

硫黄架橋二核ルテニウム錯体による電気化学的アンモニア酸化反応

(東大院工¹, TDK 株式会社²) ○奥平 真弘¹・稲垣 堯²・杉野目 駿¹・西林 仁昭¹

Electrochemical Ammonia Oxidation Catalyzed by Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes

(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²TDK Corporation) ○Mahiro

Okuhira¹, Takashi Inagaki², Shun Suginome¹, Yoshiaki Nishibayashi¹

Recently, catalytic ammonia oxidation with transition metal catalysts has been actively studied. Our group previously found that ruthenium complexes bearing a 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate ligand worked as highly effective catalysts toward electrocatalytic ammonia oxidation. In this study, we carried out the electrochemical ammonia oxidation using thiolate-bridged diruthenium complexes previously employed as catalysts for dihydrogen oxidation. In the presentation, optimization of reaction conditions, substituents effects on the catalytic activities, and plausible reaction mechanism will be reported in detail.

Keywords : Ruthenium complex; Ammonia; Oxidation; Thiolate-bridged; Electrocatalytic reaction

近年、遷移金属錯体を用いた電気化学的条件における触媒的なアンモニア酸化反応の開発が活発に行われている。当研究室ではこれまでに 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が水酸化反応に触媒活性をもつ¹ことに着目し、これらのルテニウム錯体が電気化学的なアンモニア酸化反応に対しても高い触媒活性を有することを報告した²。

今回我々は水素酸化反応などに触媒活性を有する硫黄架橋二核ルテニウム錯体について触媒的なアンモニア酸化反応への適用を試みた。その結果 0.52 V vs Fc^{0/+} でのバルク電解において、錯体非存在下における条件と比較して有意に大きな電流および触媒あたり 15 当量の窒素ガスが生成し、触媒的なアンモニア酸化反応の進行が示唆された。発表では反応条件の最適化や触媒上の置換基効果、反応機構の検証に関して詳細に報告する。

Table. バルク電解の測定結果

2 NH_3 (100 mM)	Ru cat. (0.4 mM) $0.52 \text{ V vs Fc}^{0/+}$ CH_3CN , rt $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (100 mM)	$\text{N}_2 + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$	cat.	charge (C)	N_2 (equiv.) ^a
			Ru cat.	23.6	14.8
			—	1.6	n.d.

^a equiv. based on cat.

1. L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 418.
2. H. Toda, K. Kuroki, R. Kanega, T. Yano, T. Yoshikawa, S. Kuriyama, Y. Himeda, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 980.