

ビピリジル系リンカー配位子を有するイリジウム二核錯体の合成と水の光還元反応

(島大院自然科学¹⁾) ○大槇 淳矢¹・矢野 なつみ¹・片岡 祐介¹

Synthesis and photo-hydrogen evolution reactions of the dinuclear iridium (III) complexes with bipyridyl derivative linkers (¹Shimane University) ○Junya Omaki¹, Natsumi Yano¹, Yusuke Kataoka¹

The artificial photosynthetic systems involving cyclometalated iridium complex, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, as a photosensitizer (PS) exhibit highly efficient photochemical hydrogen evolution in the presence of sacrificial reducing agent (SRA) and hydrogen evolution catalyst (HEC). However, as is well known, the $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligands of their complexes are easily dissociated from Ir center in the course of photoreactions. In this study, we prepared three dinuclear iridium complexes with different bipyridyl linkers, $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 1,2bis(4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-yl)ethane, 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine, 2,2'-bipyrimidyl), and applied them as the PS for photochemical hydrogen evolution reactions. Results of synthesis, crystal structures, photophysical properties, electrochemical properties and hydrogen generation reaction of the $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$ are summarized and discussed in this presentation.

Keywords : Photohydrogen generation reaction, cyclo metalated iridium complex

[緒言] シクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ を光増感剤(PS)として使用した人工光合成システムは、犠牲剤(SRA)と水素発生触媒(HEC)存在下で高効率な水素発生を示す。しかしながら、イリジウム錯体の $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 配位子は、光反応中に容易に脱離することが報告されている^[1]。本研究では、異なるビピリジル系リンカー配位子によって連結した3種類のイリジウム二核錯体 $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 1,2bis(4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-yl)ethane, 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine, 2,2'-bipyrimidyl)の合成を行い、水の光還元反応におけるPSとしての性能を調査した。

[実験] 本研究では図1に示すビピリジル系リンカー配位子と $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ の加熱反応により目的のイリジウム二核錯体を合成した。同定には、¹H NMR, ESI-MS, 元素分析, 単結晶X線構造解析を使用した。なお当日は、 $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{N}^{\wedge}\text{N})\}^{2+}$ の光物理的性質、電気化学的性質および水の光還元反応を調査した結果について報告する。

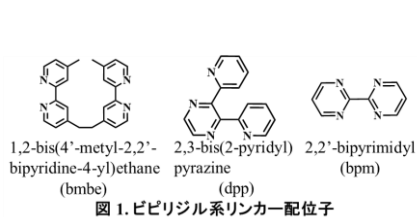


図1. ビピリジル系リンカー配位子

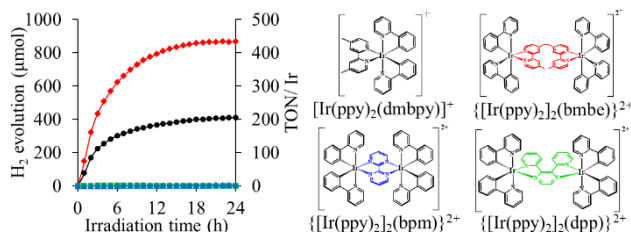


図2. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dmbpy})]^+$ (黒), $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{bmbe})\}^{2+}$ (赤), $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{bpm})\}^{2+}$ (青), $\{[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2(\text{dpp})\}^{2+}$ (緑)を光増感剤とした水の光還元反応の結果

1) N. Yano *et al.*, *J. Photochem. Photobio. A*, **400**, 112716 (2020).