

レニウム錯体を連結した配位組織化亜鉛ポルフィリンダイマーを用いた高耐久性 CO₂ 還元触媒の構築

(東理大院理) ○佐藤 廉・倉持 悠輔・佐竹 彰治

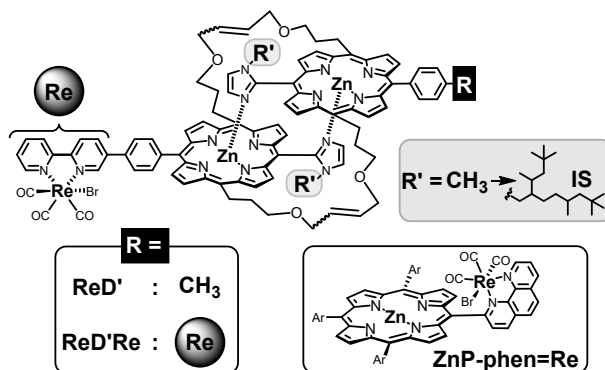
Construction of highly durable photocatalyst for CO₂ reduction using coordination-organized zinc porphyrin dimer having rhenium complex. (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Ren Sato, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

The zinc porphyrin having an imidazolyl group at the *meso*-position forms a stable coordination-organized dimeric structure, which mimics the special pair in the photosynthesis.^[1] On the other hand, we reported that a porphyrin/rhenium complex dyad, **ZnP-phen=Re**, showed an excellent activity for the photochemical CO₂ reduction reaction.^[2] In this report, we have prepared the two kinds of porphyrin dimers connected with rhenium carbonyl complex(es) at either one side (**ReD'**) or both sides (**ReD'Re**), two zinc porphyrins in which are covalently linked through the allyloxy side chains. The dimers, **ReD'** and **ReD'Re**, selectively gave CO as the reduction product in the photocatalytic CO₂ reduction. The turnover number for **ReD'** reached >2800 (18 h) in *N,N*-dimethylacetamide/triethanolamine containing 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) as an electron donor, demonstrating that the dimers act as highly durable photosensitizers for the CO₂ reduction.

Keywords : Porphyrin; CO₂ reduction; Photosensitizer; Artificial photosynthesis; 2,2'-bipyridine

メソ位にイミダゾリル基を有する亜鉛ポルフィリンは相補的配位により天然のスペシャルペアに類似した安定なダイマー構造を形成する。^[1] 一方、当研究室では亜鉛ポルフィリンを光増感剤、レニウムカルボニル錯体を触媒とした二元系光触媒 **ZnP-phen=Re** が光化学的 CO₂ 還元反応において優れた活性を示すことを報告している。^[2] 本研究では片側及び両側にレニウム錯体を連結させた 2 種のダイマー (**ReD'** と **ReD'Re**) を合成し、ダイマー部位を光増感剤とする光化学的 CO₂ 還元反応を行った。

まず、イミダゾリル基上の置換基をメチル基からかさ高い IS 基に変更することで、レニウム錯体導入による溶解性低下の問題を解決した。そして、2 種のポルフィリンを用いた Grubbs 触媒による閉環メタセシス反応によって **ReD'** 及び **ReD'Re** の合成に成功した。得られた 2 種の閉環ダイマーを用いて、電子源として BIH 存在下で光化学的 CO₂ 還元反応を行ったところ、ともに生成物は CO のみであり、触媒回転数 2800 以上 (18 時間後) という高い触媒活性を示した。光照射下における吸収スペクトル変化を追跡したところ、**ZnP-phen=Re** のポルフィリン部位が分解するような比較的強い光の照射下においても、ダイマー構造の分解はほぼ起こらず、ダイマーの高い耐久性が触媒活性の向上につながったことが分かった。



[1] Kobuke, Y.; Miyaji, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4111. [2] Kuramochi, Y.; Fujisawa, Y.; Satake, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 705.