

フェロセニル基を有するマンガン錯体と有機光増感剤を用いる CO₂ の光還元反応

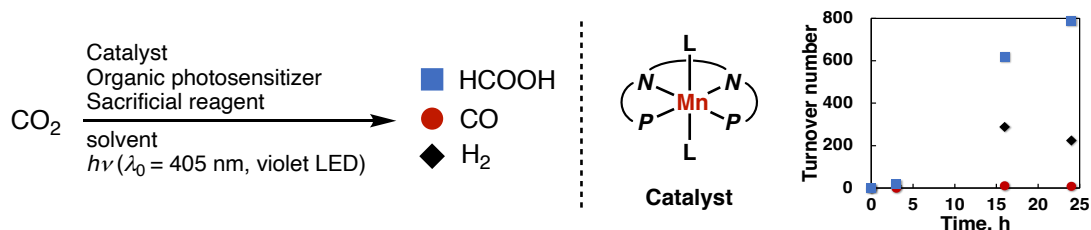
(名大院理¹, 名大 IRCCS²) ○棚橋 映水¹・若林 拓¹・鄭 知恩¹・斎藤 進^{1,2}

Photocatalytic CO₂ Reduction Using Manganese Complexes Bearing Ferrocenyl Groups and an Organic Photosensitizer (¹Graduate School of Science, ²IRCCS, Nagoya University) ○Eimi Tanahashi,¹ Taku Wakabayashi,¹ Jieun Jung,¹ Susumu Saito^{1,2}

Human activities are now producing a large amount of CO₂, which is known as a greenhouse gas and making global warming a more serious problem. Despite its environmentally negative effects, CO₂ has attracted much attention as a promising carbon resource in terms of low toxicity, cost-effectiveness, and abundance in the atmosphere. CO₂ reduction is one of the effective solutions to utilize CO₂ gas for the production of value-added chemicals such as formic acid (HCO₂H). Previously, we have developed iridium complexes bearing PNNP-type tetradentate ligands as effective photocatalysts for CO₂ reduction.¹ However, noble metal complexes are more problematic than non-noble ones for practical application. To address this issue, we herein reported the development of novel manganese (Mn) complexes bearing ferrocene-attached PNNP-type tetradentate ligands. The Mn complexes converted CO₂ to formic acid as the main product in the presence of an organic photosensitizer under visible-light irradiation. The coordination number or geometry of the Mn complexes revealed that their hemi-labile coordination of phosphine ligands played a key role in product selectivity.

Keywords : Carbon Dioxide; Catalytic Photoreduction; Ubiquitous Elements; Manganese Complex; Organic Photosensitizer

近年、人間活動により温室効果ガスとして知られる二酸化炭素(CO₂)が大量に生み出され、地球温暖化が深刻な社会問題とされている。二酸化炭素は環境に悪影響を与える一方で、毒性の低さ、価格の安さ、大気中に豊富に存在しているという点から、魅力的な炭素資源である。CO₂を炭素資源として利用する方法の一つとして、CO₂を還元してギ酸(HCO₂H)などの工業的に付加価値の高い化合物を得る手法が注目を集めている。当研究室ではCO₂光還元触媒としてPNNP型四座配位子を有するイリジウム(Ir)錯体が開発されている¹⁾。この錯体は非常に高い頑健性と触媒活性を示す一方で、高価な貴金属を要するという欠点があった。この問題を解決するために、今回我々はフェロセニル基を導入したPNNP型四座配位子をもつ新規Mn錯体を開発した。この錯体は有機光増感剤の存在下にてCO₂からHCO₂Hへの光還元反応を達成した。さらに、Mn錯体の配位形式が生成物の選択性に重要な役割を果たすことを明らかにした。



1) a) K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukuzumi, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 10261. b) K. Kamada, J. Jung, Y. Kametani, T. Wakabayashi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. H. Bae, M. Muraki, M. Naruto, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saito, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 9218.