

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

2025

Jul.

News Letter

21

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

ナノカーボン電極触媒の高機能化にもとづく
電解ラジカル反応制御

大阪大学大学院工学研究科・助教

A01班 植竹 裕太



Green Catalysis



研究紹介

「ナノカーボン電極触媒の高機能化にもとづく電解ラジカル反応制御」



大阪大学大学院・助教

A01 植竹 裕太

uetake@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

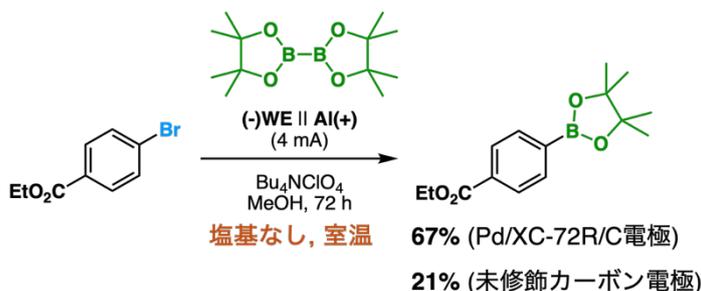
近年のエネルギー課題に端を発し、化学合成プロセスにおいても合成の高効率化のみならず省エネルギー化が重要視されてきており、その観点から光や電気といった非熱駆動型反応制御への関心が高まっている。これまで我々のグループでは、金属・合金ナノ粒子の精密合成法の開発やファインケミカル合成反応への応用に関する研究を行ってきたが^{1,2)}、本領域では導電性ナノカーボン担持金属ナノ粒子を電極化した電極触媒を用いた電解ラジカル発生制御法の開発を行っている。すなわち、これまで電池分野などで広く研究されてきた電極触媒の化学を有機電解合成へと拡張することで、ラジカル発生を起点とする合成反応に対して高い性能をもつ電極触媒を開発するという試みである。本稿では、最近見出した芳香族ハロゲン化物の電解ホウ素化反応について紹介する。また我々のグループでは放射光 X 線を用いた構造解析を得意としており、当領域においてもいくつかの共同研究を推進している。当領域における共創研究の成果については今後紹介できたらと思うが、本稿では関連した最近の成果を紹介する。



2. これまでの研究成果

2.1. 電解ホウ素化反応におけるパラジウム担持電極触媒の効果

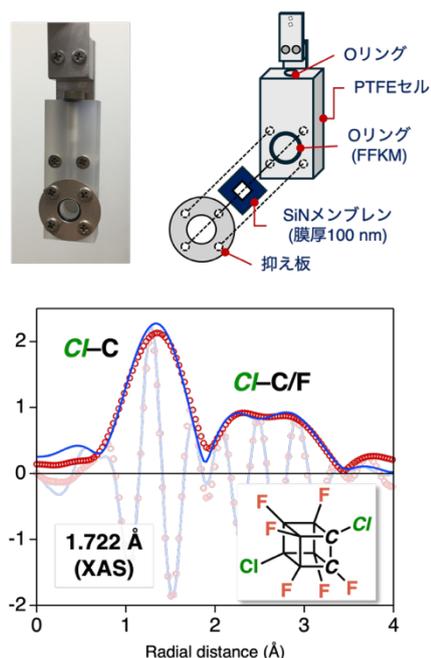
電極触媒は導電性カーボン (XC-72R) に金属ナノ粒子を担持させたナノ粒子触媒 (M/XC-72R) を調製し、ナフィオンを含む溶媒に分散させた後カーボンペーパーに塗布することで作成した。まず、未修飾のカーボンペーパー電極をカソードに用い、ガラスフリットで仕切られた2室セルを用いて定電流条件 (4 mA) で電解反応を行ったところ、所望のホウ素化体が収率21%で得られるとともに、水素化体が多く得られる結果となった。続いて種々の金属ナノ粒子で修飾された電極触媒を用いて反応を行ったところ、Pd/XC-72R/C 電極触媒を用い



た場合に収率が 67%まで向上し、水素化体の生成を劇的に抑制できることがわかった。パラジウムナノ粒子が反応の選択性に与えるメカニズムについては現在も検討中であり今のところよくわかっていないものの、この結果は金属ナノ粒子による電極修飾によって反応性が大きく変化するを明に示すものである。また本反応は一般にホウ素化反応の円滑な進行に必要とされる塩基の添加を必要とせず、室温で進行することから反応にかかる廃棄物やエネルギーコストの低減が期待される。

2.2. テンダーX線 XAS 用溶液セルの開発と含ハロゲン化合物の液中構造解析

我々のグループでは放射光 X 線を用いた分光分析、特に有機溶媒系での X 線吸収分光法 (XAS) を活用した構造解析や技術開発を行ってきた^[3]。最近では、X 線透過性が低く測定が難しいテンダーX線領域での溶液 XAS 測定に対応する溶液セルを開発した^[4]。テンダーX線領域には、パラジウムをはじめとする第 4 周期遷移金属や、リンや硫黄、塩素といった有機化学において重要な元素の吸収端が存在するため、開発したセルを活用することで中心金属のみならず有機配位子の性質まで実験的に評価できるようになった。開発した溶液セルのアプリケーションとしてペンタフルオロジクロロキューバンの液中構造解析を実施し、溶液中における炭素-塩素結合距離を実験的に決定した。このようにして得られた溶液中での結合距離と、単結晶 X 線回折から得られた結晶状態での結合距離を比較することで、溶媒効果や結晶パッキングといった外部環境が分子に与える影響を評価できるようになった。このように XAS は分子・物質の性質を解明するための強力なツールであることが理解いただけるかと思う。今後は開発した溶液セルなどを活用した領域内共同研究を広く展開し、グリーン触媒科学の科学的理解の深化を追求する。



3. 参考文献

- [1] Uetake, Y.; Mouri, S. Haesuwannakij, S.; Okumura, K.; Sakurai, H. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 1496–1501.
- [2] Suwattananuruk, B.; Uetake, Y.; Ichikawa, R.; Toyoshima, R.; Kondoh, H.; Sakurai, H. *Nanoscale* **2024**, *16*, 12474–12481.
- [3] Niwa, T.; Uetake, Y.; Isoda, M.; Takimoto, T.; Nakaoka, M.; Hashizume, D.; Sakurai, H.; Hosoya, T. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 1080–1088.
- [4] Sugiyama, M.; Uetake, Y.; Miyagi, N.; Yoshida, M.; Nozaki, K.; Okazoe, T.; Akiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 30686–30697.