

アンチモンポルフィセンの合成と配位子還元による触媒的水素発生

(九大院工¹・九大CMS²) ○小出 太郎¹、張 智¹、藤岡 太郎¹、矢野 嘉男¹、小野 利和^{1,2}、久枝 良雄^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大CMS)

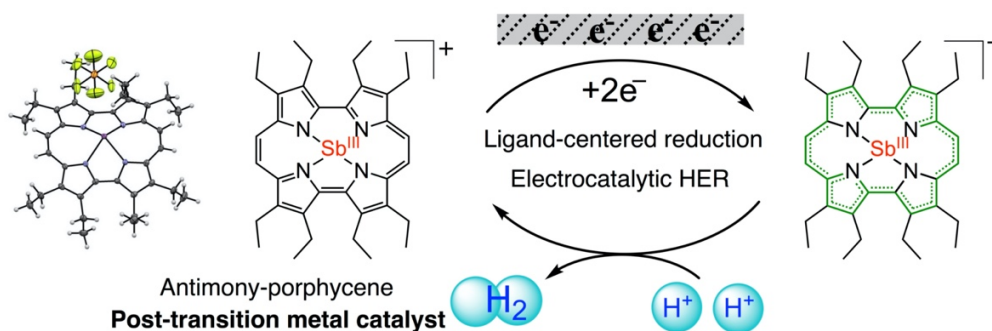
Synthesis of Antimony Porphycene and Catalytic Hydrogen Evolution Driven by Ligand-Centered Reduction

(¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Center for Molecular Systems, Kyushu University) ○Taro Koide,¹ Zhi Zhang,¹ Taro Fujioka¹, Yoshio Yano¹, Toshikazu Ono^{1,2}, Yoshio Hisaeda^{1,2}

β -Octaethylporphycene antimony(III) complex (**Sb(III)OEPo**) and antimony(V) complex (**Sb(V)OEPo-Br₂**) were synthesized and characterized by spectroscopic measurements and single crystal X-ray diffraction analysis. The redox behavior of these complexes was clarified by the Cyclic voltammetry (CV) and electro-spectro measurements. The catalytic reactivity of **Sb(III)OEPo** and **Sb(V)OEPo-Br₂** for hydrogen evolution reaction (HER) was demonstrated by the CV and bulk electrolysis under reductive conditions with TFA. The hydrogen production was driven by the ligand-centered reduction of antimony porphycenes, suggesting that the redox feature of the porphycene enables the utilization of main-group element as a central element of the complex and anodically shifted potentials for HER.¹

Keywords : porphycene, antimony complex, hydrogen evolution, catalyst, redox-active ligand

β -オクタエチルポルフィセンアンチモン(III)錯体 (**Sb(III)OEPo**) およびアンチモン(V)錯体 (**Sb(V)OEPo-Br₂**) を合成し、各種スペクトル測定と単結晶 X 線結晶構造解析によって同定した。サイクリックボルタンメトリー (CV) および電解スペクトル測定から、それら錯体の電気化学挙動を明らかにした。還元条件下、TFA 存在下での水素発生反応 (HER) についても検討し、CV およびバルク電解によって、**Sb(III)OEPo** と **Sb(V)OEPo-Br₂** が触媒活性を示した。アンチモンポルフィセンの配位子中心還元によって触媒的に水素発生が進行することが示され、ポルフィセンの酸化還元特性を利用することで、中心元素として典型元素を導入した錯体の利用が可能となり、水素発生反応をより正側の電位で行えることが明らかとなった¹。



- 1) Z. Zhang, T. Fujioka, T. Koide, Y. Yano, T. Ono, Y. Hisaeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2048–2053.