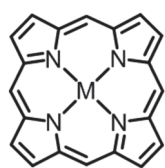




## ポルフィリンを用いた CO<sub>2</sub>還元反応

東京理科大学 倉持悠輔

ポルフィリンは炭素 20 個と窒素 4 つからなる大環状  $\pi$  共役分子であり、構造中心の窒素を介して様々な金属イオンを結合させることができる (図 1)。ポルフィリンまたはその類



M: 金属イオン

図 1. ポルフィリンの基本骨格。

縁体は、生物において多岐にわたって見られ、例えば、植物の葉の緑色の原因となるクロロフィルは、主にポルフィリン類縁体のマグネシウム錯体であり、捕集した太陽光エネルギーを失活させることなく長距離移動させている。また、我々の血液中で赤色の元となっているヘムもポルフィリン鉄錯体を基本構造としており、鉄イオンを介して酸素の結合・放出を担っている。

以上のようにポルフィリンは、その共役構造のため可視領域に吸収帯を有し強い着色を示すこと、中心の金属イオンによって特性が大きく変化することが最大の特徴として挙げられる。そのためポルフィリンは、中心金属を変えることで、光増感剤から触媒まで多岐にわたる用途への応用展開が可能であり、古今問わず盛んに研究が行われている。

CO<sub>2</sub>還元反応を例にとってみれば、ポルフィリン亜鉛錯体はクロロフィルと同様に励起エネルギーを失活させることなく保持できることから、レニウムカルボニル錯体などの CO<sub>2</sub>還元触媒の光増感剤として用いられている。<sup>[1]</sup> また、ポルフィリン鉄錯体は、競合するプロトン還元を抑制し CO<sub>2</sub>を選択的に還元できる触媒として知られている。鉄ポルフィリンについては近年、様々な置換基をメソ位のフェニル基部位に導入することにより著しく活性が向上することが示されている (図 2)。ヒドロキシル基

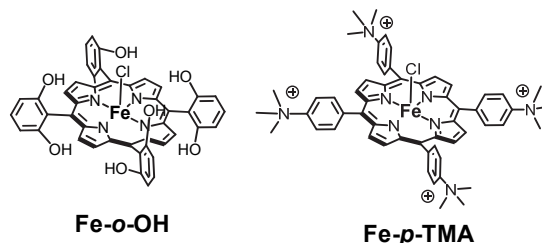


図 2. 高い CO<sub>2</sub>還元特性を示すポルフィリン鉄錯体構造。<sup>[2, 3]</sup>

を導入した **Fe-o-OH** では、電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応においてファラデー効率 90%以上で一酸化炭素を生成し、電極表面で還元されたポルフィリン量を元に触媒回転頻度を求めると、過電圧 0.4 V で 230 s<sup>-1</sup> という非常に大きな値が見積もられている。<sup>[2]</sup> また、アンモニウム基を導入した **Fe-p-TMA** においても電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応にて低い過電圧で高効率に一酸化炭素を生成することが報告されているが、この触媒を用いて、イリジウム錯体を光増感剤、トリエチルアミンを犠牲還元剤として光化学的 CO<sub>2</sub>還元反応を行うと、2 電子還元生成物である一酸化炭素のほか、8 電子還元生成物であるメタンも生成することが示されている。<sup>[3]</sup> これは還元中間体である Fe(II)の状態が一酸化炭素と強く結合するという特性が影響していることが示唆されている。電気化学的反応と光化学的反応で CO<sub>2</sub>還元生成物種が異なる挙動は他の金属錯体触媒でも見られているが、<sup>[4]</sup> 電子供給が比較的遅い傾向にある光反応で、むしろ多電子還元反応が進行する挙動は非常に興味深い。

ポルフィリンは、以上のような光増感剤特性や高い触媒活性を有することに加えて、資源豊富な元素のみから構成可能である点からも実用的な応用展開が今後期待される。

[1] C. D. Windle, et al., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 6847.

[2] C. Costentin, et al., *Science*, **2012**, 338, 90.

[3] (a) I. Azcarate, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 16639. (b) H. Rao, et al., *Nature*, **2017**, 548, 74.

[4] Y. Kuramochi, et al., *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 333.