

ルテニウム錯体を用いた電気化学的酸化条件下における触媒的なアンモニア酸化反応の開発

(東大院工¹・産総研²・東邦大薬³) ○黒木 海仁¹・戸田 広樹¹・栗山 翔吾¹・兼賀 量一²・姫田 雄一郎²・坂田 健³・西林 仁昭¹

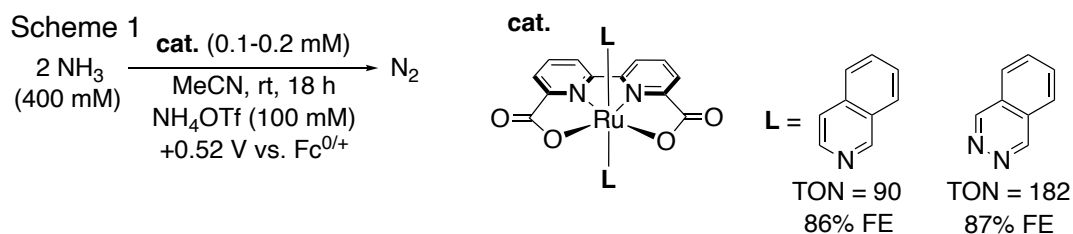
Development of Ruthenium-Catalyzed Ammonia Oxidation under Electrochemical Conditions (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ³*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*) ○Kaito Kuroki¹, Hiroki Toda,¹ Shogo Kuriyama,¹ Ryoichi Kanega,² Yuichiro Himeda,² Ken Sakata,³ Yoshiaki Nishibayashi¹

For the direct use of ammonia as an energy carrier, catalytic ammonia oxidation reaction into dinitrogen has attracted attention. Recently, we reported catalytic oxidative conversion of ammonia into dinitrogen by using ruthenium complexes in the presence of oxidant and base with ammonium salts as an ammonia source. Herein, we have successfully developed ruthenium-catalyzed ammonia oxidation under electrochemical conditions with ammonia solution as an ammonia source (Scheme 1). Bulk electrolysis of ammonia solution containing the ruthenium catalyst afforded 90 equivalents of N₂ per the ruthenium atom with high faradaic efficiency of 86%. Additionally, the catalytic activity was improved about twice by changing the axial ligands from isoquinoline to phthalazine.

Keywords : Ammonia Oxidation; Electrocatalytic Reaction; Energy Carriers; Ruthenium Complexes; Substituent Effects

近年、アンモニアをエネルギーキャリアとして実用化する手法として、アンモニアを酸化的に窒素へと変換する触媒反応が注目を集めている¹⁾。最近、当研究室では、酸化剤と塩基の存在下、触媒としてルテニウム錯体、アンモニア源としてアンモニウム塩を用いた触媒的なアンモニア酸化反応の開発に成功し、これを報告している²⁾。

今回我々は、ルテニウム錯体の存在下、アンモニアを直接アンモニア源として用いた電気化学的酸化条件下での触媒的なアンモニア酸化反応を実現した (Scheme 1)。バルク電解によって生成した窒素ガスは触媒当たり 90 当量に達し、86%という高いファラデー効率で反応が進行していることを確認した。また興味深いことに、アキシアル配位子としてイソキノリンに代えてフタラジンを用いることで約 2 倍程度触媒活性を向上させることに成功した。



1) a) Guo, J.; Chen, P. *Chem* **2017**, 3, 709. b) Dunn, P. L.; Cook, B. J.; Johnson, S. I.; Appel, A. M.; Bullock, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17845. 2) Nakajima, K.; Toda, H.; Sakata, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2019**, 11, 702.