

二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする混合金属錯体の合成とその水の酸化反応に対する触媒活性

(立教大理¹・阪市大人工光合成セ²) ○菅原 大地¹・中菌 孝志²・和田 亨¹

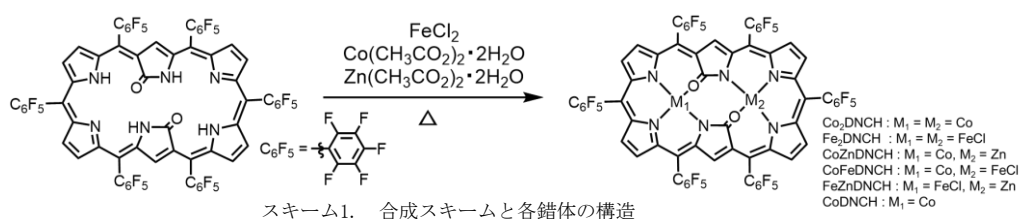
Syntheses of Mixed-Metal Complexes Composed of Doubly N-confused Hexaphyrin and Their Catalytic Activities for Water Oxidation (¹*College of Science, Department of Chemistry, Rikkyo University* ²*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University*) ○Daichi Sugawara,¹ Takashi Nakazono,² Tohru Wada¹

Water oxidation to give dioxygen is a key challenge in converting light to chemical fuels. Therefore, extensive efforts have been devoted to developing water oxidation catalysts (WOCs) based on earth abundant metals such as Co, Mn, Cu, Ni, and Fe.¹ Previously, we have reported that Co₂DNCH (DNCH = Doubly N-confused Hexaphyrin) shows highest turnover frequencies (TOF_{max}, 3.9 s⁻¹) and turnover numbers (TON, 1200) in Co-based photochemical water oxidation catalyst. Moreover, diiron complex (Fe₂DNCH) serves more efficient photochemical WOC (TOF_{max} = 8.7 s⁻¹, TON = 2730) than Co₂DNCH. In this study, we synthesized mono-nuclear Co complex (CoDNCH) and mixed-metal complexes (CoZnDNCH, FeCoDNCH, FeZnDNCH). In this paper, based on their redox behavior, we discuss effects of central metals of DNCH complexes on water oxidation catalytic activities.

Keywords : water oxidation; cobalt complex; iron complex; mixed metal complex

水の可視光分解は環境負荷が小さい水素製造法として注目されており、その実現には高活性な水素発生触媒と酸素発生触媒が必要である。近年、第一遷移金属を用いた水の酸化触媒が多数報告されており¹、最近当研究室でも、配位子に酸化還元活性な二重 N-混乱ヘキサフィリン (DNCH)を有する二核コバルト錯体が、光化学的な酸素発生反応に対して高い触媒活性を示すことを報告した²。さらに、中心金属を鉄に変更した Fe₂DNCH は、TOF_{max} = 8.7 s⁻¹, TON = 2730 と、Co₂DNCH 以上の触媒活性を示す。そこで中心金属が触媒活性に与える影響を明らかにするために、新規に単核コバルト錯体 (CoDNCH)、コバルト-亜鉛錯体 (CoZnDNCH)、コバルト-鉄錯体 (CoFeDNCH)や鉄-亜鉛錯体 (FeZnDNCH)を合成した。

各錯体は DNCH に対して任意の金属塩を加え加熱し、シリカゲルカラムと再結晶で分離精製することで合成した (スキーム 1)。本発表では合成反応の詳細と、水の酸化能に対する中心金属の影響について報告する。



1. M. Kondo, H. Tatewaki, S. Masaoka, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 6790-683. 2. T. Nakazono, T. Wada, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 3, 1284-1288.