

貴金属フリー新規触媒技術の開発

研究代表者：東京大学 砂田 祐輔

【基本構想】

現在の科学技術では、工業的な化成品の触媒的合成や、燃料電池などにおけるエネルギー活用技術など、多くのプロセスにおいて貴金属触媒が活用されている。しかし、これら貴金属類は希少資源であり高価であることに加え、触媒用途以外の他分野からも多くのニーズがあることなどから、貴金属の活用を必要としない貴金属フリーの触媒技術の開発が求められている。そこで本研究では、地球上に豊富に存在するため安価で入手可能な普遍金属のみから構成される独自の触媒合成技術に立脚し、貴金属を使用しない新規触媒技術を開発し、貴金属フリーな物質変換・化成品合成・エネルギー活用技術の開発を行うことを目的とした研究を行った。

1. 研究目的

工業的な化成品の触媒的合成や、燃料電池などにおける水素エネルギー活用技術など、触媒は様々な科学技術において機能発現の鍵を担っている。これらの触媒技術において、多くの場合、貴金属化合物が必須の触媒として活用されている。しかし貴金属類は希少資源であるため高価であり、地殻中での偏在性も高い元素である。さらに貴金属類は、自動車の排ガス分解用触媒に代表されるように、化成品合成やエネルギー活用以外の多用途でも広く用いられるため、将来に渡って安定的な供給が可能な触媒材料であるとは言い難い。そのため、貴金属に依存しない持続可能な次世代の科学技術の開発に向けて、貴金属代替となる新触媒の開発が強く望まれている。

一方、鉄に代表される普遍金属は、地殻中に豊富に存在するため安価で容易に入手可能であり、かつ地球上に普遍的に存在するため、貴金属代替として最も有望な元素であると位置づけられる。そのため近年、鉄などの普遍金属から構成される化合物の合成と、貴金属代替触媒としての活用に関する研究が世界的に活発に行われている。しかし現在まで、貴金属触媒を真に代替する機能を発現する普遍金属触媒の開発は未踏である。その理由の一つとして、鉄などの普遍金属から構成される化合物の多くは、貴金属化合物と異なり、反応基質の捕捉と活性化に対し低活性であることが挙げられる。

化成品合成や水素活用技術においては、貴金属は反応基質における化学結合や、水素分子における水素—水素結合を効果的に捕捉・活性化可能である。そのため、貴金属化合物はこれらの用途において高機能性触媒として機能する。一方、鉄に代表される普遍金属類は一般に、化学結合の捕捉と活性化能が低いため、貴金属触媒と類似もしくはこれらを凌駕する機能を有し、貴金属触媒を代替しうる普遍金属触媒の開発は困難であるとされてきた。一方、研究代表者は最近、独自に合成した鉄とケイ素の複合型構造を持つ錯体分子が、貴金属化合物と同等もしくはそれ以上の触媒性能を示すことを見出してきた。例えば、水素分子と等電子構造を有することが知られている、ヒドロシラン

(R_3Si-H) における”Si-H”結合の切断と、引き続き不飽和有機基質への付加反応において、研究代表者らが開発した、鉄—ケイ素複合型分子触媒は、非常に高い触媒活性を示すことを見いだしている。これは、鉄—ケイ素複合型触媒における、“鉄—ケイ素結合”が、“Si-H”結合の捕捉と活性化を可能にするためであることが、これまでの研究により示唆されている。

これらの研究基盤を基に本年度は、水素分子の効率的な活用を可能にする貴金属フリー触媒の開発を指向し、鉄—ケイ素複合型触媒の開発と、炭素—炭素二重結合への付加反応による、触媒活性評価を行うことを目的とした研究を行った。さらに、この知見を、水素の新しい貯蔵・運搬法として注目を集めている有機ハイドライド法の開発へと展開し、新しい水素キャリアおよび貴金属フリー触媒の合成を行うことで効率的に水素貯蔵・発生が可能な手法の開発へも展開した。

本プロジェクトを遂行するにあたって、令和3年度は、以下の各項目を重点項目として行った。

- (1) 鉄・ケイ素複合型触媒による水素活用
- (2) 独自の水素キャリアと貴金属フリー触媒の活用による新しい有機ハイドライド法の開発

まず(1)については、研究代表者はこれまでの均一系触媒開発に関連する研究において、鉄などの普遍金属上に、立体的にかさ高く、電子供与性の高いケイ素部位を配位子として導入した分子状錯体を開発した。この触媒は、鉄中心に十分な基質捕捉部位を有するため、水素分子の活性化や、引き続きアルケンへの水素付加に対し、高い活性を示しうると着想した。

一方、(2)としては、新しい水素貯蔵・運搬法の開発を指向し、独自の水素キャリアの開発を行った。さらに、貴金属フリー触媒の合成も行うことで、貴金属フリーで水素を貯蔵および発生することができる、新しい有機ハイドライド法の開発を行った。

2. 研究成果

以下に挙げるのは、令和3年度の具体的な研究成果である。

(1) 鉄・ケイ素複合型触媒による水素活用

本研究では、これまでの研究代表者の研究基盤を基に、鉄・ケイ素複合型の分子触媒の開発と、水素分子の活性化を経由したアルケンの触媒的水素化反応の開発に立脚した研究を行う。まず、かさ高いケイ素配位子として $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ に注目し、この配位子を鉄上に2つ有する鉄・ケイ素複合型錯体触媒 **1** を図1に示す反応に従い、単離収率 89%で合成した。

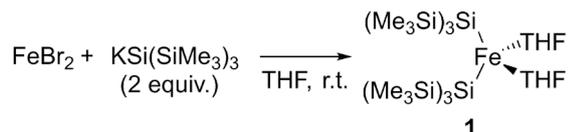


図1：鉄・ケイ素複合型錯体触媒 **1** の合成

研究代表者はこれまでの研究において、鉄中心に2つのケイ素部位を配位子として導入することで、貴金属触媒と類似の触媒機能を発現することを見出している。例えば、図1に示す反応から得られる鉄・ケイ素複合型分子 **1** は、ヒドロシランにおける”H-Si”基を効率的に活性化し、カルボニル化合物のヒドロシリル化に対し、貴金属触媒と同程度の高活性を示す触媒として機能する。この成果は、普遍金属中心に対しケイ素部位を導入することで、ヒドロシランにおける”H-Si”部位を活性化しうる触媒として機能しうることを示唆している。そこで本研究ではまず、この錯体 **1** を触媒として活用し、ヒドロシランにおける”Si-H”結合と等電子構造である”H-H”結合の活性化を経由した、アルケンの触媒的水素化反応の開発を行った。

まず、アルケンとして末端アルケンである styrene を用いて、鉄触媒 **1** による水素化を、トルエン中、80 度の条件下で行った。その結果、1 気圧の水素圧雰囲気下、鉄触媒 **1** mol% の存在下においても反応は速やかに進行し、対応する水素化体である ethylbenzene を選択的かつ定量的に与えることを見いだした。さらにこの反応についてより詳細に検討を行ったところ、反応は室温下でも高効率に進行し、ethylbenzene のみを選択的に高収率で与えることを明らかにした。

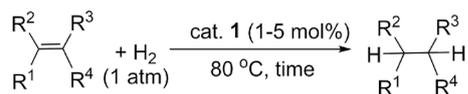
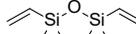
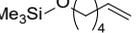
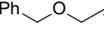
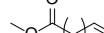
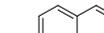
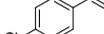
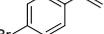


図2：鉄触媒 **1** によるアルケンの触媒的水素化の一般式

次に、同様に末端アルケンである 1-decene を用いた反応開発へと展開したところ、styrene を基質とした場合と同様に、80 度の条件下において水素化は速やかに進行し、1 時間後において、生成物である n-decane のみを選択的に与えた。またこの反応も室温下でも高効率に進行し、反

応時間 20 時間後において、目的とする生成物のみを定量的に与えることも併せて見いだした。

表1：鉄触媒 **1** を用いた各種末端アルケンの水素化

entry	Substrate	Temp (°C)	time (h)	Yield (%)
1		80	1	>99
2		r.t	20	80
3		80	1	>99
4		r.t	20	>99
5		80	20	>99
6		80	1	>99
7		80	20	0
8		80	20	0
9		r.t.	20	0
10		r.t.	20	0
11		r.t.	20	0
12		r.t.	20	0

これらの結果より、鉄・ケイ素複合型触媒 **1** は、アルケンの触媒的水素化に対し、高活性を示すことが明らかとなった。そこで次に、他の末端アルケンを活用した検討を行った。まず両末端にアルケン部位をもつシロキサンを用いた検討を行った (Table 1, entry 5)。その結果、1 気圧の水素雰囲気下において、反応温度 80 度、反応時間 20 時間で反応は完結し、目的とする水素化体が定量的に得られることを見いだした。この際、2つのアルケン部位はいずれも水素化された生成物のみが得られる。さらに、シリルエーテル部位をもつ末端アルケンを基質として活用した検討を行ったところ、この場合においても1 気圧の水素雰囲気下において反応は速やかに進行し、反応温度 80 度、反応時間 1 時間で反応は完結し、所望の水素化物のみが定量的に得られることを確認した (entry 6)。一方、類似のエーテル構造をもつ末端アルケンを基質として用いた場合に

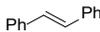
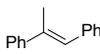
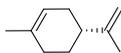
は、反応は全く進行しなかった (entry 7)。さらに、基質として、pyridyl 基をもつものや、NO₂, Cl, Br 基を持つものを用いて、同様の条件下で、触媒 **1** による水素化反応を検討したところ、いずれの場合においても水素化反応の進行は見られなかった。これらの結果は、非共有電子対を基質内に有するもの、換言すると鉄中心への配位性を示す基質を用いた場合は、反応が進行しないことを示唆している。一方、entry 5, 6 で用いたシロキサンもしくはシリルエーテルにおいては、酸素官能基に隣接したかさだかいシリル基を有するため、酸素部位からの鉄への配位が阻害されるため、触媒反応が進行したものと考えられる。

これまでの結果より、今回用いた鉄触媒 **1** は、配位性部位を分子内に有しない末端アルケンの水素化に対し、良好な触媒活性を示すことが明らかとなった。そこで次に、基質適用範囲の拡大を指向し、多置換アルケンの水素化へと展開した。まず、基質として 2 置換アルケンである *trans*-stilbene を用いた検討を行ったところ、5 mol% の触媒 **1** 存在下、1 気圧の水素雰囲気下において、80 度 2 時間の反応条件下で反応は完結し、目的とする水素化体である *dibenzyl* のみが定量的に得られた。同様に、基質として *cis*-stilbene を用いても、同様の条件下、1 時間で反応は完結し、生成物である *dibenzyl* のみを定量的に与える。さらに、2 置換アルケンとして *cyclohexene* を用いても、*trans*-stilbene と同様の反応条件下で反応は完結し、*cyclohexane* を生成物として定量的に与えた。これら一連の結果より、鉄触媒 **1** は 2 置換アルケンの水素化に対しても、高活性を示すことが見いだされた。

そこで次に、より困難であることが知られている 3 置換アルケンへの本反応の適用を指向した検討を行った。一般にアルケンの触媒的水素化は、アルケンの置換数が増えるほど困難になることが知られている。中でも、3 置換もしくは 4 置換アルケンは、水素化が困難な基質であることが知られており、従来法においては、Rh や Ir などの貴金属触媒を用いることで、これらの水素化は達成されてきた。しかし、これら貴金属触媒を用いても、多くの場合反応効率が低いことや、触媒活性種が反応途中で失活するなどの課題が残されている。例えば、末端アルケンの水素化に対し高活性を示すため、アルケンの触媒的水素化に有効な均一系触媒として代表的なものとして知られている *wilkinson* 触媒 Rh(PPh₃)₃Cl は、3 置換アルケンの触媒的水素化に対しては低活性を示すのみである。さらに 4 置換アルケンの触媒的水素化用触媒として最も汎用される *Crabtree* 触媒 [(cod)Ir(PCy₃)(pyridine)]⁺ (cod = 1,5-cyclooctadine, Cy = cyclohexyl) は、4 置換アルケンである 2,3-dimethyl-2-butene の水素化に対して触媒活性を示すが、触媒反応中に活性種の失活が併発するため、基質の転化率が 40% 程度で反応がとまってしまふことが知られている。これらの背景を勘案すると、貴金属触媒を用いた場合においても、3, 4 置換の多置換アルケンの水素化は課題が残されていると位置づけることができる。一方、貴金属フリー触媒として、これまでに多置換アルケンの水素化に対して良好な触媒活性を示す鉄触媒が開発されているが、特殊な補助配位子の活

用が必要であったり、Al ヒドリド還元剤などの発火性のある還元剤の活用が必要であるなど、合成・操作性上の観点から、課題が残されている。これらの現状を鑑み、本研究では、容易に合成・取り扱い可能な鉄触媒 **1** を用いて、3, 4 置換アルケンの触媒的水素化の反応開発へと展開した。

表 2：鉄触媒 **1** を用いた各種多置換アルケンの水素化

entry	Substrate	Temp (°C)	time (h)	Yield (%)
1		5	2	>99
2		5	1	>99
3		5	2	>99
4		5	20	>99
5		5	2	>99
6		1	2	>99
7		5	20	>99
8		5	20	19
9		5	20	50

まず、3 置換アルケンとして、1-methylcyclohexene を用いた検討を行った。その結果、5 mol% の鉄触媒 **1** 存在下、1 気圧の水素雰囲気、80 度、20 時間の反応条件下で反応は定量的に進行し、目的とする 1-methylcyclohexane のみを選択的に与えた。本反応は 1 気圧の水素化という非常に温和な条件下で進行する点が特徴的である。さらに、他の 3 置換アルケンとして、1-phenylcyclohexene を用いた場合、1-methylcyclohexene を用いた反応よりも短時間で反応は完結し、目的とする水素化体のみを定量的に与えることを見いだした。さらに、*trans*- α -methylstilbene を用いた場合においては、1 mol% という少ない触媒量においても反応は進行し、さらに反応時間 2 時間で反応は関係することを明らかにした。これらの結果をふまえて、次に分子内に 2 置換アルケン部位と 3 置換アルケン部位の両方を有する基質を用いた水素化反応を検討したところ、両方アルケン部位の効率的な水素化が進行し、5 mol% の触媒存在下、80 度、20 時間の反応条件において、単一生成物を定量的に与えた。この結果は、鉄触媒 **1** が多置換アルケンの水素

化に対して高活性をしめすことを裏付けたものである。さらに、より多置換なアルケンとして4置換アルケンである2,3-dimethyl-2-buteneを基質として用いた反応を行った。その結果、1気圧の水素雰囲気下の条件においても、原料の転化率19%で反応が進行し、さらに10気圧の水素雰囲気下で反応を行ったところ、転化率50%で反応が進行することが確認された。以上の結果より、鉄触媒**1**は、多置換アルケンも含めた多様なアルケンの触媒的水素化に対し、高活性を示すことを明らかにした。

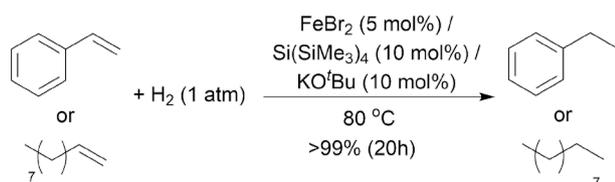


図3：系中で発生させた触媒による水素化反応

以上より、鉄触媒**1**は良好な水素化活性を示すことを確認した。一方、鉄触媒**1**は空気中の酸素および水に対して不安定であるため、取り扱いが困難であるという課題を有している。そこで、より取り扱いおよび操作性に優れた触媒系の開発を指向した検討を行った。

図1でも示した通り、鉄触媒**1**は、 FeBr_2 と2当量の $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ との反応から合成される。さらに、 $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ は、 $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ と KO^tBu との反応から調整される。これらの合成反応は、いずれもほぼ定量的に、かつ室温下・短時間では進行することが、これまでの研究代表者らの検討で明らかとなっている。そこで我々は、鉄触媒**1**の原料である、 FeBr_2 、 $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ 、 KO^tBu を混合することで、反応系中で鉄触媒**1**を発生させ、これを触媒として活用することが可能ではないか、と着想した。

そこで、アルケンとしてstyreneを用い、5 mol%の FeBr_2 、10 mol%の $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ 、10 mol%の KO^tBu を混合させ、1気圧の水素雰囲気下で水素化反応を行ったところ、80度、20時間で反応は完結し、ethylbenzeneが定量的に得られることを見いだした。対照的に、 FeBr_2 のみ、もしくは FeBr_2 と KO^tBu の混合物、 $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ と KO^tBu の混合物、を触媒として用いた場合には、水素化反応はほとんど進行しないことから、 FeBr_2 、 $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ 、 KO^tBu の3種を混合することが、反応の進行のためには必須であることが示唆された。すなわち、これらを混合することで、反応系中で触媒**1**が発生することで、本反応が達成されたと考えられる。このstyreneの水素化と同様に、1-deceneを基質として用いた場合においても、 FeBr_2 、 $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ 、 KO^tBu の3種を混合した触媒を用いて、1気圧の水素雰囲気下、80度、20時間の反応条件において、反応は定量的に進行することを確認している。 FeBr_2 、 $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ 、 KO^tBu は、いずれも市販品として入手可能であり、また安定性も高く取り扱いやすいものである。すなわち本研究では、取り扱い容易な試薬のみを用いて、アルケンの触媒的水素化反応を開発することに成功し、実用性の高い触媒系を構築することを達成し

た。

(2) 独自の水素キャリアの開発に立脚した新しい有機ハイドライド法の開発

持続可能な未来社会の実現に向けて、石油・石炭等の化石燃料以外のエネルギー源の、安価で高効率な活用法の開発は、現代科学における最重要課題の一つである。水素は、低炭素社会の構築を実現するクリーンなエネルギーであり、また多様な一次エネルギーから作り出せるため、資源・環境問題の無い未来社会の実現を可能にするエネルギー源として最も有望であると考えられている。そのため現在、水素社会の構築に向けた、効率的な水素の貯蔵・運搬に関する技術の開発や、燃料電池に代表される水素のエネルギーとしての活用に関する技術の開発と高度化に関する研究が、世界的に活発に行われている。水素エネルギーの一般社会への広範な普及には、安価で高効率な水素運搬技術が必要とされる。しかし現状では、現状の水素運搬技術が高コストであることが指摘されている

そこで近年、メチルシクロヘキサン (MCH) やアンモニアなどを水素キャリアとして活用する手法が開発され、注目を集めている。これらの手法は、多量の水素を効率的に貯蔵・運搬が可能であり、特に大規模な水素貯蔵・運搬において優位性がある。MCHを用いた化学的水素貯蔵・運搬法は、有機ハイドライド法と呼称され、様々な研究が行われているが、多くは、水素発生過程などにおいて多くのエネルギーが必要とされるという課題を有する。そこで本研究では、次世代エネルギーとして注目を集めている水素の効率的な貯蔵・運搬法の開発を指向し、新しい有機ハイドライド法の開発も併行して行ってきた。この際の達成目標として、1) 貴金属フリー触媒により作動すること、2) 省エネルギーな条件で高効率に作動すること、を挙げ研究を行ってきた。

本研究では、2種の水素キャリア**A**、**B**の開発を行った。これらはいずれも常温・常圧で液体であり、輸送性に優れるのに加え、毒性がなく安全、安定性が高く長期保管が可能であるという特徴を有する。水素キャリア**A**を用いた場合、ある種の鉄触媒存在下において、温和な条件下で水素発生・吸着が可能であることを見いだした。特に水素発生においては、100度程度で作動することから、従来法であるMCHを用いた手法と比較しても、省エネルギー性に優れる。

一方、キャリア**B**を用いた場合は、ニッケル触媒を用いることで、水素発生・貯蔵が可能である。こちらは、150度・10気圧程度での水素吸蔵が可能であるという特徴を有する。さらに、不揮発性であることから、高純度水素の効率的な活用観点から、優位性のある技術であると位置づけられる。これらの新たに開発した技術について、キャリア**A**を用いた水素貯蔵技術は特願2022-23080として、キャリア**B**を用いた水素貯蔵技術は特願2021-203630として、いずれも特許出願済みである。

業 績

【原著論文】

1. Kobayashi, Y., Sunada Y, Iron Disilyl Complex as an Effective Catalyst for Hydrogenation of Unfunctionalized Multisubstituted Alkenes, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 10, 1078-1082 (2022).

【口頭発表】

1. 伊藤龍好、砂田祐輔、ポリシラン担持コバルト触媒によるアルケンのヒドロシリル化反応、第 67 回有機金属化学討論会、発表日 2021 年 9 月 7 日
2. 石井玲音、砂田祐輔、ベースメタルを導入した有機ケイ素化合物の合成、第 67 回有機金属化学討論会、発表日 2021 年 9 月 7 日
3. 中川峰里、砂田祐輔、配位不飽和鉄(II)錯体における配位子交換、錯体化学会第 71 回討論会、発表日 2021 年 9 月 16 日
4. 伊藤龍好、砂田祐輔、ポリシラン担持コバルト触媒によるアルケンのヒドロシリル化、第 128 回触媒討論会、発表日 2021 年 9 月 17 日
5. 中川峰里、砂田祐輔、配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換、第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2021、発表日 2021 年 10 月 19 日
6. 佐藤太一、砂田祐輔、コバルトジシリル錯体の合成と触媒機能開拓、第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2021、発表日 2021 年 10 月 19 日
7. 小林 由尚、砂田祐輔、鉄触媒を用いた第 14 族水素化物の脱水素カップリング、第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2021、発表日 2021 年 10 月 20 日
8. 伊藤龍好、砂田祐輔、ポリシラン担持コバルト触媒の開発とアルケンのヒドロシリル化への応用、第 24 回ケイ素化学協会シンポジウム、発表日 2021 年 10 月 28 日
9. 小林 由尚、砂田祐輔、14 族元素配位子を持つ鉄錯体を鍵とする水素化・脱水素化反応の開発、日本化学会第 102 春季年会、発表日 2022 年 3 月 24 日
10. 佐藤太一、砂田祐輔、コバルトジシリル錯体の合成と触媒的ヒドロシリル化への応用、日本化学会 第 102 春季年会、発表日 2022 年 3 月 25 日

【特許】

- (1)国内特許出願 2 件
- (2)国際特許出願 1 件