

## 金属酸化物表面への吸着を志向したホスホン酸基を有するレニウム錯体連結ポルフィリンの合成

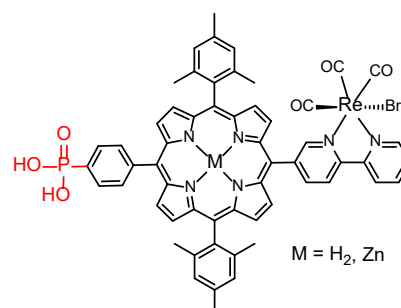
(東理大院理) ○松本 直也・倉持 悠輔・佐竹 彰治

Synthesis of rhenium complex-linked porphyrin having phosphonic acid group for adsorption onto metal oxide surfaces (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Naoya Matsumoto, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

Artificial photosynthesis systems that use solar energy to extract electrons from water and reduce CO<sub>2</sub> into carbon resources have attracted attention because they can simultaneously solve environmental and fossil fuel-shortage problems. We have reported that the photocatalyst composed of a rhenium tricarbonyl complex and a highly visible light-absorbing porphyrin exhibits a high CO<sub>2</sub> reduction catalytic activity using a sacrificial electron donor.<sup>1)</sup> To construct a more practical system using water as an electron source, hybridization of the rhenium complex-linked porphyrin dyad with a water-oxidizable semiconductor is desired. In this report, we have prepared the dyad having a phosphonic acid as a linker moiety with semiconductors. A phosphonate di-*tert*-butyl ester-substituted benzaldehyde and 6-bromo-3-pyridinecarboxaldehyde was condensed using Lindsey method to give a porphyrin. Migita-Kosugi-Stille coupling reaction of the porphyrin followed by introduction of Re complex afforded the corresponding phosphonate ester porphyrin. Deprotection of the ester groups with trifluoroacetic acid gave the target phosphonic acid quantitatively.

**Keywords :** Porphyrin; CO<sub>2</sub> reduction; Photosensitizer; Artificial photosynthesis; Metal oxide

太陽光エネルギーを用いて水を電子源とし CO<sub>2</sub> を還元して高エネルギー物質へと変換できる技術は、環境・資源・エネルギー問題を同時に解決できることから注目を集めている。我々はレニウムトリカルボニル錯体に、極めて優れた可視光吸収能を持つポルフィリンを光増感部位として連結させた二元系光触媒が、犠牲還元剤の存在下で優れた CO<sub>2</sub> 還元触媒活性を示すことを報告している<sup>1)</sup>。一方で



水を電子源とする、より実用的な光反応系を構築する場合において水の酸化サイトとなる半導体光触媒等とのハイブリット化が必要不可欠となってくる。本研究では、半導体光触媒等に修飾可能なホスホン酸基を有するレニウム錯体連結ポルフィリンの合成を目的とした。ホスホン酸ジ *tert*-ブチルエステルを有するベンズアルデヒドと 6-ブromo-3-ピリジンカルボキシアルデヒドを Lindsey 法にてポルフィリンとし、さらに右田-小杉-Stille カップリング反応、続く Re 錯体導入により前駆ホスホン酸エステル二元系触媒を合成することに成功した。ホスホン酸ジ *tert*-ブチルエステルはトリフルオロ酢酸中で脱保護でき、目的のホスホン酸置換二元系触媒を定量的に得ることができた。

1) Y. Kuramochi, Y. Fujisawa, A. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 705–709.