

## ルイス酸結合部位としてのピリジンペンダントを有する S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 型 3d 金属錯体を用いた光触媒的二酸化炭素還元反応

(筑波大院数物<sup>1)</sup> ○濱口 明日香<sup>1</sup>・石塚 智也<sup>1</sup>・河西 拓也<sup>1</sup>・小島 隆彦<sup>1</sup>

Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-type 3d-metal complexes bearing pyridine pendants as Lewis-acid binding sites (<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*,) ○ Asuka Hamaguchi,<sup>1</sup> Tomoya Ishizuka,<sup>1</sup> Takuya Kawanishi<sup>1</sup> Takahiko Kojima<sup>1</sup>

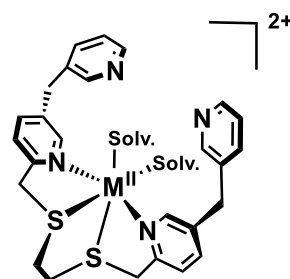
To solve the current environmental and energy problems, development of an efficient photocatalytic system for CO<sub>2</sub> reduction producing useful chemical resources such as CO is a promising approach. In the previous work, inspired by the structure of a natural CO<sub>2</sub>-fixing enzyme, [NiFe]CODH, we have developed an S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-type Ni complex, bearing two pyridine pendants as Lewis-acid-binding sites in the second coordination sphere, for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction (Figure 1; **1**-Ni).<sup>1</sup> When a Mg<sup>2+</sup> salt was added as a Lewis acid, the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by **1**-Ni catalyst was promoted to afford CO in high selectivity.<sup>1</sup> In this study, we have synthesized 3d-metal complexes using the S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-type ligand (Figure 1; **1**-Mn, -Co, and -Fe). When a Zn<sup>2+</sup> salt was added as a Lewis acid to a solution of one of the complexes, containing [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> as a photosensitizer and BIH as a reductant, the CO evolution was enhanced relative to that without the Zn<sup>2+</sup> salt under photoirradiation at 450 nm. Especially, the selectivity of the CO formation by the **1**-Co was improved from 73% to 98%, and TON of CO formation by **1**-Mn increased to 875 after irradiation for 4 h.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> reduction; Photocatalytic reaction; 3d transition metal; Lewis acid

光エネルギーを駆動力として、CO<sub>2</sub>をCOへと高効率に変換する還元反応系の開発は、環境・エネルギー問題を解決する上で重要である。そこで我々は、天然のCO<sub>2</sub>固定化酵素、[NiFe]CODH (CODH = Carbon monoxide dehydrogenase)を規範とした、S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>型の配位子を有する四座配位子に、ルイス酸受容部位としてピリジンペンダントを2つ導入したNi錯体触媒(Figure 1; **1**-Ni)を開発した。**1**-Ni錯体を触媒に用い、ルイス酸としてMg<sup>2+</sup>イオンを添加して光触媒的CO<sub>2</sub>還元反応を行ったところ、高効率・高選択的なCO生成を達成した<sup>1</sup>。

本研究では、このルイス酸受容部位としてのピリジンペンダント有するS<sub>2</sub>N<sub>2</sub>型配位子をもつ3種類の3d遷移金属錯体(Figure 1; **1**-Mn, -Co, and -Fe)を新たに合成し、光触媒的CO<sub>2</sub>還元反応を行った。上記の錯体の溶液に、ルイス酸としてZn<sup>2+</sup>イオンを加え、光増感剤である[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>および還元剤であるBIHの存在下、450 nmの光を照射して光触媒的CO<sub>2</sub>還元反応を行ったところ、Zn<sup>2+</sup>イオンの非存在下と比較して、4種類の錯体全てにおいてCO生成の促進効果が認められた。特に**1**-Co錯体では、CO生成の選択性が73%から98%へ向上し、また**1**-Mn錯体では、4時間の光照射におけるTONは875まで増大した。

1) T. Kojima and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20309.



**Figure 1.** Molecular structures of S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-type 3d-metal complexes **1**-M (M = Mn, Fe, Co and Ni).