

Title	Studies on Carbon Dioxide Fixation Catalyzed by Ruthenium Complexes
Author(s)	石田, 齊
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2245
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	いし 石	だ 田	ひとし 齊
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	8 9 8 3	号
学位授与の日付	平成 2 年 2 月 28 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	Studies on Carbon Dioxide Fixation Catalyzed by Ruthenium Complexes (ルテニウム錯体触媒による二酸化炭素固定反応に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 米山 宏 教授 野村 正勝 教授 足立 吟也 教授 永井 利一 教授 岡原 光男 教授 城田 靖彦 教授 池田 功		

論文内容の要旨

本論文は、ルテニウム錯体が二酸化炭素固定反応に対して優れた触媒活性を有することを見出し、その反応機構について詳細に研究した成果をまとめたものであり、序論、本文 7 章および総括から構成されている。

序論では、本研究の目的と意義を述べている。

第 1 章では、ルテニウムビスビピリジンカルボニクロコ錯体

($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{C}1]^+$; $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine), およびルテニウムビスビピリジンカルボニル錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$) が水性ガス移動反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) を比較的温和な条件下で触媒することを見出し、その反応中間体の単離ならびに素反応の検討を行なっている。すなわち、二酸化炭素付加錯体ルテニウムビスビピリジンカルボニルカルボキシラト錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COO}^-)]^+$) が溶液中で安定に存在しうることを確認し、還元雰囲気においては、水性ガス移動反応の逆反応が進行するとの示唆を得ている。

第 2 章ではルテニウムビスビピリジンカルボニル錯体およびルテニウムビスビピリジンカルボニルクロコ錯体が二酸化炭素の電解還元反応の触媒として、比較的貴な電位で効率よく一酸化炭素およびギ酸に転換することを見出している。また、ジメチルホルムアミド/水系反応溶液の pH を酸側とすると一酸化炭素のみが、アルカリ側とすると一酸化炭素とギ酸が生成することを見出し、この現象を反応中間体の酸塩基平衡との関連により説明できることを示している。

第 3 章では、ルテニウムビスビピリジンカルボニル錯体による二酸化炭素の電解還元反応において、非プロトン性溶媒であるアセトニトリル中、比較的弱い酸であるアミン塩酸塩やフェノールをプロトン源

とすると、ギ酸が選択的に生成することを見出している。

第4章では、ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体のピリジン基を他のピリジン誘導体に置換した錯体を合成し、その電気化学的特性と塩酸基平衡とを調べ、二酸化炭素固定反応との関連を検討している。その結果、ピリジン環の4, 4'位に電子供与性基を導入するほど、塩酸基平衡の平衡定数は小さくなり、二酸化炭素還元反応においては一酸化炭素生成の比率が大きくなることを見出している。

第5章ではアミン塩酸塩とジメチルアミン存在下、ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体による二酸化炭素還元反応を検討し、ギ酸とともにN, N'-ジメチルホルムアミドが触媒的に生成することを見出している。また、この反応中間体としてカルバモイル錯体を同定している。

第6章では、ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体を触媒、ルテニウムトリスピリジン錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を光増感剤として用いた光化学的二酸化炭素固定反応について検討し、トリエタノールアミンを電子供与剤として用いるとき酸が選択的にかつ高効率で生成することを見出している。

第7章では、光合成における二酸化炭素固定反応のモデル化としてNADHモデル化合物による二酸化炭素固定反応を、ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体/ルテニウムトリスピリジン錯体で検討している。その結果、プロトン源として水の存在下、主に一酸化炭素の生成を認めている。

総括では、本研究で得られた成果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

地球上のすべての有機物は光合成による二酸化炭素固定反応に由来しており、人工的な二酸化炭素固定反応系の開発は、省資源、省エネルギーのみならず、近年では環境問題とも関連して注目を集めている。本論文はルテニウム錯体を触媒とする二酸化炭素の固定反応について、高活性な触媒の開発、ならびに反応機構の解明を中心として行った研究をまとめたもので、主な成果は以下の通りである。

- (1) ルテニウムビスピリジンカルボニルクロ錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$, $\text{bpy} = 2, 2'$ -bipyridine), および、ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$) が水性ガス移動反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) を比較的温和な条件下で触媒することを見出し、反応中間体としての二酸化炭素付加錯体ルテニウムビスピリジンカルボニルカルボキシラト錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COO}^-)]^+$) が溶液中安定に存在しうることを確認し、還元雰囲気においては、水性ガス移動反応の逆反応が進行する可能性を示唆する結果を得ている。
- (2) ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体およびルテニウムビスピリジンカルボニルクロ錯体が二酸化炭素を一酸化炭素とギ酸に電解還元する触媒として働くことを見出し、その反応機構を考察している。
- (3) ルテニウムビスピリジンジカルボニル錯体を触媒とし、アセトニトリル中でアミン塩酸塩やフェノールをプロトン源に用いて二酸化炭素を還元すると、ギ酸が選択的に生成すること、ならびに、アミン塩酸塩とジメチルアミン存在下における還元では、ジメチルホルムアミドが生成することを見出している。

る。

- (4) ルテニウムビスビピリジンジカルボニル錯体のビピリジン環の4, 4' 位に電子供与性基を導入するほど、ギ酸よりも一酸化炭素生成の割合が増すことを見出している。
- (5) ルテニウムビスビピリジンカルボニル錯体を触媒に、ルテニウムトリスビピリジン錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を光増感剤に、トリエタノールアミンを還元剤に用いると、選択的にギ酸が生成すること、ならびに還元剤にNADHモデル化合物1-ベンジル-1, 4-ジヒドロニコチンアミドを用いると水存在下でギ酸よりも一酸化炭素の生成が優先することを見出している。

以上のように本論文は、ルテニウム錯体が二酸化炭素還元触媒として優れた活性を有することを見出すとともに、これを用いて二酸化炭素の還元を多角的に検討して多くの新しい知見を与えたもので、工業物理化学、錯体化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。