

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2024

Jul.

News Letter

9

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

研究紹介

ラジカル-有機金属交差過程の高度化に基づく
グリーン触媒の開発

東京大学大学院薬学系研究科・教授

A02 班 金井 求

トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「ラジカルー有機金属交差過程の高度化に基づくグリーン触媒の開発」

東京大学大学院薬学系研究科・教授

A02 金井 求

kanai@mol.f.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

水素は再生可能エネルギーによって水から生成でき、燃焼により水しか生成しないクリーンなエネルギー源である。水素を主要なエネルギー源として利用し、石油や石炭の燃焼に依存する社会から脱却した「水素社会」の実現が希求されている。水素社会の実現には多分野での新技術の確立が必要であるが、中でもエネルギー効率の高い水素貯蔵・輸送技術の創出は重要である。水素添加反応（水素貯蔵プロセス）は工業的に確立されている一方で、有機水素キャリアからのエネルギー効率に優れた水素放出は難度が高く、技術的なボトルネックとなっている。本反応が難しい理由として、水素放出を伴う不飽和化は熱力学的に不利な過程である点と、有機分子の不活性な炭素ー水素（C-H）結合を活性化する必要がある点が挙げられる。既存の方法は貴金属触媒を用い、高温条件で水素を系外に放出しながら実施しており、高コストでエネルギー効率が低く、これが有機水素キャリアを実装するための大きな障害となっている。

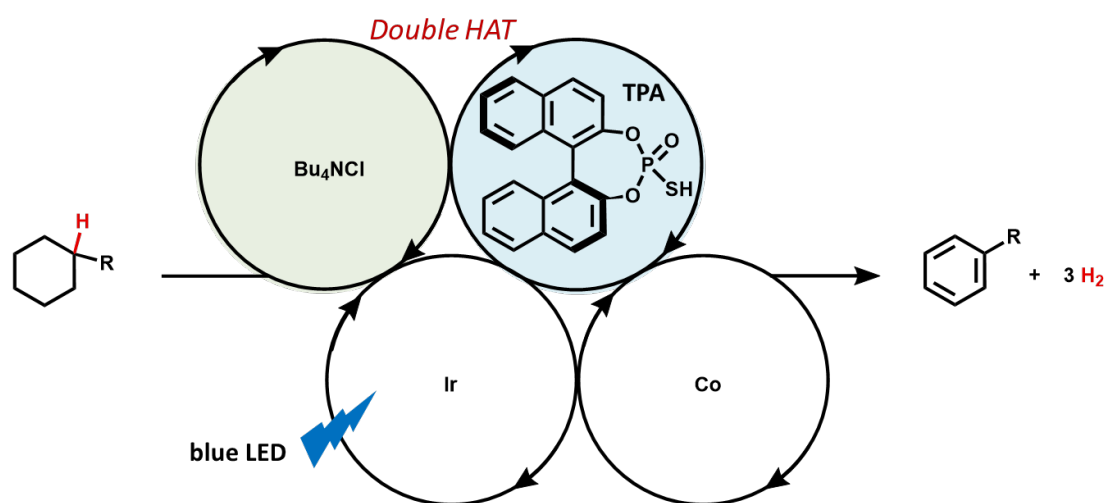
2. 研究成果

我々は再生可能エネルギーである光に着目し、可視光・室温で進行する有機分子の水素放出反応に成功している^[1-3]。ここでは光触媒、水素原子移動（HAT: Hydrogen Atom Transfer）触媒、金属錯体触媒の三成分触媒系を用いて、テトラヒドロナフタレンやアルコールといった有機分子のC-H結合をラジカル機構で活性化し、有機金属に変換することで温和に水素放出が進行する。しかし、本触媒系の適用範囲は結合乖離エネルギーが約 95 kcal/mol 以下の C-H 結合を有する有機分子に限られており、有望な有機水素キャリアとして期待されるメチルシクロヘキサン（MCH）などの、結合乖離エネルギーが 100 kcal/mol 以上の C-H 結合から成る単純アルカンに対しては適用できなかった。均一系触媒を用いた単純アルカンの水素放出反応は多くの研究者によって試みられてきたが、全て低収率に留まっている。またシクロヘキサン誘導体を基質として用いた場合は反応がアルケンの段階で停止してしまい、芳香環化まで反応が進行する例は無い。今回、室温・可視光条件で MCH から 3 モルの水素を放出しトルエンへと変換する、完全脱水素反応を初めて実現した。

Ir 光触媒、コバロキシム触媒、強力な HAT 能を持つ塩素ラジカルの前駆体であるテトラブチルアンモニウムクロリドを用いて、MCH の脱水素が進行することを見出した。しかし、主生成物はアルケン（14%）で、トルエンの生成は低収率（3%）に留まった。



そこで、アルケンの脱水素を加速するために第二の HAT 触媒の検討を行ったところ、チオリン酸 (TPA) 触媒^[1-3]の添加により、14%収率にてトルエンが得られた。他の HAT 触媒は反応を加速しなかった。異種の HAT 触媒が相乗効果によって反応を加速する例は、極めて珍しい。塩素ラジカルを安定化する目的でピリジンを添加したところ、36%まで収率が改善した。触媒の分解により効率が低下していることが分かったため、反応溶液をショートパッドのシリカゲルカラムでろ過し、触媒をすべて入れ直して反応をかけ直したところ、収率が 58%まで向上した。本触媒系は、様々なシクロヘキサン誘導体で芳香環化に至るまで完全脱水素を進行させた^[4]。今後は水素社会実現のための基盤技術への発展を目指して、触媒性能の改善を行う予定である。



3. 参考文献

- [1] Kato, S.; Saga, Y.; Kojima, M.; Fuse, H.; Matsunaga, S.; Fukatsu, A.; Kondo, M.; Masaoka, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2204–2207.
- [2] Fuse, H.; Kojima, M.; Mitsunuma, H.; Kanai, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2042–2045.
- [3] Fuse, H.; Mitsunuma, H.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4493–4499.
- [4] Fuse, H.; Mitsunuma, H.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4493–4499. Jagtap, R.; Nishioka, Y.; Geddis, S.; Irie, Y.; Masaaki, F.; Kobori, Y.; Adachi, R.; Yamakata, A.; Mitsunuma, H.; Kanai, M. *ChemRxiv* DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-s5n5v.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日（金）、14日（土）に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

【プレスリリース】

・奥村（A01）グループの論文「Multielectron Reduction of Esters by a Diazabenzacenaphthenium Photoredox Catalyst」（Journal of the American Chemical Society 誌掲載について）

<https://www.ims.ac.jp/news/2024/06/0617.html>

<https://www.soken.ac.jp/news/2024/20240617.html>

<https://www.t.kyoto-u.ac.jp/ja/research/topics/20240617>

【お知らせ】

・金雄傑助教（A01）が2024年7月1日付で准教授に昇任しました。