

論文の内容の要旨

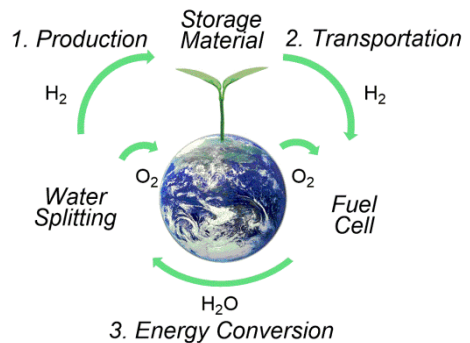
論文題目：水素社会の実現を見据えた有機化合物からの水素放出反応の開発

氏名：加藤 将太

研究の背景

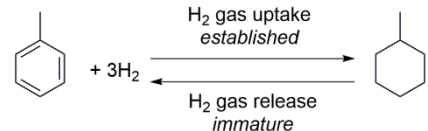
ガソリンなどの化石燃料は既存の主要エネルギー源であるが、枯渇資源である事に加えて、使用時に地球温暖化の原因である CO₂ ガスを放出するため環境負荷も大きい。今後人類が持続可能な社会を構築していくためには、化石燃料からの脱却と再生可能エネルギーの開発が急務である。この課題を克服しうるエネルギーキャリアとして、水のみを排出するクリーンなエネルギー資源である水素ガスが注目されている。水素エネルギー社会の実現には、水素の生成過程、貯蔵輸送過程、エネルギーへの変換過程の三つの過程に対する技術革新が必要である(Figure 1)。特に

Figure 1. Outline of Hydrogen Energy System



水素ガスは高い爆発性を示す気体であるため、水素を安全に貯蔵輸送する手段の確立は解決すべき重要な課題の一つである。様々な研究がなされている中で、重量当たり容積当たりの水素含有率が高い、Liquid Organic Hydrogen Carrier (以下 LOHC と略す)が魅力的な貯蔵輸送手段として注目を集めている¹⁾。また炭化水素化合物と含窒素化合物が LOHC の有力候補だと考えられている²⁾。炭化水素化合物は値段が安く、常温常圧で液体であるため取り扱いも容易という利点を有する。一方で、含窒素化合物は熱力学的に水素放出反応が進行しやすいという利点を有している。しかしながら一般に LOHC への水素付加反応は工業的に確立されているが、その逆反応である水素放出反応の開発研究は、未だ未成熟な領域である(Figure 2)。そこで私は新規触媒系の開発と、それに基づく炭化水素化合物と含窒素化合物それぞれを基質とする水素放出反応の開発を目指し、本研究に着手した。

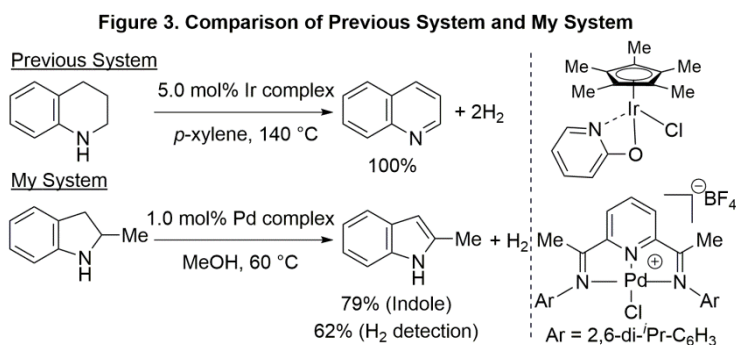
Figure 2. H₂ Uptake and Release in LOHC



①Pd ピンサー錯体を用いた含窒素化合物からの水素放出反応の開発

【背景】藤田、山口らに報告された Ir 錯体による含窒素化合物からの水素放出反応を皮切りに、世界中で様々な金属錯体の開発研究が行われてきた³⁾。しかしながらいずれも 100 度以上の高い反応温度が必要であり、温和な条件下で水素ガス放出を実現しうる触媒系の開発が望まれている。当研究室では、光触媒とレドックス活性配位子を有する金属触媒を融合させた新規触媒システムを開発し、インドリンからの水素放出反応を可視光のみで進行させる事に成功している⁴⁾。しかしながらこの触媒システムの反応機構は全く分かっておらず、今後この触媒系をさらに発展させるために、私は反応機構の解明を目指した。

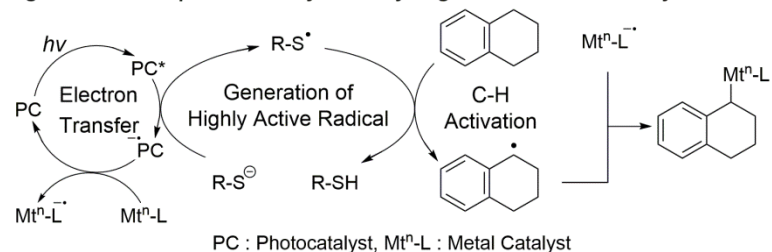
【結果】私はまず反応機構解析に適用できる純度の高い Pd ピンサー錯体の合成を行った。錯体合成の検討の結果、前任者の錯体の合成法では純度の高い錯体は得られず、複数の金属塩が混ざる可能性が高い事が分かったため、合成法そのものを見直す事とした。報告されている合成法を基に⁵⁾、単一の Pd 錯体の合成に成功し、これを用いて新たに反応の条件検討を行った。分離された反応系でありながらガスのみを移動させる COware 容器を用い、水素ガスを捕捉する実験を行った。LED 照射下、Pd 錯体のみを用いた触媒系と、光触媒と Pd 錯体の協同触媒系を比較した実験を行った結果、Pd 錯体のみを用いた触媒系がより高い反応性を示す事が分かった。LED 照射下ではある程度の熱が生じるため、Pd 錯体だけを用いた反応系に光の効果があったのかを検証した。遮光条件で 40 度まで温度を上げると LED 照射下と同様の結果が得られ、60 度まで上げるとさらなる収率の向上が確認された。以上の結果から、私が新たに合成した Pd ピンサー錯体は、光触媒との協同触媒系を必要とせず、加えて一般に 100 度以上の高温条件を必要とする既存の含窒素化合物からの水素放出反応と比較し、60 度という低温下で反応を進行させる高活性な触媒である事を見出した(Figure 3)。



②新規協同触媒系による炭化水素化合物からの水素放出反応の開発

【背景と戦略】均一系触媒を用いた炭化水素化合物からの水素放出反応は、有用な水素ガスキャリアになるだけではなく、化学的に有用なオレフィンを合成しうる魅力的な反応である⁶⁾。しかしながらその反応の困難さ故に水素アクセプターを用いない炭化水素化合物からの水素放出反応は数例に限られている。一般的に本反応の最も難しいステップは、金属触媒の C-H 挿入反応であり、本段階の克服のために先行研究は 200 度以上の反応温度⁶⁾や紫外光の使用⁷⁾など過酷な反応条件を必要としている。一方で MacMillan らは近年、光触媒とチオール触媒を用いて系中にラジカリックな C-H 活性化剤を発生させるという手法を報告している⁸⁾。私はこの手法と、レドックス活性配位子を用いる前任者の概念を組み合わせる事で、温和な条件下で炭化水素化合物への金属触媒の C-H 挿入反応が実現出来ると考えた(Figure 4)。具体的には、励起された光触媒がチオールを一電子酸化する事でチイルラジカルが生じる。続いて生じたチイルラジカルがテトラリンの C-H 結合をラジカリックに切断し、ベンジルラジカルが発生する。生じたベンジルラジカルと金属触媒が 1 電子的に結合する事で所望の炭素-金属結合が形成できると想定した。

Figure 4. New Cooperative Catalysis for Hydrogen Gas Release from Hydrocarbon



【結果】上述の仮説に基づき、基質にテトラリンを用いて検討を行った(Table 1)。金属触媒、光触媒、有機触媒など種々検討の結果、430nmLED 照射下、2.5 mol% の PdCl₂(MeCN)₂、5.0 mol% のアクリジニウム塩、5.0 mol% のチオリン酸(TPA)を組み合わせると中程度の収率で反応が進行する事が分かった(Entry 1)。また Fe、Co、Ni、Cu など第一列遷移金属触媒の検討も行ったが、Pd 以外

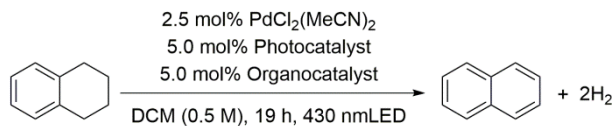
の金属触媒では殆ど反応が進行しないという結果が得られた。また同様に反応は光触媒の種類によって大きな影響を受け、アクリジニウム塩以外の一般的な光触媒である Ru(bpy)₃Cl₂、Ir(dtbp)₂(bpy)PF₆、エオシン Y などを用いた時には反応が全く進行しなかった(Entry 2, 3, 4)。これは励起された光触媒の酸化還元電位の違いによるものだと考えている。即ち高い電位を有する酸化力の強いアクリジニウム塩を用いた時にしか、チオリン酸からの 1 電子酸化反応が進行せずチルラジカルが系中に発生しないため、アクリジニウム塩のみが反応活性を示したと考えている。同様に用いるチオールも反応性に重要な影響を及ぼす事が分かった。チオフェノール、チオ安息香酸を用いた場合、反応

が全く進行しなかった(Entry 5, 6)。これらの結果によりチオリン酸部位が反応活性に大きく影響している事が分かった。一方でチオリン酸(TPA)に比べ、より電子吸引性の強いチオリン酸イミド(TPI)を用いると、収率の向上が確認された(Entry 7)。最終的に 2.5 mol% の Pd(BF₄)₂(MeCN)₄ とチオリン酸イミド(TPI)を用い、溶媒の濃度を 0.125 M にし、室温下にて 60 時間まで反応時間を伸ばす事で、ナフタレンを収率 84% で得る事が出来た(Entry 8)。また対照実験の結果により、三つの

触媒からなる協同触媒系と照射が本反応系に必須である事を確かめている。また①と同様に COWare 容器を用いた水素捕捉実験から、本触媒系においても水素放出が進行している事が証明された。想定触媒サイクルを以下に示す(Figure 5)。まず PdCl₂(MeCN)₂ とチオリン酸(TPA)により Pd 錯体 A を形成する。そして励起された光触媒が、Pd 錯体 A を 1 電子酸化する事で Pd 錯体 E が形成する(I)。生じた Pd 錯体 E がテトラリンのベンジル位の炭素水素結合を切断し、ベン

ジルラジカルが生成する(II)。一方で 1 電子還元された光触媒は Pd 錯体 A を還元し、Pd 錯体 B が生じる(III)。続いて Pd 錯体 B とラジカル種のカップリングが進行する事で、鍵中間体であるアルキル Pd 中間体 C が形成される(IV)。Pd 中間体 C からベータ水素脱離が進行する事で、Pd ヒド

Table 1. Optimization of Reaction Conditions



Entry	Photocatalyst	Organocatalyst	T.M.
1	Acridinium salt	TPA	36%
2	Ir(dtbp) ₂ (bpy)PF ₆	TPA	0%
3	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	TPA	0%
4	Eosin Y	TPA	0%
5	Acridinium salt	thiophenol	0%
6	Acridinium salt	thiobenzoic acid	0%
7	Acridinium salt	TPI	41%
8 ^a	Acridinium salt	TPI	84%

a : Reaction condition : 2.5 mol% of Pd(BF₄)₂(MeCN)₄, 2.5 mol% of TPI, 5.0 mol% of Acridinium salt in DCM (0.125 M) at r.t. for 60 h

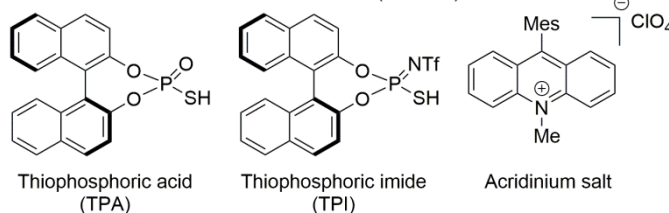
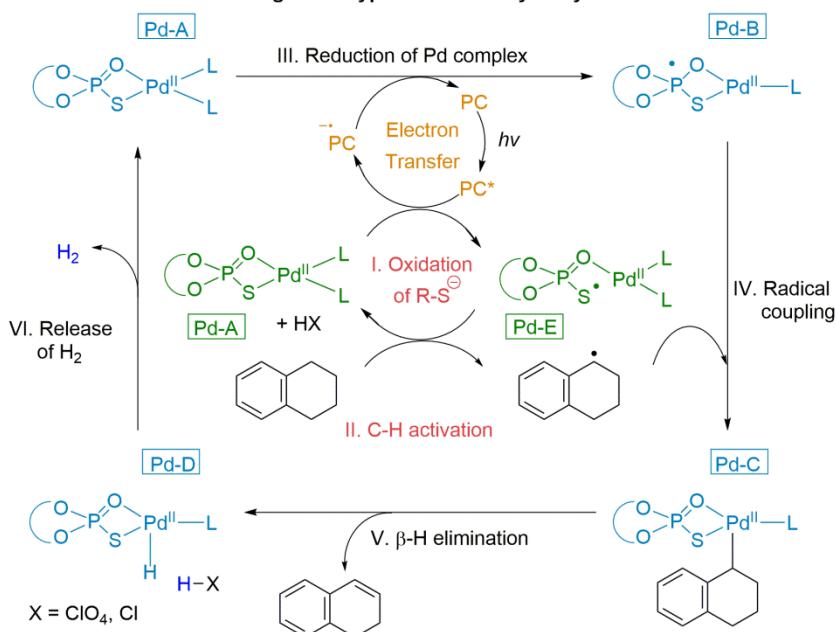


Figure 5. Hypothetical Catalytic Cycle



リド種 D とジヒドロナフタレンが生じる(V)。最後に Pd 錯体 D と外部酸 (H-X; X = ClO₄, Cl) による分子間の水素ガス放出反応が進行し(VI)、Pd 錯体 A が再生する事で触媒サイクルが完結すると想定している。

現在、より水素含有率の高い基質への本触媒の適用と反応機構の解析実験を行っている。

【参考文献】

- 1) Teichmann, D.; Arlt, W.; Wasserscheid, P.; Freymann, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2767.
- 2) Zhu, Q-L.; Xu, Q.; *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 478.
- 3) (a) Yamaguchi, R.; Ikeda, C.; Takahashi, Y.; Fujita, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8410. (b) Chakraborty, S.; Brennessel, W. W.; Jones, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8564. (c) Xu, R.; Chakraborty, S.; Yuan, H.; Jones, D. W. *ACS catal.* **2015**, *5*, 6350.
- 4) 嵯峨裕、博士論文 (2014 年 9 月、東京大学大学院薬学系研究科)
- 5) Liu, P.; Zhou, L.; Li, X.; He, R. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2290.
- 6) Choi, J.; Roy, M. H. A.; Brookhart, M.; Goldman, S. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761.
- 7) Burk, M. J.; Crabtree, R. H.; McGrath, D. V. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1829.
- 8) (a) Qvortrup, K.; Rankic, A. D.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 626. (b) Cuthbertson, D. J.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, *519*, 74.