

# CO<sub>2</sub> 光還元複核金属錯体触媒系の開発

## Development of Multinuclear Complexes for CO<sub>2</sub> Photoreduction

廣瀬 卓司<sup>1\*</sup>、小林 晃徳<sup>1</sup>、春日 和行<sup>2</sup>

Takuji Hirose<sup>1</sup>, Akinori Kobayashi<sup>1</sup>, Jiro Sangaku<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 埼玉大学 大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所 エネルギー技術部門

Energy Technology Research Institute,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

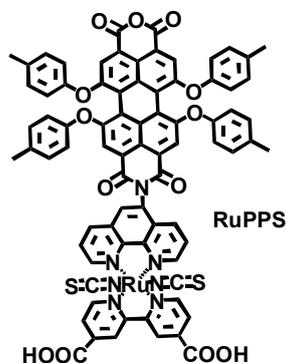
### Abstract

A new bipyridine derivative bearing a perylene unit, mono-imide of Tetrabromoperylene tetracarboxylic anhydride with 4-aminobipyridine, was prepared as a ligand to develop new multinuclear complexes for CO<sub>2</sub> photoreduction. The perylene unit was chosen for a wider absorption band of a visible light and a long-lived excited state. Tetrabromoperylene tetracarboxylic anhydride was shown to be a promising candidate for higher solubility of the bipyridine ligand and also the Ru complexes.

**Key Words:** Bipyridine ligand, Perylene, Ru complexes, CO<sub>2</sub> photoreduction, Multinuclear complexes

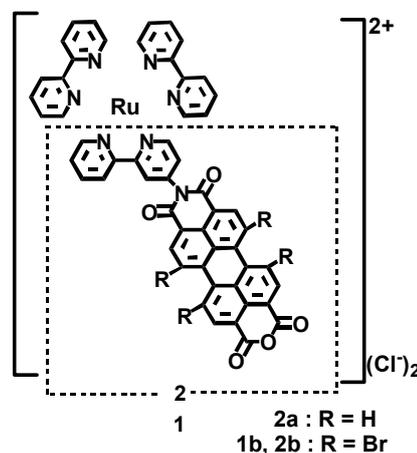
### 1. 目的

Ru, Co ポリピリジン錯体を用いた可視光による CO<sub>2</sub> の光還元に関する研究を行ってきた。Lehn ら<sup>1)</sup>によって開発されたこの系では、可視光をより広い範囲で吸収できる Ru 錯体を調製し、効率的な光吸収と Co 錯体への電子移動を実現できれば、CO<sub>2</sub> の光還元効率を向上させることができると予想される。近年、フェナントロリン配位子に有機色素であるペリレン部位を導入した Ru 錯体 (RuPPS)<sup>2)</sup>が湿式太陽電池用増感剤として調製された (左図)。



この錯体は可視光領域において幅広い吸収帯を持

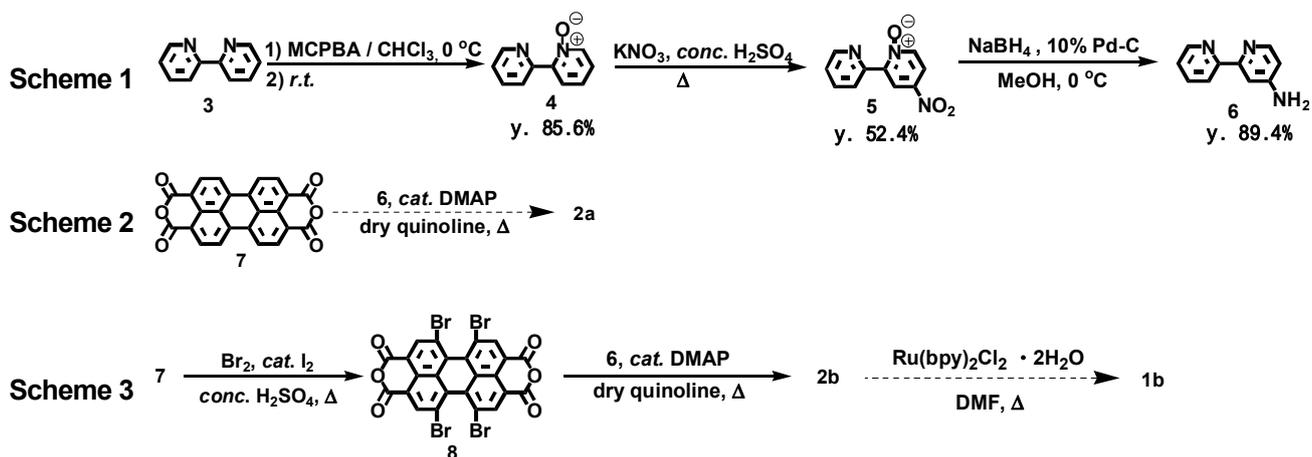
ち、かつ、高い吸光係数を有することが報告された。そこで本研究では、光吸収能が高く、長い励起寿命を有し、同時に効率的な電子移動速度を有するピリジン配位子にペリレン部位を導入した配位子 2 を合成し、多核錯体の一方の基本構造となる Ru 錯体の 1 を合成することを目的とした。



\* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5

電話 : 048-858-3522 FAX : 048-858-3522

Email : hirose@apc.saitama-u.ac.jp



## 2. 結果

アミノピピリジン(6)の合成経路を Scheme 1 に示した。

ピピリジン3を活性化した(4)後に、ニトロ化(5)、還元することで6を合成することとした<sup>3-5)</sup>。その結果、Scheme 1 中に示したように、各段階とも文献値に近い収率(全収率約40%)で6が得られた。

次に、ペリレン構造を有する配位子2aの合成を、Scheme 2 に従って試みた。即ち、6とペリレンテトラカルボン酸7とのイミド化を行なった。結果を Table 1 に示す。

生成物が90.2 mg 得られ(Table 2)、IR 測定の結果 C=O 伸縮振動(1670  $\text{cm}^{-1}$ )、N-H 変角振動(1510  $\text{cm}^{-1}$ )の吸収が確認できた。アミドあるいはイミド構造を有すると予想されたが、有機溶媒への溶解性が低く、<sup>1</sup>H-NMR、ESI-MS 測定では同定できなかった。この結果は、2aの溶媒に対する溶解性が低いため、高温で長時間の反応が必要となることが原因であると考えられる。

この結果から、ペリレンの溶解性を向上させる

必要があると考えた。そこで Scheme 3 に従い、7を一度臭素化して、テトラブロモ体(8)を合成し、その後にフェノール類によってエーテル化することによってペリレン誘導体の溶解性の向上を目指すこととした<sup>6,7)</sup>。臭素化反応の結果を Table 2 にまとめた。

得られた8はクロロホルム、アセトンに易溶であり、<sup>1</sup>H NMR による同定が可能であった。そこで、8は6との反応を行うことができる位の溶解性を持ち、また、8と6の反応で得られる配位子2bは高い溶解性を持つと考え、Scheme 3 に従ってピレン構造を有するRu錯体1bの合成を行うこととした。2bの合成結果を Table 3 にまとめた。

<sup>1</sup>H NMR、ESI-MS によって2bの生成を確認した。2bはクロロホルムに易溶、アセトンに可溶であった。溶解性の高い2bがまずまずの収率で得られたことから、これを配位子として用いた錯体1bを合成し、分光分析を行う予定である。可視光領域の広い吸収波長範囲と長い励起寿命を有することを期待している。

Table 1 2aの合成

Run	6 (mg / mmol)	7 (mg / mmol)	DMAP (mg / $\mu\text{mol}$ )	conditions	2a (mg / mmol)
1	68.3 / 0.399	197.7 / 0.504	12.1 / 99.2	160 °C, 4 day	90.2 / -

Table 2 8の合成

Run	7 (g / mmol)	Br <sub>2</sub> (ml / mmol)	I <sub>2</sub> (mg / mmol)	conditions	8 (g / mmol)	yield (%)
1	5.02 / 12.8	4.32 / 82.5	160 / 0.619	100 °C, 5 day	6.14 / 8.65	67.6

Table 3 **2b** の合成

Run	<b>6</b> (mg / mmol)	<b>8</b> (mg / mmol)	DMAP (mg / $\mu$ mol)	conditions	<b>2b</b> (mg / mmol)	yield (%)
1	90.3 / 0.525	388 / 0.550	10.4 / 81.0	110 °C, 69 h	262 / 0.304	58.0

### 3. 参考文献

- [1] R. Ziessel, J. Hawecker, and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1065 (1986).
- [2] B. Liu, W. Zhu, W. Wu, K. M. Ri, and H. Tian, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **194**, 268 (2008).
- [3] D. Wenkert and R. B. Woodward, *J. Org. Chem.*, **48**, 283 (1983).
- [4] M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Glasper, and D. J. Robbins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1984**, 1293.
- [5] Z. Zhou, G. H. Sarova, S. Zhang, Z. Ou, F. T. Tat, K. M. Kadish, L. Echegoyen, D. M. Guldi, D. I. Schuster, and S. R. Wilso, *Chem. Eur. J.*, **12**, 4241 (2006).
- [6] W. Qiu, S. Chen, X. Sun, T. Liu, and D. Zhu, *Org. Lett.*, **8**, 867 (2006).
- [7] Y. Liu, S. Xiao, H. Li, Y. Li, H. Liu, F. Lu, J. Zhuang, and D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6256 (2004).