

特別寄稿 1

二酸化炭素の変換反応に用いるルテニウム錯体 -イオン液体反応場の構築

上智大学 理工学部 教授 ながお ひろたか
長尾 宏隆



1. はじめに

社会活動が活発になるにともない環境、資源やエネルギー問題が複合的に関連した諸問題が起こっている。これらの問題の解決にむけて多方面からの取り組みが行われている。環境問題物質の一つである二酸化炭素の排出削減や回収貯留 (CCS) 技術の発展が求められるなか、二酸化炭素を重要な資源ととらえた有用な化合物への化学変換プロセスの開発も望まれている。化学における取り組みとして、“物質の化学変換”により安定な化合物から高価値な化合物を作り出すプロセスや新しい反応の開発などが行われている。

二酸化炭素の化学変換は、人工光合成システムの構築を目的として長きにわたり研究が行われている¹⁾。二酸化炭素の還元反応の平衡電位 (図 1) は、一電子還元反応と比べて水素イオンが反応に関与することにより正電位で起こり、還元反応が容易になることを示している。均一反応系では、条件により選択的な生成物の合成も可能であり、一酸化炭素やギ酸のような C1 化合物が主生成物となるシステムが開発されている²⁾。不均一反応系においては、さらに高還元生成物 (メタノールやメタン) が得られている。二酸化炭素を炭素源とした革新的な変換システムを構築するためには、これまでの均一および不均一反応系の特徴を持ち合わせ、問題点を解決する必要がある。

	ΔE vs. SCE (pH 7.0)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2^-$	-1.9
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	-0.85
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.76
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.72
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.62
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.48

図 1 二酸化炭素の還元反応と平衡電位

著者らは遷移金属錯体を触媒として利用する錯体 (配位) 化学と常温で液体状態の塩に関するイオン液体化学を融合したこれまでにない新しい境界研究領域での基礎的な研究を開始した。イオン液体中での金属錯体の挙動や反応は均一反応系と同様に取り扱うことができ、さらに従来の水や有機溶媒と異なる特性を有していることから、新たな反応メディアとした反応系の開発を目指している。この寄稿では、二酸化炭素変換反応触媒となるルテニウム錯体の創製と反応メディアとして用いることができるイオン液体の合成に関する研究について述べる。

2. 反応メディアとしてのイオン液体

イオン液体は有機塩であり、空気中において安定、常温常圧下で液体の化合物の総称である³⁾。蒸気圧が低く不揮発性、難燃性、酸化還元に対する安定性などが特徴である。陽イオンと陰イオンの組み合わせにより、様々な物性・性質のものが合成できるデザイン性の高いフレキシブルな化合物である。特に、イオン液体に溶解した二酸化炭素の電気化学的手法による変換を目的とする本研究において、高い電気 (イオン) 伝導性と極性分子との高い相溶性が重要である。最近では新たな特性や機能が明らかになり、二酸化炭素を高濃度に溶解すると共に、ラジカルなどの反応性の高い化学種を安定化することが分かってきた。

これまでに用いてきた陽イオンと陰イオンを図 2 にまとめた。これらの組み合わせによりイオン液体の親水性・疎水性、粘性、二酸化炭素の溶解性などの性質が制御できる。 C_0pyr や C_0mpyr はプロトン性の陽イオンであり、親水性のイオン液体を形成する。TFO や DCA は水との相溶性も良く、親水性となる。プロトンドナーとなる水を任意の割合で添加することができる。一方、TFSI は疎水性の陰イオンであり、かつ二酸化炭素の溶解性が高い。 $\text{C}_{201}\text{mpyr}$ の様にエーテル構造を有する陽イオンも二酸化炭素の溶解度を高くする効果が報告されている。変換反応のメディアとして用いるためには、二酸化炭素の溶解性も重要な性質である。図 3 に合成したイオン液体の室温における二酸化炭素の吹き込み流量と溶解した二酸化炭素のモル分率をまとめた。これまでに用いられてきたアセトニトリルやジメ

チルホルムアミド-水混合溶媒(点線)と比較すると、飽和状態でのイオン液体に溶解した二酸化炭素のモル分率は高い。

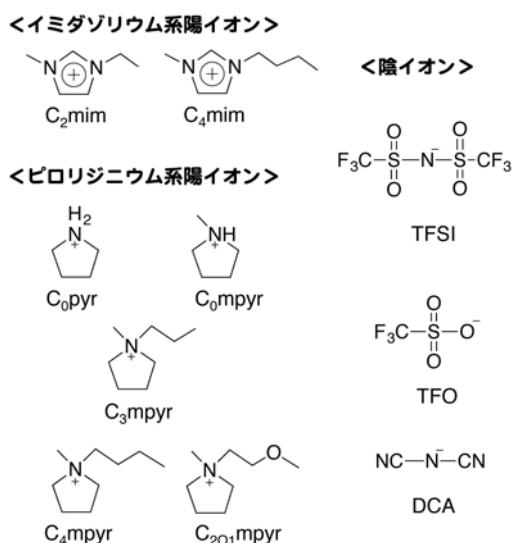


図2 イオン液体の陽、陰イオンの構造

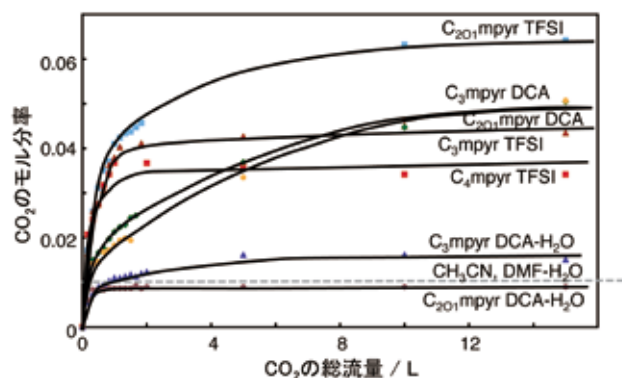


図3 イオン液体と二酸化炭素の溶解性

従来の反応メディアとして用いてきた有機溶媒と比較してイオン液体の粘性が高いため、均一反応系を対象とする測定手法や分析手法を適用するために様々な工夫が必要である。これらの研究で主に用いる電気化学的手法は微量分析であり、微量の電極活性な不純物は測定の際の障害となる。このため十分に精製されたイオン液体を合成することが不可欠である。図4は電気化学測定におけるイオン液体の電位窓をサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した結果である。測定したサイクリックボルタモグラムの残余電流の増加により測定可能な電位領域(電位窓)がわかる。イオン液体はアセトニトリルと同等以上の電位窓を有しており、精製が十分であることがわかる。しかしながら、構造の中に活性なプロトンを含むイオン液体では極端に電位窓が狭くなるため、

反応系の設計には注意が必要である。従来の溶媒では測定に際して必ず支持電解質を含む(図4のCH₃CN中ではEt₄NClO₄を用いた)が、イオン液体ではそれ自身が電解質であるため不要である。イオン液体をメディアとした場合には測定試料が2成分となり、よりシンプルな反応系である。イオン液体メディアとした均一溶液では有機溶媒中での測定に比べ、10~30倍程度の濃度に調製した溶液について測定が可能であったが、CV以外の測定は溶液の粘性により困難であった。このことは、電極活性物質(ルテニウム錯体)の電極への線形拡散に支配された電流を測定するCVでは、溶液の粘性が高くなることによる電流値の減少として理解できる。化学反応の観点からは、錯体や基質の濃度増加がメリットとなる反応の開発に用いることができる。

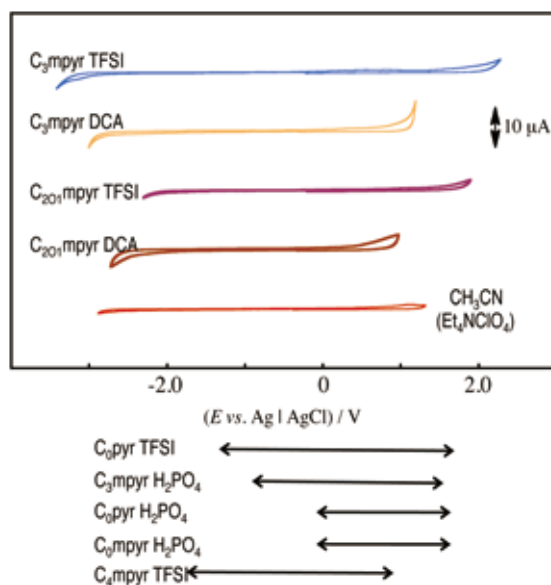


図4 イオン液体の電位窓

3. ルテニウム錯体の合成

遷移金属錯体の酸化還元挙動は中心にある金属元素が複数の酸化状態をとることが可能であることに関連して興味もたれてきたが、最近では配位子に基づく酸化還元に着目した研究も多く行われている。ルテニウム錯体は中心金属まわりの安定な配位構造と電子移動反応の速さから、酸化還元に伴う反応や触媒としての機能開発に用いられてきた。均一反応溶液系の光あるいは電気化学的二酸化炭素還元反応では、C1化合物(CO, HCOO⁻)の生成が主に報告されている。

二酸化炭素の2電子以上の還元あるいは複数の二酸化炭素が関与するC2化合物の生成を目指して、触媒となる遷移金属錯体の設計を行っている。錯体の性質は、配位子や中心金属まわりの立体配置などにより制御できる。錯体の安定性や構造を支える配位子(支持配位子)として配

位原子団がフレキシブルなアーム (n=1,2) で結合されたエチルビスピリジルアルキルアミンを用いてルテニウム錯体の合成を行った (図 5)⁴⁾。

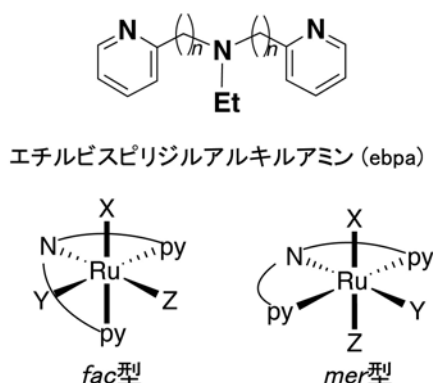


図 5 フレキブル三座配位子とルテニウム錯体の立体配置

この三座配位子はルテニウムまわりの立体配置がフェイシャル (fac) 型とメリディオナル (mer) 型での配位が可能であり、アルキル鎖長および共存配位子 (X, Y, Z) により 2 つの立体配置の安定性や酸化還元電位を制御することができる。二酸化炭素などの安定小分子の変換をルテニウム錯体上で行う場合には、錯体の酸化状態と酸化還元電位に加えて、小分子と相互作用する部位を考慮したフレームワークを構築する必要がある。二酸化炭素の変換に適した構造の構築を目指したルテニウム二核フレームワークを図 6 にまとめる。

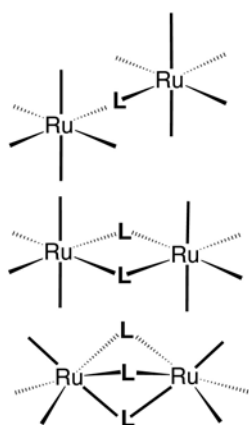
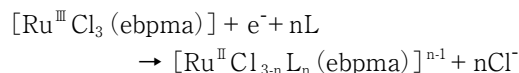


図 6 二核ルテニウム錯体のフレームワーク

クロリドルテニウム (III) 錯体 ($[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{ebpma})]$) の電気化学的挙動 (酸化還元挙動) により中心金属ルテニウムの還元に伴いクロリド配位子が解離することがわかった (下式)。配位性の化学種 (ルイス塩基; $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$, NH_3 , py (ピリジン)) が存在する条件では、クロリド配位子が段階的に置換したルテニウム (II) 単核錯体が生成した。



様々な条件で還元し、新規錯体の合成に成功した (図 7)。例えば、アセトニトリル中で中心金属の還元 ($\text{Ru}(\text{III})$ から $\text{Ru}(\text{II})$) によりモノアセトニトリル錯体 ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NCCH}_3)(\text{ebpma})]$) からジアセトニトリル ($[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NCCH}_3)_2(\text{ebpma})]^+$)、トリアセトニトリル錯体 ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_3(\text{ebpma})]^{2+}$) へ変化する。反応に用いる溶媒とルイス塩基の量によりクロリド配位子の置換する数が制御できる。溶媒としてアセトンあるいはメタノールを用いることによりルテニウム二核錯体が生成する。これらの錯体は、還元によりクロリド配位子の解離・置換反応後、中間体の再酸化過程を経由して生成していると考えられる。いずれも混合原子価状態のルテニウム二核錯体である。均化定数 (K_c) の極めて大きな ($10^{16} \sim 10^{20}$) 混合原子価状態が安定 (クラス III) であるルテニウム二核錯体であることがわかった⁵⁾。アセトン中での還元が続いて水を添加後、空気酸化によりオキシド架橋ルテニウム二核錯体 ($[\text{Ru}^{\text{III,IV}}\text{Cl}_2(\text{ebpma})]_2(\mu\text{-O})^+$) が生成した。オキシド架橋ルテニウム錯体は、水の酸化触媒への利用が注目されている重要な錯体のひとつである。メタノール中では、クロリドおよびメトキシドで三重に架橋されたルテニウム二核錯体 ($[\text{Ru}^{\text{II,III}}(\text{ebpma})]_2(\mu\text{-Cl})_{3-n}(\mu\text{-OCH}_3)_n^+$) が生成し、架橋する原子団の組み合わせにより酸化還元電位の制御ができることもわかった。

これらのルテニウム二核錯体の構造的特徴は、二酸化炭素のような多中心により相互作用する基質に対して有効であることが示唆され、還元触媒の前駆体として期待できる。

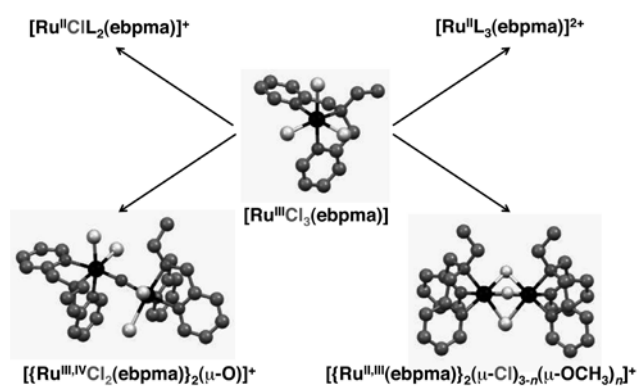


図 7 二核フレームワークの合成スキーム

4. 二酸化炭素変換反応

二酸化炭素の変換反応に関する研究はこれまでに様々な条件 (均一、不均一反応系) で行われ、生成物の種類も二電子還元生成物 (一酸化炭素、ギ酸) から高還元生成物 (メタノール、メタン) まで様々である。均一反応系に

おける反応では、光化学、電気化学的な反応により二酸化炭素の二電子還元体の生成が報告されている。一方、不均一反応系においては、より高還元体の生成についても報告されている。

著者らは 2,2'-ビピリジン (bpy) や 2,2';6',2''-ターピリジン (tpy) を支持配位子とするルテニウム錯体 ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})(\text{bpy})(\text{tpy})]^{2+}$) を触媒とした電気化学的な二酸化炭素の変換反応について研究を行っている⁶⁾。均一反応系では C1 化合物が主生成物であった従来の研究に対し、エタノール-水混合溶媒中で反応を行うことにより微量のメタノールおよび炭素-炭素結合形成を伴った C2 化合物 ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$, $\text{CH}(\text{O})\text{COO}^-$) の生成を報告している (図 8)。この研究では反応中間体の安定性、すなわちルテニウム-炭素結合の安定化がポイントである。さらに、溶存している二酸化炭素が反応に関与することにより C2 化合物が生成している。

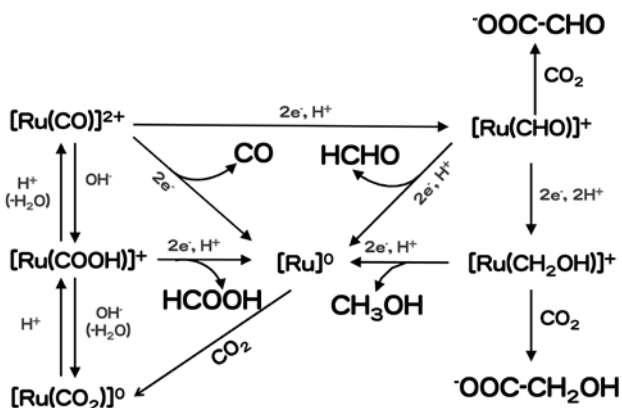


図 8 二酸化炭素の還元反応スキーム

イオン液体中でのルテニウム錯体の二酸化炭素還元触媒は、これまでの有機溶媒中の反応と同様に二酸化炭素雰囲気下のサイクリックボルタンメトリーにおける電流値の増加 (触媒電流) により評価できることがわかった。還元反応生成物や反応収率については、定電位電解を行った反応系の気相あるいは液相分析を行う必要がある。電解法による反応ではイオン液体の高粘性により物質の拡散速度が小さいため電流密度が低く、実験が長時間にわたるなどの解決すべき問題が多くある。また、イオン液体の特性により、生成物の溶解性などを考慮して、分析の前処理が必要な場合もある。

5. おわりに

本研究によりメディアとしてイオン液体と遷移金属錯体触媒を組み合わせた新しい複合的な反応場への利用の可能性を示した。イオン液体による不安定な化合物の安定化効果は、新たな反応メディアとして展開が期待される。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

を考慮した触媒設計および分析法の検討を行うことにより二酸化炭素変換プロセスの構築が可能であることを示した。イオン液体が二酸化炭素の貯留メディアとして利用されていることや熱安定性についても考慮して、本研究の反応システムをより実用的なシステムとして拡張することを旨として、さらに研究を進めている。

本研究は、2011 年度公益法人 ENEOS 水素基金の助成により行うことができました。ここに感謝申し上げます。

— 参考文献 —

- (a) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 5284 (2007) (b) Arifin, K.; Majlan, E. J.; Daud, W. R. W.; Kassim, M. B.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 3066 (2012)
- Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; Kerfeld, C. A.; Morris, R. H.; Peden, C. H. F.; Portis, A. R.; Ragsdale, S. W.; Rauchfuss, T. B.; Reek, J. N. H.; Seefeldt, L. C.; Thauer, R. K.; Waldrop, G. L.; *Chem. Rev.*, 113, 6621 (2013)
- 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義; *イオン液体の科学*, 丸善出版, 2012 年
- Shimizu, Y.; Fukui, S.; Oi, T.; Nagao, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, 1285 (2008)
- Matsuya, K.; Fukui, S.; Hoshino, Y.; Nagao, H.; *Dalton Transactions*, 7876 (2009)
- Nagao, H.; Mizukawa, T.; Tanaka, K.; *Inorg. Chem.*, 33, 3415 (1994)