

2,2'-ビピリジンとイソフタルアミドで架橋された環状 Ni ポルフィリン二量体による光化学的二酸化炭素還元反応

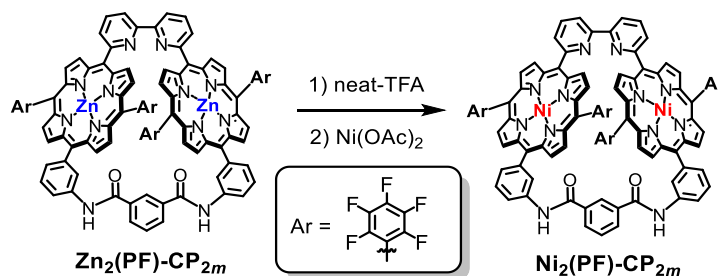
(東理大院理) ○山崎 悠太・倉持 悠輔・佐竹 彰治

Photochemical CO₂ reduction catalyzed by cyclic Ni porphyrin dimer connected via 2,2'-bipyridine and isophthalamide linkers (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Yuta Yamazaki, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

Fe porphyrins act as CO₂ reduction catalysts, whose activities are enhanced by the proximity of two Fe porphyrins.¹⁾ We have synthesized a cyclic Zn porphyrin dimer bridged with 2,2'-bipyridine (bpy) and isophthalamide.²⁾ Metal complexes introduced into the bpy moiety have great potential to develop into various catalytic reactions. Herein, we change the substituents at the *meso*-positions of the porphyrins from mesityl to pentafluorophenyl groups, allowing the reductions at more positive potentials. In addition, we focused on Ni porphyrin, which has been hardly studied as the catalyst of CO₂ reduction. The cyclic Ni porphyrin was synthesized according to the previous report.²⁾ While the dimerization reaction using Ni(cod)₂/bpy proceeded as previously reported, the reactivity of the formation of the isophthalamide bridge became lower than previously reported. The electrochemical measurement of Ni₂(PF)-CP_{2m} showed a catalytic current under CO₂ atmosphere. Photoirradiation to a CO₂-saturated solution containing Ni₂(PF)-CP_{2m} in the presence of a photosensitizer, a sacrificial electron donor, and a proton source gave a catalytic amount of CO.

Keywords : Porphyrin; CO₂ reduction; Photochemistry; 2,2'-Bipyridine; Dimer

Fe ポルフィリンは優れた CO₂ 還元触媒として知られており、2 つのポルフィリンを近接させることでポルフィリン単体よりも優れた触媒活性を示すことが報告されている。我々は、2,2'-ビピリジン (bpy) とイソフタルアミドで架橋された環状 Zn ポルフィリン二量体の合成に成功しているが²⁾、この構造は 2 つポルフィリンが近接しているだけでなく、bpy に金属錯体を導入することができるため多彩な触媒反応へと展開できる可能性を有している。本研究では、これまでポルフィリンのメソ位に置換基 (Ar) として導入されていたメシチル基を新たに電気求引性基であるペンタフルオロフェニル基に変更し、より還元されやすい構造とした。また、これまで CO₂ 還元反応触媒としての研究例が少ない Ni ポルフィリンに注目して研究を行った。合成は既報²⁾に従って合成した。Ni(cod)₂/bpy を用いたポルフィリン二量化反応は既報と同様に進行した一方、イソフタルアミド架橋基の形成反応では、既報に比較して反応性が低下していた。合成した Ni₂(PF)-CP_{2m} は、電気化学測定において CO₂ 還元反応によると考えられる触媒電流が観測され、光増感剤、犠牲還元剤、プロトン源存在下、CO₂ 下で光照射を行ったところ CO の生成を確認した。



また、これまで CO₂ 還元反応触媒としての研究例が少ない Ni ポルフィリンに注目して研究を行った。合成は既報²⁾に従って合成した。Ni(cod)₂/bpy を用いたポルフィリン二量化反応は既報と同様に進行した一方、イソフタルアミド架橋基の形成反応では、既報に比較して反応性が低下していた。合成した Ni₂(PF)-CP_{2m} は、電気化学測定において CO₂ 還元反応によると考えられる触媒電流が観測され、光増感剤、犠牲還元剤、プロトン源存在下、CO₂ 下で光照射を行ったところ CO の生成を確認した。

1) E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Naruta, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 16900–16903

2) M. Hashimoto, Y. Kuramochi, S. Ito, Y. Kinbara, A. Satake, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 3159–3172.