

メソ位にビピリジンレニウム錯体を直接連結させたスペシャルペアモデルポルフィリンダイマーによる光化学的 CO₂ 還元反応

(東理大院理) ○廣江 亮太・倉持 悠輔・佐竹 彰治

Photochemical CO₂ reduction by a special-pair model porphyrin dimer directly linked to a bipyridine rhenium complex at the *meso*-position of the porphyrin. (*Grad. School of Sci., Tokyo Univ. of Sci.*) ○Ryota Hiroe, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

In photosynthesis, chlorophyll dimers called special pairs induce the electron transfer using sunlight to produce stable charge-separated states. We recently succeeded in linking a special-pair porphyrin dimer, in which Zn(II) porphyrins with an imidazolyl group at the *meso*-position form a dimeric structure by complementary coordination of the Zn ion to the imidazolyl group, to a bipyridine Re(I) complex via a phenylene moiety. The supramolecular photocatalyst proceeded the CO₂ reduction to give CO.¹⁾ In this study, we directly connect the porphyrin dimer and the Re complex to investigate the effect of the linker moiety on the photocatalytic activity of the CO₂ reduction. The Migita-Kosugi-Stille coupling reaction on a 2-bromopyridin-5-yl group at the *meso*-position of the Zn porphyrin gave the 2,2'-bipyridine-substituted Zn porphyrin. Purification was achieved by once demetallizing to the free-base porphyrin monomer. The subsequent introduction of Re and Zn gave the corresponding photocatalyst precursor. We further carry out the ring-closing metathesis reactions of the olefin moieties in the precursor and investigate the CO₂ reduction reaction.

Keywords : Photochemistry; Special pair; Porphyrin; Rhenium complex; CO₂ reduction

光合成において、スペシャルペア(SP)と呼ばれるクロロフィル二量体は太陽光をもとに安定な電荷分離状態を生成している。我々は、イミダゾリル基を有する Zn ポルフィリンが相補的な配位によって SP 類似のダイマー構造を形成することに注目し、これを光触媒反応の光増感剤として用いている。先行研究にて、ポルフィリンダイマーと CO₂ 還元触媒である Re ビピリジン錯体をフェニレン架橋部位にて連結させた超分子触媒が光触媒的に CO₂ を還元して CO を与えることを報告している¹⁾。本研究では、ダイマーと Re 錯体を直結させ、架橋基の有無が光触媒的 CO₂還元反応に与える影響を調査することを目的としている。メソ位に 2-bromopyridin-5-yl 基を有する亜鉛ポルフィリンを合成し、この部位へ右田-小杉-Stille カップリング反応を行い 2,2'-ビピリジン部位とした。精製はダイマー構造で行うことが困難だったため、ポルフィリン中心の亜鉛を脱金属してモノマーとしたのち行った。Re 錯体導入、ポルフィリン部位への Zn 導入により前駆体の合成に成功した。本発表では続くオレフィンメタセシス反応によるダイマー構造固定化および光触媒的 CO₂還元触媒活性評価結果を報告する。

1) Y. Kuramochi, R. Sato, H. Sakuma, A. Satake, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9861–9879.

