

二酸化炭素電解還元を目指した複核錯体型 COF の合成と分析

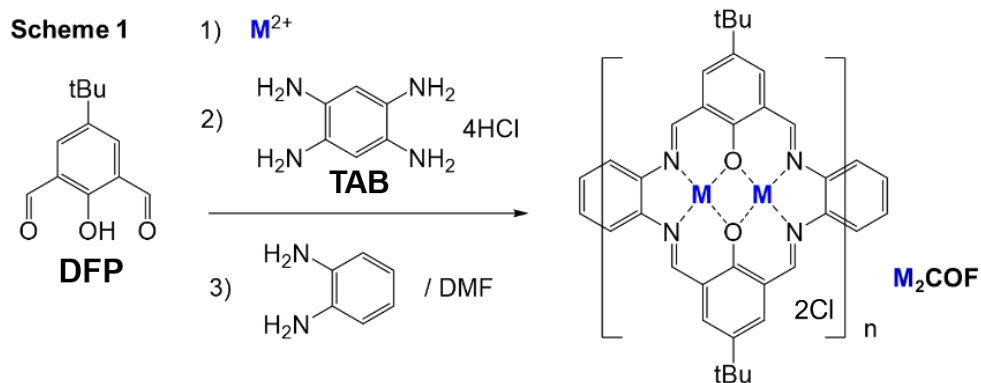
(岡山理大院理工¹・大阪公大院工²) ○塚田 雄己¹・大島 貴宏¹・池田 健太朗¹・亀川 孝²・松岡 雅也²・東村 秀之¹

Synthesis and analysis of dinuclear complex-type COF for electrocatalytic carbon dioxide reduction. (¹Graduate School of Engineering Science, Okayama University of Science, ²Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Yuki Tsukada,¹ Takahiro Oshima,¹ Kentaro Ikeda,¹ Takashi Kamegawa,² Masaya Matsuoka,² Hideyuki Higashimura,¹

For CO₂ conversion technology, synthesis of C2 compounds using solar power generation and CO₂ electrochemical reduction is economically valuable.^[1] So, we are developing a new catalyst for synthesizing CH₃CH₂OH through CO₂ electroreduction. Then, C-C coupling and 12-electron reduction are required, and according to computational evaluation, a dinuclear metal complex with M-M distance around 2.4 Å is favorable^[2]. Thus, we designed a dinuclear complex-type covalent organic framework (M₂COF in Scheme 1), in which adjacent dinuclear complex units are connected through conjugated system. Zn₂COF (n=100) was synthesized and examined via EXAFS analysis and DFT calculation.

keywords : covalent organic framework ; dinuclear complex ; CO₂ reduction ; electrochemical catalyst

CO₂の変換技術として、太陽光発電と電解還元を組み合わせたC2化合物の合成は経済性があると見込まれており^[1]、CO₂電解還元によるCH₃CH₂OH合成触媒の開発を目指している。その際、C-Cカップリングと12電子還元が必要になるが、理論計算によるモデル評価では、金属間距離が2.4 Åの複核錯体が好ましいと報告があった^[2]。そこで、近接した複核錯体構造を繰り返し単位に持ち、多電子還元を促進するように共役系で連結した共有結合性有機構造体(COF)として、複核錯体型COF (M₂COF, Scheme 1) を設計した。M=Zn、DFP/TAB=200/99 (mol比) としてDMF中120℃で24 h反応させると、Zn₂COF (n=100) が収率63%で得られた。反射UV-Visから吸収端は900 nmとなった。EXAFS分析とDFT計算の結果も報告する。



[1] S. Nitopi *et al.*, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 7610. [2] X. Wei *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, **2023**, 7, 3146.