

識別番号 P 1 0  
研究課題 イオン液体中におけるルテニウム錯体を用いた二酸化炭素の変換  
研究代表者 長尾宏隆 (理工学部物質生命理工学科)  
共同研究者 藤田正博 (理工学部物質生命理工学科)  
Summary We have been investigating on redox behavior and reactions of ruthenium complexes containing pyridyl-containing ligand(s) in connection with activation of small molecules on these metal complexes. In this study, we investigated electrochemical behavior of ruthenium complexes bearing 2,2'-bipyridine (bpy), 2,2':6',2''-terpyridine (trpy), bispyridylalkylamine (bpa), and phenylazopyridine (pap) in ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) and *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([C<sub>3</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>]) by cyclic voltammetry (CV) under Ar and CO<sub>2</sub> atmosphere. By comparison of CV profiles under Ar and CO<sub>2</sub> atmosphere, catalytic ability of these ruthenium complexes toward reduction of carbon dioxide were examined. The controlled-potential electrolysis of these ruthenium complexes in the CO<sub>2</sub>-saturated ionic liquid and the analysis of gas phase in gas chromatography measurements were carried out.

## 1. 本研究の目的および背景

本研究は、窒素や炭素を含む小分子（窒素、炭素化合物）を変換し、有用物質の合成を目的としている。これらの小分子は気体状態であることも多く、高選択・高効率な変換を行うためには反応系の工夫が必要である。反応の選択性を高めるために反応中心として遷移金属錯体、効率を高めるために反応媒体としてイオン液体を用いて以下の項目について検討している。本研究では小分子として最近環境問題との関連で注目されている二酸化炭素を基質とした反応について検討した。

- (1) 反応基質の性質に基づいた遷移金属錯体（ルテニウム錯体）の特性の制御
- (2) 反応媒体として用いるイオン液体の合成
- (3) ルテニウム錯体を触媒としたイオン液体中での二酸化炭素変換反応

研究代表者は、これまでに含窒素化合物の変換反応に遷移金属元素を反応中心とした反応機構解明と基質特異的、反応選択的な反応プロセスの開発に力を注いでいる。共同研究者は不揮発性で熱安定性の高いイオン液体を用いて繰り返し使用可能な環境負荷の低い反応系の構築を目指した研究を行っている。錯体化学とイオン液体の化学は現時点では全く異なる分野であり、これらを融合した研究は極めて少ない。

## 2. 研究の方法・内容と共同研究員の役割分担

研究代表者（長尾）は、ルテニウム錯体設計、性質のファインチューニングおよび小分子変換反応機構解明により反応場構築への展開を検討する。共同研究者（藤田）は、イオン液体の設計および合成、特性評価（反応基質溶解性など）について検討する。合成したイオン液体とルテニウム錯体を用いて電気化学的測定により反応系として用いる場合の双方の問題点を明らかにする。

### 3. 研究の成果

これまでの研究で二酸化炭素還元触媒として機能することが分かっているカルボニルルテニウム錯体 ( $X = C$ ;  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{trpy})(\text{Y-Z})]^{2+}$ ,  $\text{Y-Z} = \text{bpy, pap}$ )、および還元サイトとなるニトロシル配位子を有するルテニウム錯体 ( $X = \text{N}$ ;  $[\text{RuClZ}(\text{NO})(\text{bpa})]^+$ ,  $Z = \text{Cl, OCH}_3$ ) を用いてイオン液体中での電気化学的挙動について調べた(図1)。イオン液体は二酸化炭素との相溶性と親水・疎水性を考慮して図2に示した陽イオン、陰イオンを組み合わせて合成した。

電気化学的測定より用いたイオン液体は、有機溶媒(アセトニトリルなど)と同程度の残余電流と電位窓であり、電極活性な化学種や水がない純度の高いものであることがわかった。イオン液体の粘性により、試料溶液中のルテニウム錯体濃度はアセトニトリル溶液(錯体濃度  $1 \text{ mmoldm}^{-3}$ ) に比べて高濃度なイオン液体溶液(錯体濃度  $10\sim 30 \text{ mmoldm}^{-3}$ ) を用いてボルタンメトリーを行った。ボルタモグラムの解析により

溶液中では錯体の拡散に支配された電極上での酸化還元による電流であることがわかり、電気化学測定の媒体として十分に使用可能であることがわかった。イオン液体を測定メディアとして用いた利点として、アセトニトリルのような配位性溶媒中で直ちに配位子置換反応により変化する不安定な錯体も安定に酸化還元挙動が測定できる場合がある。

イオン液体溶液中で4種類のルテニウム錯体の二酸化炭素還元触媒能を評価した。サイクリックボルタンメトリー(CV)をアルゴンおよび二酸化炭素雰囲気下で測定し、挙動を比較した。配位子の種類により異なる電位で、二酸化炭素の触媒的な還元電流が観測された。大気圧においてイオン液体中にはアセトニトリル溶液と比較して2~4倍量の二酸化炭素が溶解していることがわかった。これらのルテニウム錯体を用いて二酸化炭素が溶存したイオン液体溶液およびイオン液体-水混合溶液中でグラッシーカーボン電極を作用電極とした定電位電解還元を行い、二酸化炭素の電気化学的還元を行った。電解で流れた電気量は70~180 C(ルテニウム錯体の還元に要する電気量の約7~60倍)となった。カルボニルルテニウム錯体を用いた反応では、気相中から一酸化炭素の生成を確認したが、ニトロシルルテニウム錯体の反応では電解生成物は検出されなかった。今後、イオン液体に溶存している二酸化炭素の還元生成物を同定する必要がある。

### 4. まとめ

本研究によりイオン液体を媒体とした新しい遷移金属錯体反応場への利用の可能性を示した。微量分析法である電気化学測定においても十分に使用できる純度のイオン液体が合成でき、比較的粘性の低いイオン液体中では従来の手法・理論より反応解析を行えることも明らかとなった。さらに、イオン液体の不安定な化合物の安定化効果を見出し、新たな特徴として今後の展開が期待される。二酸化炭素の多電子還元生成物のイオン液体への溶解性を考慮した分析法の検討を行う。

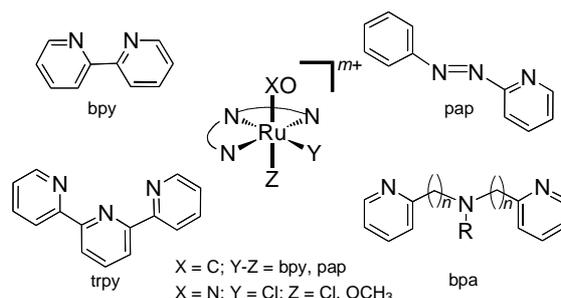


図1 支持配位子とルテニウム錯体

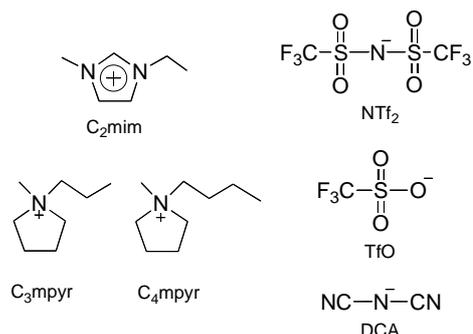


図2 イオン液体の陽、陰イオン