

軸配位子にトリフェニルホスフィンを有するベンゾノロール コバルト(III)錯体の合成と電極触媒活性

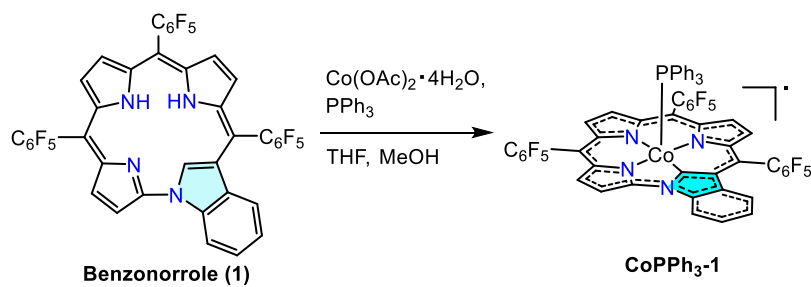
(東京都立大学¹) ○土肥 侍基¹・石田 真敏¹

Synthesis and electrocatalytic activity of cobalt(III) benzonorrole complexes with an axial triphenylphosphine (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Taiki Tohi,¹ Masatoshi Ishida¹

Metal corrole complexes have been extensively studied for their catalytic applications. In this study, we synthesized a novel cobalt complex (**CoPPh₃-1**) using benzonorrole (**1**), an N-confused corrole derivative, modified to tune catalytic reactivity, with triphenylphosphine as the axial ligand. Similar to the known cobalt corrole complexes, the cobalt benzonorrole complex possesses an open-shell Co(II) radicaloid electronic structure, as evidenced by UV-vis-NIR absorption, variable-temperature NMR spectroscopies, and quantum chemical calculations. Furthermore, electrochemical measurements revealed that cobalt benzonorrole complexes modified with substituents could be immobilized on carbon electrodes and evaluated for their catalytic activity in the reduction of carbon dioxide.

Keywords : Porphyrin; Cobalt; Catalyst; CO₂ reduction

大環状コロールの金属錯体は、触媒としての利用を目的に広く研究されてきた。本研究では、触媒反応性の調節を目指し、N-混乱修飾を施したコロール類縁体であるベンゾノロール (**1**) を基盤として、トリフェニルホスフィンを軸配位子とするコバルト錯体 (**CoPPh₃-1**) を合成した。既存のコバルトコロール錯体と同様に、我々が合成したコバルトベンゾノロール錯体も開殻型 Co(II)ラジカル様電子構造を持つことが、UV 紫外可視近赤外吸収スペクトル、温度可変 ¹H-NMR スペクトル、および量子化学計算によって示唆された。^[1]さらに、電気化学測定を通じて、置換基修飾を施したコバルトベンゾノロール錯体を炭素電極に修飾し、その二酸化炭素還元触媒能を評価した。本発表では、これらのコバルト錯体の合成、光物性、および電気化学特性に関する詳細な結果を報告する。



Scheme 1. Synthesis of cobalt benzonorrole complex, **CoPPh₃-1**

[1] S. Ganguly, D. Renz, L. J. Giles, K. J. Gagnon, L. J. McCormick, O. J. Conradie, R. Sarangi, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14788–14800.