

## 四座配位子を有する Ru(II)錯体を電気化学触媒として用いた CO<sub>2</sub>還元反応

(東工大理<sup>1</sup>・広島大先進理<sup>2</sup>) ○渡邊 裕春<sup>1</sup>・玉置 悠祐<sup>1</sup>・石谷 治<sup>1,2</sup>

Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using Ru(II) complexes with a tetradentate ligand (<sup>1</sup>*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, <sup>2</sup>*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ○Hiroharu Watanabe,<sup>1</sup> Yusuke Tamaki,<sup>1</sup> Osamu Ishitani<sup>1,2</sup>)

In recent years, electrochemical catalysts for CO<sub>2</sub> reduction using metal complexes have attracted attention as a solution to global warming and shortage of carbon resources. Our group previously reported that the Re(I) complex with a deprotonated triethanolamine (TEOA) captures CO<sub>2</sub> to be the carbonate ester complex and catalytically reduces low concentration CO<sub>2</sub><sup>1)</sup>. However, CO<sub>2</sub> capturing process using Ru complexes has not been investigated in detail, yet. In this study, we synthesized three new Ru complexes with a tetradentate ligand and investigated formation of the carbonate ester complexes ([Ru]-CO<sub>2</sub>) in the presence of TEOA and CO<sub>2</sub>, and electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. All [Ru]-CO<sub>2</sub> were efficiently produced by insertion of CO<sub>2</sub> into the Ru-O bond. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> proceeded in the presence of [Ru]-CO<sub>2</sub>.

*Keywords: CO<sub>2</sub> reduction catalyst, Ru complex, Tetradentate ligand, Electrochemical reduction*

大気中の CO<sub>2</sub> 濃度増加に伴う地球温暖化や炭素資源の枯渇を解決する方法として、金属錯体を電気化学触媒に用いた CO<sub>2</sub> の資源化が注目されている。当研究室では、脱プロトン化した TEOA の配位した Re(I)触媒が分子内に CO<sub>2</sub> を取り込み、炭酸エステル錯体を形成することで、低濃度の CO<sub>2</sub> を直接高効率で還元することを報告した<sup>1)</sup>。一方、このような CO<sub>2</sub> 捕集による炭酸エステル錯体生成は、CO<sub>2</sub> 還元触媒として広く用いられている Ru 錯体については詳細に調べられていない。そこで、本研究では新規に四座配位子を有する Ru 錯体(Fig. 1)を 3 種合成し、それらを用いた炭酸エステル錯体[Ru]-CO<sub>2</sub> の生成、および[Ru]-CO<sub>2</sub> の電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元触媒反応について調べた。Ru(II)に四座配位子、CO および脱プロトン化した TEOA が配位した錯体は、CO<sub>2</sub> 雰囲気下においてその Ru-O 結合間に効率よく CO<sub>2</sub> の挿入を受け、[Ru]-CO<sub>2</sub> へほぼ定量的に変換された。1-CO<sub>2</sub> の場合、CO<sub>2</sub> 捕集反応の平衡定数は Re(I)錯体の約 10 倍であった。[Ru]-CO<sub>2</sub> は電気化学的に CO<sub>2</sub> 還元反応を触媒し、その生成物は、用いた錯体の構造に依存して変化した。

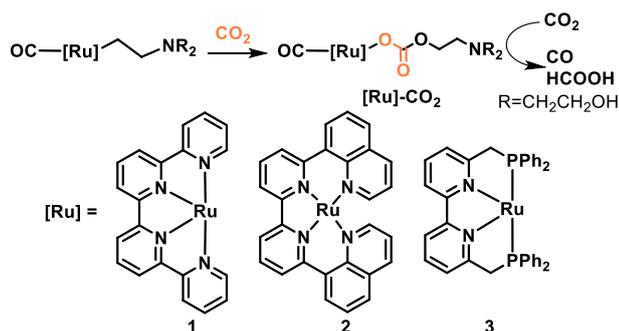


Fig. 1 [Ru]-CO<sub>2</sub> の生成と電気化学的な CO<sub>2</sub>還元触媒反応

1) H. Kumagai, T. Nishikawa, H. Koizumi, T. Yatsu, G. Sahara, Y. Yamazaki, Y. Tamaki, O. Ishitani, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 1597-1606.