

酸化還元活性配位子を有するルテニウム錯体による触媒的アンモニア酸化反応

(東大院工¹・TDK株式会社²) ○李 耕¹・稲垣 堯²・杉野目 駿¹・西林 仁昭¹
 Ammonia Oxidation Catalyzed by Ruthenium Complexes with Redox-Active Ligands
 (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*TDK Corporation*) ○Geng Li,¹
 Takashi Inagaki,² Shun Sugimoto,¹ Yoshiaki Nishibayashi¹

In recent years, ammonia has emerged as a promising energy carrier, attracting significant attention for its potential applications in fuel cells. Substantial efforts have been devoted to the development of catalytic ammonia oxidation into dinitrogen (N₂) using transition metal complexes. Our group previously reported catalytic ammonia oxidation using ruthenium complexes with 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate ligands¹. Ruthenium complexes with redox-active ligands are known to act as catalysts for reactions such as water oxidation² and methanol oxidation³, suggesting their potential application in ammonia oxidation. In this study, we newly synthesized ruthenium complexes with redox-active ligands and utilized them as catalysts for electrochemical ammonia oxidation. Cyclic voltammetry of the ruthenium complex in the presence of ammonia exhibited a catalytic current with an onset voltage of 0 V vs Fc^{0/+}. In addition, bulk electrolysis at 0.52 V vs Fc^{0/+} afforded up to 19 equivalents of N₂ based on the catalyst with a Faradaic efficiency of 78% (**Figure 1**).

Keywords: Ruthenium Complex; Ammonia; Oxidation; Redox-Active Ligand; Electrocatalytic Reaction

近年、アンモニアがエネルギーキャリアとして注目され、燃料電池への応用を目指した触媒的アンモニア酸化反応の研究が進められている。特に、遷移金属錯体を基盤とする触媒設計が注目され、当研究室では 2,2'-ビピリジン-6,6'-ジカルボキシレート配位子を持つルテニウム錯体を用いた触媒的アンモニア酸化反応を報告してきた¹。酸化還元活性配位子を持つルテニウム錯体は水酸化²やメタノール酸化反応³の触媒として知られており、アンモニア酸化反応への適用が期待できる。そこで、本研究では酸化還元活性配位子を導入したルテニウム錯体を合成し、電気化学的アンモニア酸化反応の触媒に用いた。結果、サイクリックボルタンメトリーでは、0 V vs Fc^{0/+}の低い電位から触媒電流の立ち上がりが見測された(**Figure 1a**)。また、+0.52 V vs Fc^{0/+}でのバルク電解ではルテニウム触媒あたり 19 当量の窒素ガスがファラデー効率 78%で生成することが明らかとなった (**Figure 1b**)。

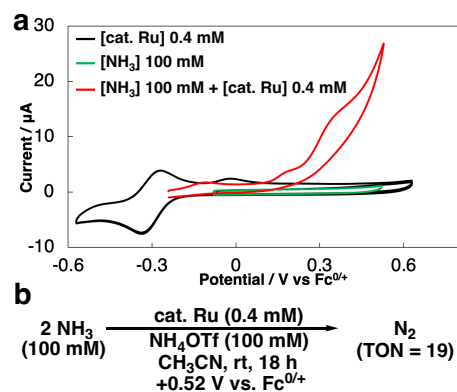


Figure 1. 酸化還元活性配位子を持つルテニウム錯体によるアンモニア酸化反応. (a) ルテニウム錯体のサイクリックボルタモグラム. (b) バルク電解.

[1] K. Nakajima, H. Toda, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 702–709. [2] J. Shi, Y. H. Guo, F. Xie, Q. F. Chen, M. T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4000–4008. [3] A. S. Hazari, R. Ray, M. A. Hoque, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8160–8173.