

ホウ素-レニウム二核錯体による二酸化炭素還元光触媒反応

Photocatalytic CO₂ Reduction by Boron-Rhenium Dinuclear Complexes

薩川 悠希, 野崎 妃乃
指導教員 森本 樹

東京工科大学 工学部 応用化学科 光機能性錯体化学研究室

光増感部としてホウ素錯体、触媒部としてレニウム錯体を共有結合で連結した二核錯体を創製し、これを光触媒として二酸化炭素還元反応を行った。その結果、この二核錯体に基づく連結系の方が、各単核錯体を混合した系よりも優れた光触媒能を示し、さらに、連結様式の違いによって光触媒能や耐久性が異なることを見出した。

キーワード：二酸化炭素還元, 光触媒, 二核錯体

1. 序論

産業活動において大気中に放出される二酸化炭素を減らしつつ、化学的に価値の高い有機物や燃料に変換することができれば、環境問題のみならず、人類が直面する深刻なエネルギー・資源問題の両方を解決できる可能性がある。[1]当研究室では、可視光領域に大きな吸収帯をもつアリアルピロリルジケトンホウ素錯体[2]を光増感剤、レニウム錯体を触媒とする二酸化炭素還元光触媒を開発している。本研究では、光増感剤から触媒への電子移動の効率化を目指し、光増感部と触媒部を共有結合で連結したホウ素-レニウム二核錯体を創製し、高効率な二酸化炭素還元の実現を目的とした。

2. ホウ素-レニウム二核錯体の合成

光増感部としてホウ素錯体、触媒部としてレニウム錯体を有する新たなヘテロ二核錯体として、図1に示した錯体を設計し合成を試みた。

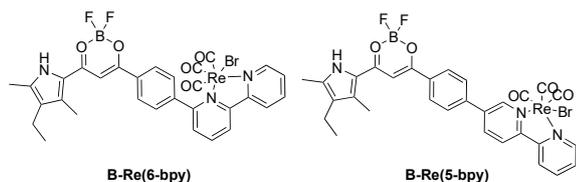


図1 ホウ素-レニウム二核錯体の構造
(左：B-Re(6-bpy)、右：B-Re(5-bpy))

一例として、ビピリジンの6位で連結されたホウ素-レニウム二核錯体 **B-Re(6-bpy)** の合成経路を図2に示した。6-Bromo-2,2'-bipyridine と 4-(Ethoxycarbonyl)-phenylboronic Acid との鈴木-宮浦カップリングによって、末端にビピリジン配位子を持つ安息香酸エステルを合成した。このエステルと、3-Ethyl-2,4-dimethylpyrrole のフリーデルクラフツアシル化によって得られるアセチルピロールとのクライゼン縮合によって、ホウ素を配位する1,3-ジケトン部とレニウムを配位するビピリジン部を持つ多座配位子を合成した。この多座配位子に ZnCl₂ を作用させることで、ビピリジン部が亜鉛に配位した亜鉛錯体を調製したのちに、BF₃·OEt₂ を作用させることで、ホウ素-亜鉛二核錯体を合成した。このホウ素-亜鉛二核錯体を硫酸で処理することで、ビピリジン部の亜鉛を脱離させ、1,3-ジケトン部にホウ素が配位したホウ素錯体を合成した。最後に、このホウ素錯体に Re(CO)₅Br を作用させることで、ビピリジン部にレニウム、1,3-ジケトン部にホウ素が配位したホウ素-レニウム二核錯体 **B-Re(6-bpy)** を合成した。さらに、5-Bromo-2,2'-bipyridine を用いた同様の手順で、ビピリジンの5位で連結したホウ素-レニウム二核

錯体 **B-Re(5-bpy)** も合成した。

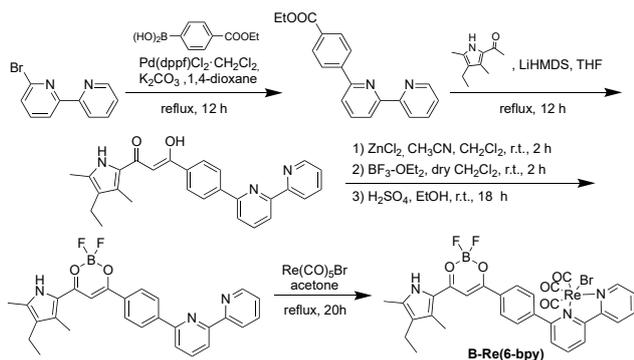


図2 ホウ素-レニウム二核錯体の合成スキーム

3. 二酸化炭素還元光触媒反応

合成したホウ素-レニウム二核錯体の光吸収特性を評価するために、紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。N,N-ジメチルアセトアミド中で、**B-Re(6-bpy)**の吸収極大は約450 nm、**B-Re(5-bpy)**の吸収極大は約440 nm、それらの吸収端は両錯体ともに約500 nm付近にまで至ることが分かった。

そこで、可視光を用いて、光増感部と触媒部が連結された構造をもつホウ素-レニウム二核錯体 **B-Re(6-bpy)** または **B-Re(5-bpy)** 0.05mM を用いた2種の連結系、さらに、光増感剤としてホウ素単核錯体 **B** 0.05mM と触媒としてレニウム単核錯体 **Re** 0.05mM を混合した混合系 **B+Re** で CO₂還元光触媒反応を行った(図3)。犠牲還元剤 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を共存させた、ジメチルアセトアミド(DMA)/トリエタノールアミン(TEOA)(5:1)混合溶液を調整し、460 nmの単色光を、1,2,4,6,9時間照射した。

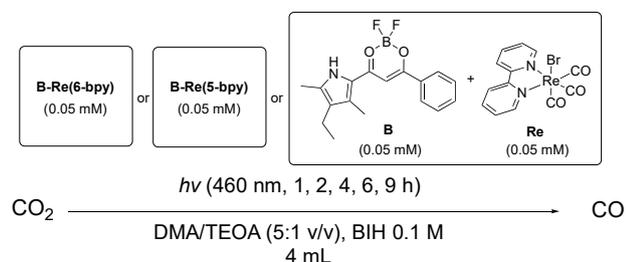


図3 連結系 **B-Re(6-bpy)**、**B-Re(5-bpy)** および混合系 **B+Re** を用いた二酸化炭素還元光触媒反応

照射時間ごとの一酸化炭素 (CO) 生成の触媒回

転数 (TON) を図4に示す。光照射9時間における TON は、連結系の **B-Re(6-bpy)** と **B-Re(5-bpy)** がそれぞれ120と56、また、混合系では33となり、混合系と比べて連結系の方が優れた光触媒能を示した。また、連結様式に違いによっても性能が大きく異なり、**B-Re(5-bpy)** に比べて **B-Re(6-bpy)** の方が約2倍高い TON を示した。しかし、TON が低かった **B-Re(5-bpy)** を用いた連結系と混合系の場合では、CO がほぼ直線的に生成したのに対し、高い TON を示した **B-Re(6-bpy)** の連結系では、時間の経過とともに CO の生成速度が低下している様子が見られた。

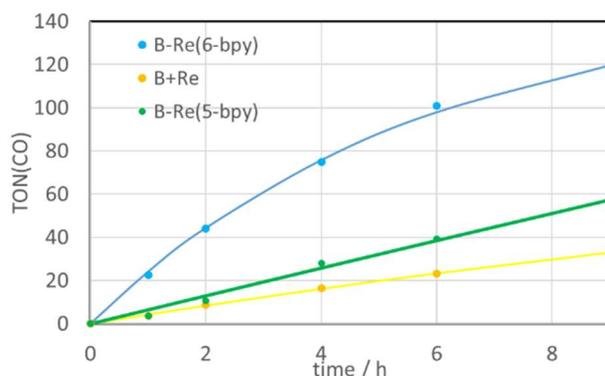


図4 連結系 **B-Re(6-bpy)**、**B-Re(5-bpy)**、混合系 **B+Re** の照射時間ごとの触媒回転数

この反応中におけるホウ素錯体部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ところ、**B-Re(6-bpy)** に特徴的な450 nmの吸収帯の減衰が見られた。これは、光触媒反応の進行とともに、ホウ素錯体部が分解していることを示しており、COの生成速度が経過時間と共に低下していることと辻褃が合う。

【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.