

ポルフィリンナノリングが形成する特異的空孔内での光化学的二酸化炭素変換反応

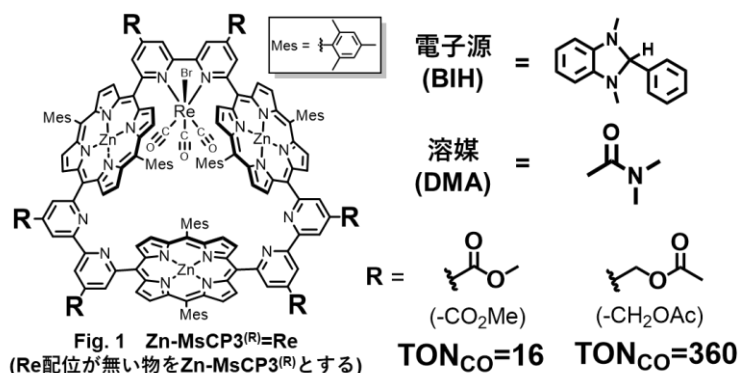
(東理大院理) ○棚橋 耕太郎・倉持 悠輔・佐竹 彰治

Photocatalytic CO₂ conversion in nanopore formed by cyclic porphyrin trimer (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Kotaro Tanahashi, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

A porphyrin/rhenium complex dyad, in which a Re(I) diimine tricarbonyl complex as a catalyst is directly connected with the *meso*-position of a Zn(II) porphyrin as a photosensitizer, affords CO with high selectivity and efficiency in the photocatalytic CO₂ reduction.^[1] In this work, first, we have introduced a Re(I) tricarbonyl complex in a cyclic porphyrin trimer, **Zn-MsCP3^(R)** (Fig. 1) through one of the bpy ligands and optimized the functional groups on the bpy. The conversion of the electron-withdrawing methyl ester to the electron-donating acetyl methylene groups improved the turnover number (TON_{CO}) of the CO production from 16 (**Zn-MsCP3^(-CO₂Me)=Re**) to 360 (**Zn-MsCP3^(-CH₂OAc)=Re**) after 24 h of the irradiation. Second, we have tried introduction heteronuclear metal complexes such as Rh in the remaining bpy ligands in order to achieve the successive reaction with CO in the nanopore.

Keywords : Porphyrin; CO₂ reduction; Photosensitizer; Artificial photosynthesis; Bipyridine

我々は、可視光吸収に優れた亜鉛ポルフィリンのメソ位にジイミン配位 Re(I) トリカルボニル錯体を直結させた二元系が、光化学的 CO₂ 還元反応により高い選択性および効率で CO を与えることを報告している^[1]。本研究では CO₂ 還元反応により生じた CO を基質とした後続触媒反



応を行うべく、Fig. 1 に示したポルフィリンナノリング^[2]が形成するナノ空孔内の 3 つの bpy 配位サイトの一つに Re(I)錯体を導入し、さらに CO と反応可能な異核金属錯体の導入を行った。これまで合成されてきたリング(**Zn-MsCP3^(-CO₂Me)**)は合成上の都合から bpy 上にエステル基を有しており、この電子求引性基により触媒反応では望ましくない励起ポルフィリンから Re 錯体への分子内電子移動とそれに続く逆電子移動反応を引き起こすことが分かってきた。そこで、まず初めに Re(I)錯体上での CO₂ 還元活性向上を図るためメチルエステル基を電子供与基のアセトキシメチレン基(**Zn-MsCP3^(-CH₂OAc)=Re**)に変換を行ったところ、逆電子移動が抑制され光化学的 CO₂ 還元触媒反応の触媒回転数(24 時間光照射後)を 16 から 360 にまで向上させる事に成功した。さらに、Re(I)錯体に加えて残りの bpy サイトに CO と反応可能な Rh(III)錯体の導入を行い、異核錯体のポルフィリンナノリングへの導入効果について調査した。

[1] Y. Kuramochi, Y. Fujisawa, A. Satake, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 705. [2] A. Satake, *et al. Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 11745.