.
 [2] Kuno, A; Fujiwara, M.; Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1777–1785.