

高機能性貴金属フリー触媒開発と 水素活用

KISTEC水素社会に向けたエネルギーキャリア開発プロジェクト プロジェクトリーダー
東京大学生産技術研究所
砂田祐輔

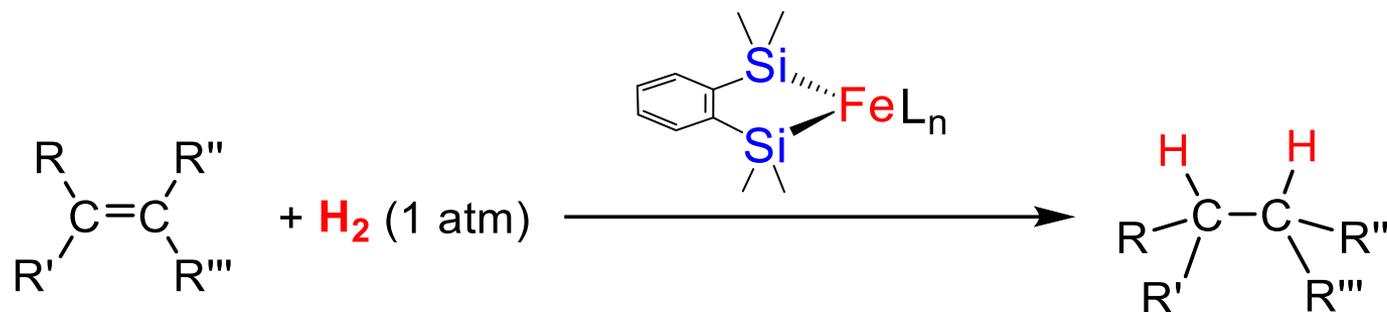
KISTEC Innovation Hub
2023 11.13 Mon. to 11.17 Fri.

本日の内容

- 1) 水素分子を活性化できる鉄錯体触媒の開発
アルケンの触媒的水素化への展開
- 2) ゲルマニウムもしくはケイ素水素化物の水素貯蔵材料としての活用
鉄触媒・省エネルギー条件での水素発生・水素貯蔵

本日の内容

1)水素分子を活性化できる鉄錯体触媒の開発 アルケンの触媒的水素化への展開



鉄触媒の水素活性化能を、
最も基礎的かつ重要な有機変換反応である
アルケンの水素化で評価する

周期表



地殻存在量 4位
(最も多く存在する遷移金属)
生体に対し低毒性



地殻存在量 2位
(酸素の次に多く存在する元素)

1	IA												VIIIA																							
1	1.0079											2	4.0026																							
1	H											He																								
	HYDROGEN											HELIUM																								
2	3	6.941	4	9.0122											5	10.811	6	14.007	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180										
	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne																	
	LITHIUM	BERYLLIUM												BORON	CARBON	NITROGEN	OXYGEN	FLUORINE	NEON																	
3	11	22.990	12	24.305											13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948										
	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar																	
	SODIUM	MAGNESIUM												ALUMINIUM	SILICON	PHOSPHORUS	SULPHUR	CHLORINE	ARGON																	
4	19	39.098	20	40.078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.80
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
	POTASSIUM	CALCIUM	SCANDIUM	TITANIUM	VANADIUM	CHROMIUM	MANGANESE	IRON	COBALT	NICKEL	COPPER	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SELENIUM	BROMINE	KRYPTON																		
5	37	85.468	38	87.62	39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.94	43	(98)	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60	53	126.90	54	131.29
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
	RUBIDIUM	STRONTIUM	YTRIUM	ZIRCONIUM	NIObIUM	MOLYBDENUM	TECHNETIUM	RUTHENIUM	RHODIUM	PALLADIUM	SILVER	CADMIUM	INDIUM	TIN	ANTIMONY	TELLURIUM	IODINE	XENON																		
6	55	132.91	56	137.33	57-71	72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	186.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	(209)	85	(210)	86	(222)	
	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																		
	CAESIUM	BARIUM	Lanthanide	HAFNIUM	TANTALUM	TUNGSTEN	RHENIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINUM	GOLD	MERCURY	THALLIUM	LEAD	BISMUTH	POLONIUM	ASTATINE	RADON																		
7	87	(223)	88	(226)	89-103	104	(261)	105	(262)	106	(266)	107	(264)	108	(277)	109	(268)	110	(281)	111	(272)	112	(285)				114	(289)								
	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub				Uuq																				
	FRANCIUM	RADIUM	Actinide	RUTHERFORDIUM	DUBNIUM	SEABORGIUM	BOHRIUM	HASSIUM	MEITNERIUM	UNUNNIUM	UNUNUNIUM	UNUNBIUM				UNUNQUADIUM																				

金属の示す生体毒性

²⁶Fe

Classification	Oral Exposure		Parenteral Exposure	
	Permitted Daily Exposure (μg/day)	Concentration* (ppm)	Permitted Daily Exposure (μg/day)	Concentration* (ppm)
Class 1A: Pt, Pd	100	10	10	1
Class 1B: Ir, Rh, Ru, Os	100	10	10	1
Class 1C: Mo, Ni, Cr, V	250	25	25	2.5
Metals of significant safety concern				
Class 2: Cu, Mn	2500	250	250	25
Metals with low safety concern				
Class 3: Fe, Zn	13000	1300	1300	130
Metals with minimal safety concern				

*Concentration (ppm) = PDE (mg/day) / daily dose (g/day) : (daily dose = 10 g in this Table)

医薬品の残留金属分ガイドライン（欧州医薬品審査庁）より抜粋

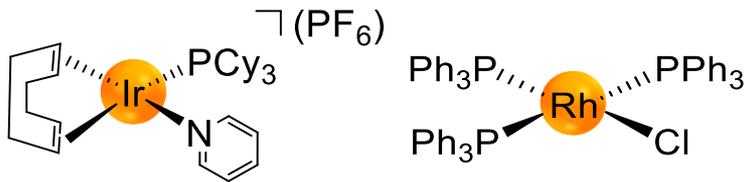
アルケンの触媒的水素化 —研究背景—



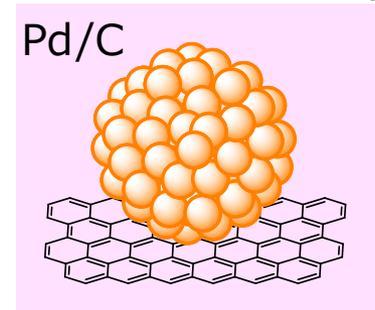
代表的な触媒の例：貴金属触媒

均一系触媒（分子状触媒）

Ir, Rh 錯体



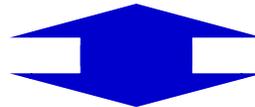
不均一系触媒：**Pd/C**



貴金属化合物は水素分子の“H-H”結合を容易に捕捉・活性化する



貴金属化合物は良好な水素化触媒として機能する

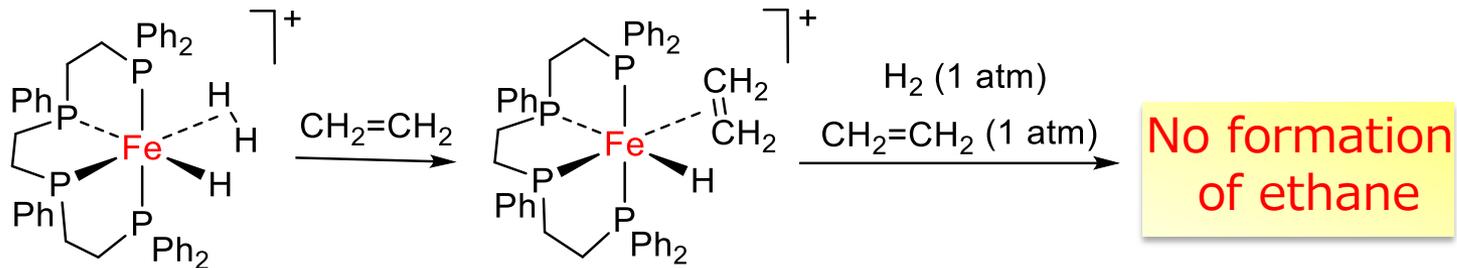


鉄化合物は水素分子の“H-H”結合の活性化に対し極めて低活性

アルケンの触媒的水素化 —研究背景—



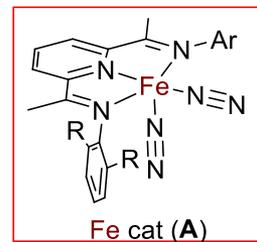
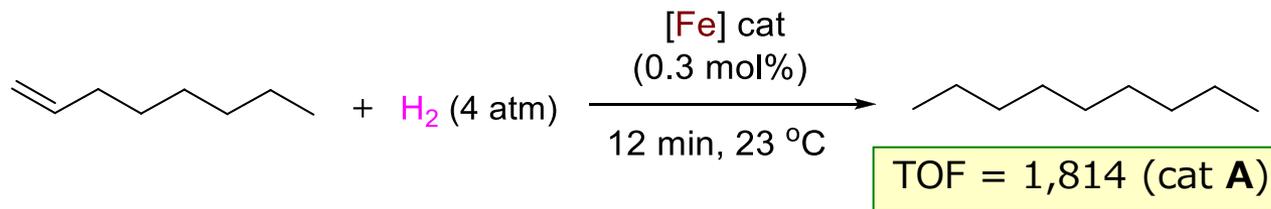
Reaction of *iron-phosphine* complex with H₂ and ethylene



鉄化合物は水素の活性化ができない → エチレンの水素化は全く進行しない

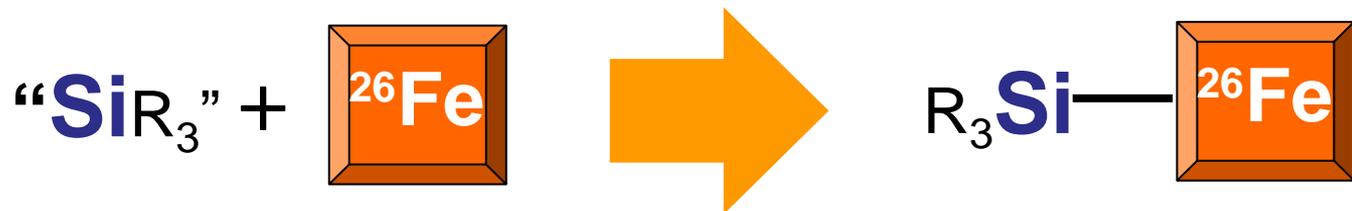
Bianchini, C.; Oro, L. A. et al. *Organometallics* **1992**, *11*, 138.

Iron-catalyzed hydrogenation reported by Chirik et al.

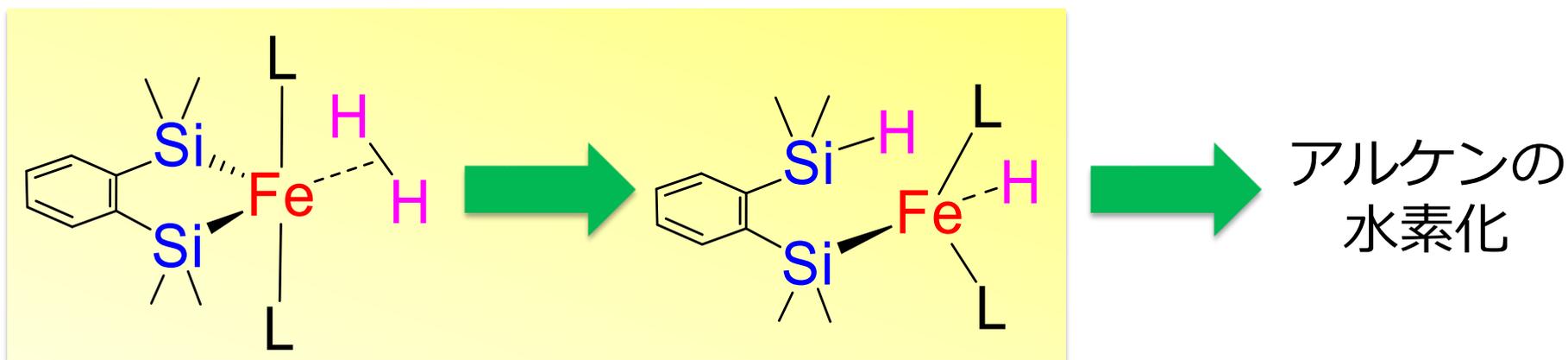


Chirik, P. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794.

アルケンの触媒的水素化 —我々の研究戦略—

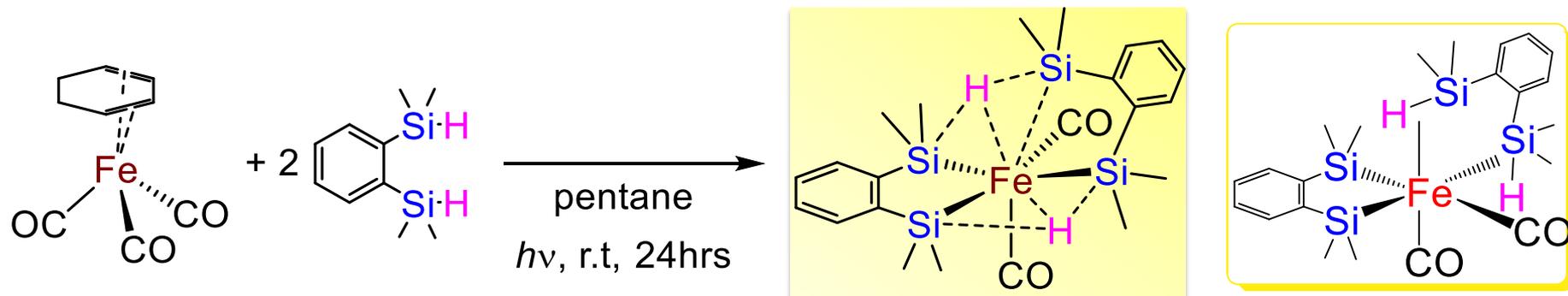


鉄・ケイ素複合型分子触媒



“Fe-Si”反応場による“H-H”結合活性化

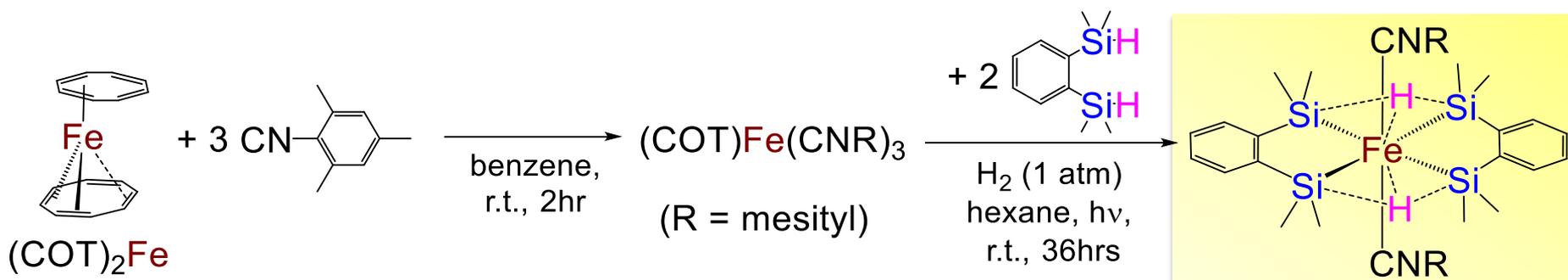
鉄触媒1・ $\text{Fe}(\text{Si})_2(\text{Si-H})_2(\text{CO})_2$ の合成



鉄触媒1

Dalton Trans. **2013**, 48, 16687.

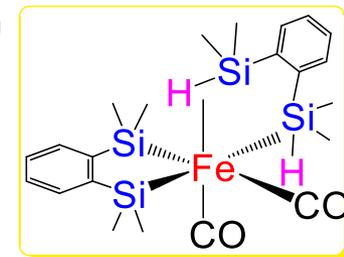
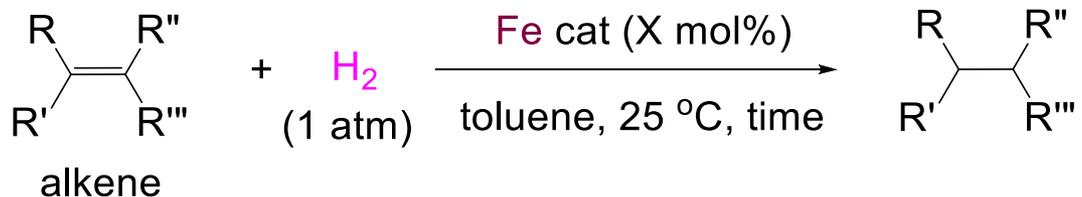
鉄触媒2・ $\text{Fe}(\text{Si})_2(\text{Si-H})_2(\text{CNMe}_3)_2$ の合成



鉄触媒2

J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 4119–4134.

鉄触媒1によるアルケンの触媒的水素化

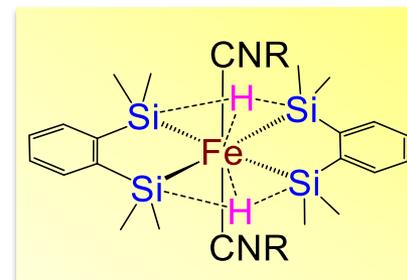
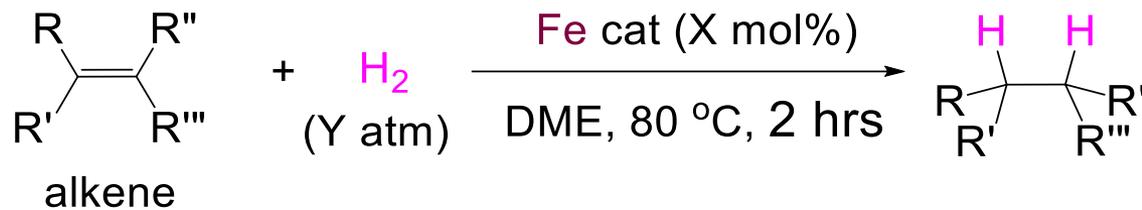


鉄触媒1

entry	cat loading (mol %)	time (h)	olefin	yield (%) ^a	TON
1	0.25	2		>99	~ 400
2	1	1		>99	~ 100
3	1	2		>99	~ 100
4	5	6		>99	~ 20
5	5	6		>99	~ 20
6	5	4		>99	~ 20
7	5	6		20	4

a) yields were determined by GC and ¹H NMR analysis.

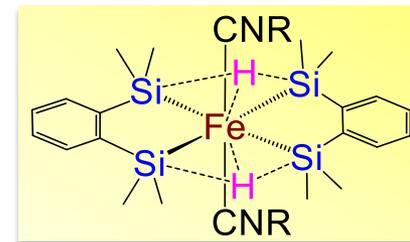
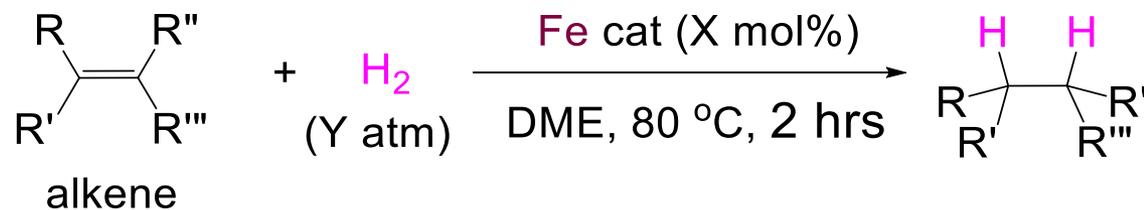
鉄触媒2によるアルケンの触媒的水素化

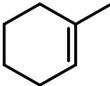
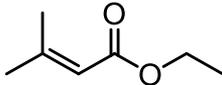
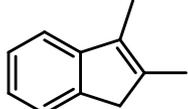
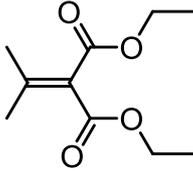


鉄触媒2

entry	cat loading (mol %)	H ₂ (atm)	alkene	Conv. (%) ^a	Yield (%) ^a	TON
1	0.5	1		>99	>99	~ 200
2	0.05	20		>99	>99	~ 2000
3	1	10		>99	>99 (94)	~ 100
4	0.5	5		>99	>99	~ 200
5	1	10		>99	>99	~ 100

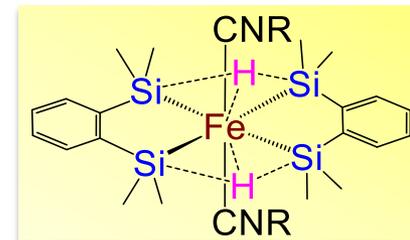
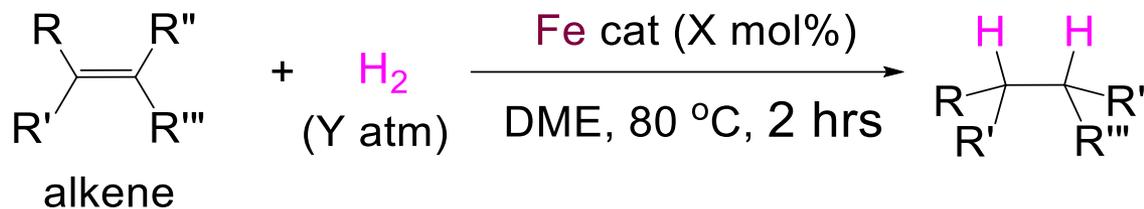
鉄触媒によるアルケンの触媒的水素化



entry	cat loading (mol %)	H ₂ (atm)	alkene	Conv. (%)	Yield (%)	TON
1	1	10		>99	>99	~ 100
2	1	10		>99	>99 (82)	~ 100
3	1	10		>99	>99	~ 100
4	1	20		>99	>99 (78)	~ 100
5	1	10		>99	>99 (86)	~ 100

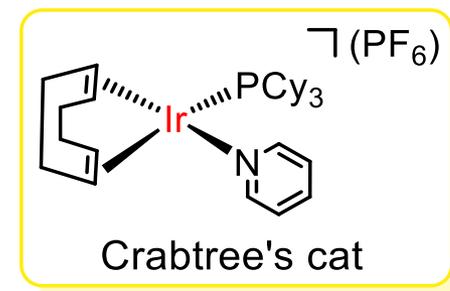
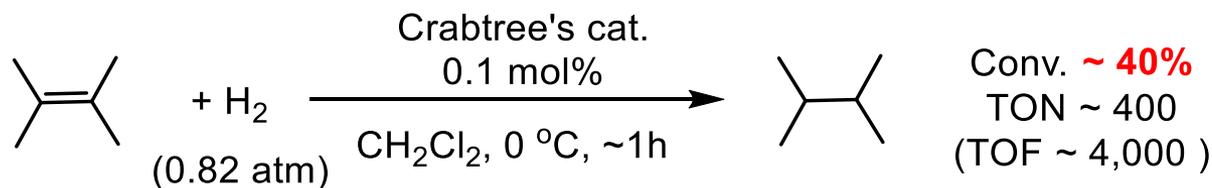
立体障害の大きい3置換・4置換アルケンの水素化も可能
 (貴金属触媒でも通常は極めて困難)
 これまで開発された鉄触媒の中で最も高活性

鉄触媒によるアルケンの触媒的水素化



entry	cat loading (mol %)	H ₂ (atm)	alkene	Conv. (%)	Yield (%)	TON
1	1	10		>99	>99	~ 100
2	1	10		>99	>99 (82)	~ 100
3	1	10		>99	>99	~ 100

多置換アルケンの水素化に対する代表的な触媒であるCrabtree触媒との活性比較

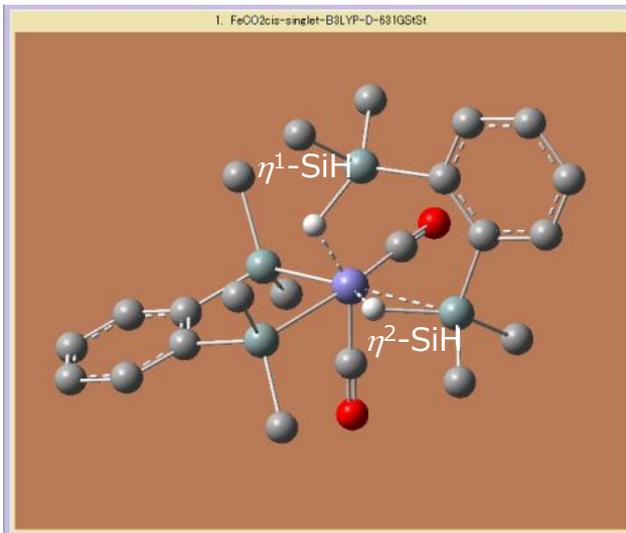


なぜ我々の触媒は活性？ $\text{Fe}(\text{Si})_2(\text{Si-H})_2(\text{CO})_2$ 触媒のスピン状態

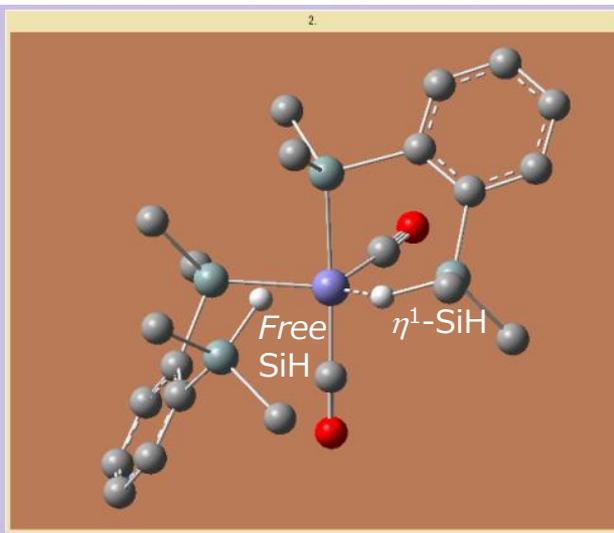
● Singlet (S=0)

● Triplet (S=1)

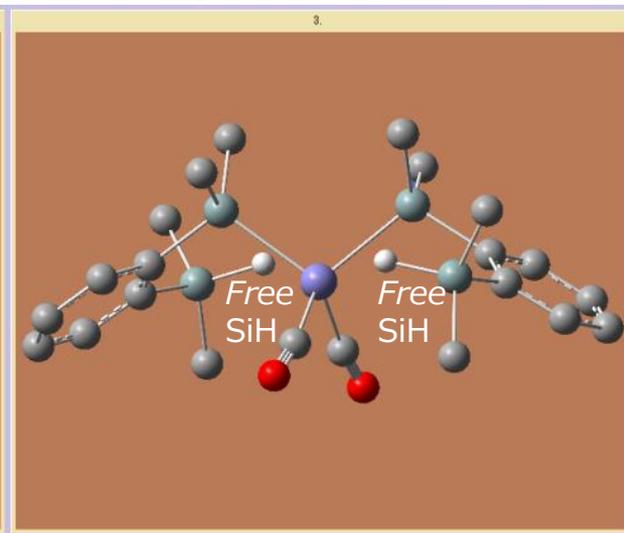
● Quintet (S=2)



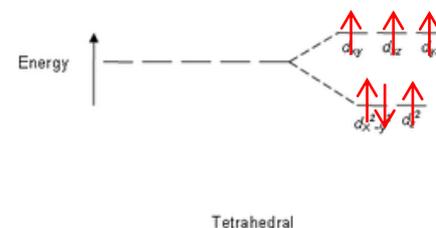
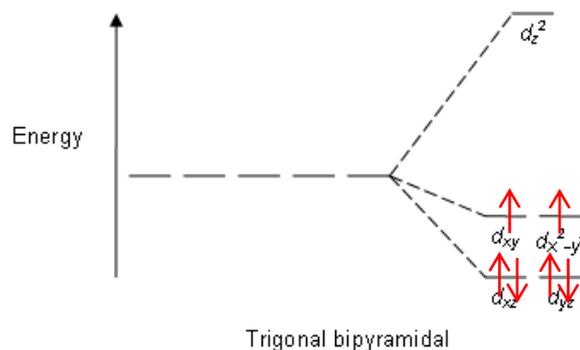
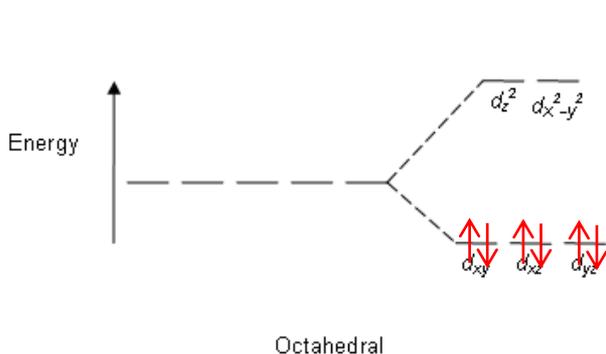
0 kcal/mol
(Octahedral)



+27.2 kcal/mol
(Trigonal bipyramidal)



+43.6 kcal/mol
(Tetrahedral)



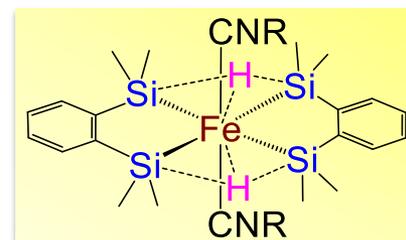
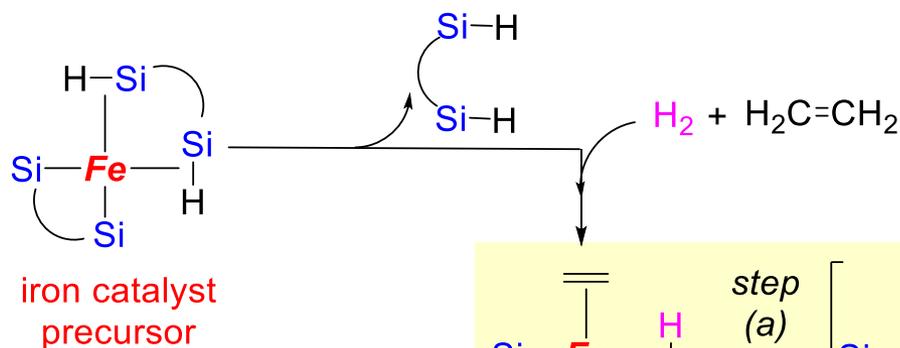
O_h 固定時 : +61.7 kcal/mol

O_h 固定時 : +136.6 kcal/mol

B3LYP-D, Fe:SDD, C,H,O,Si: 6-31G**

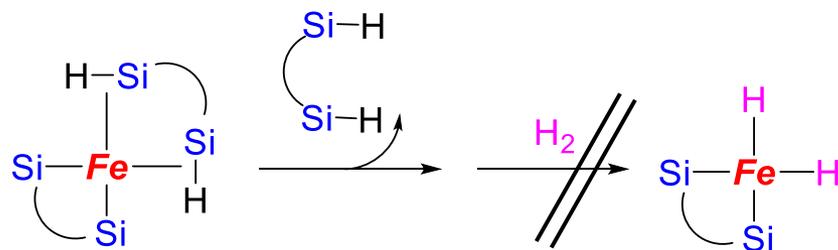
- Octahedralでのtriplet, quintetは収束せず⇒非常に高い Δ_{O_h} ⇒Geometryの変化
- Singlet (S=0) is highly stable compared with Triplet (S=1) and Quintet (S=2)

水素化における触媒反応機構

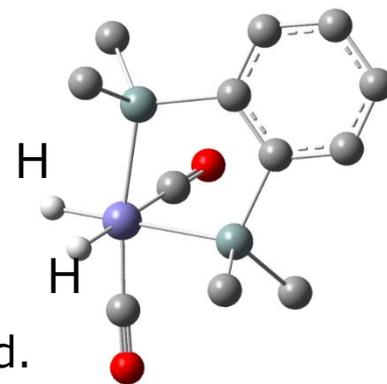


水素分子の酸化的付加

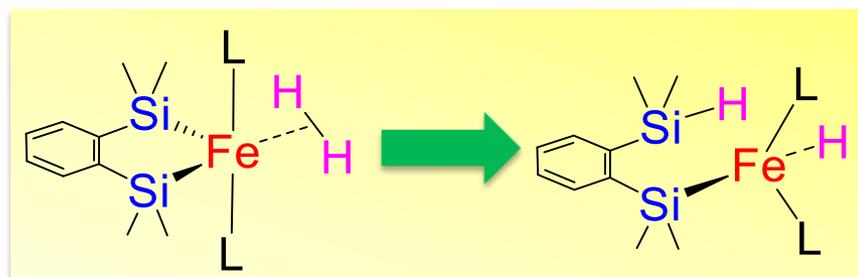
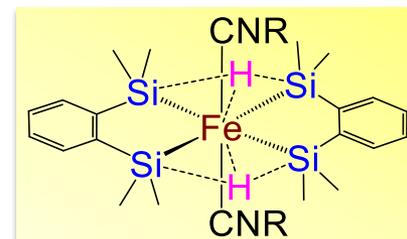
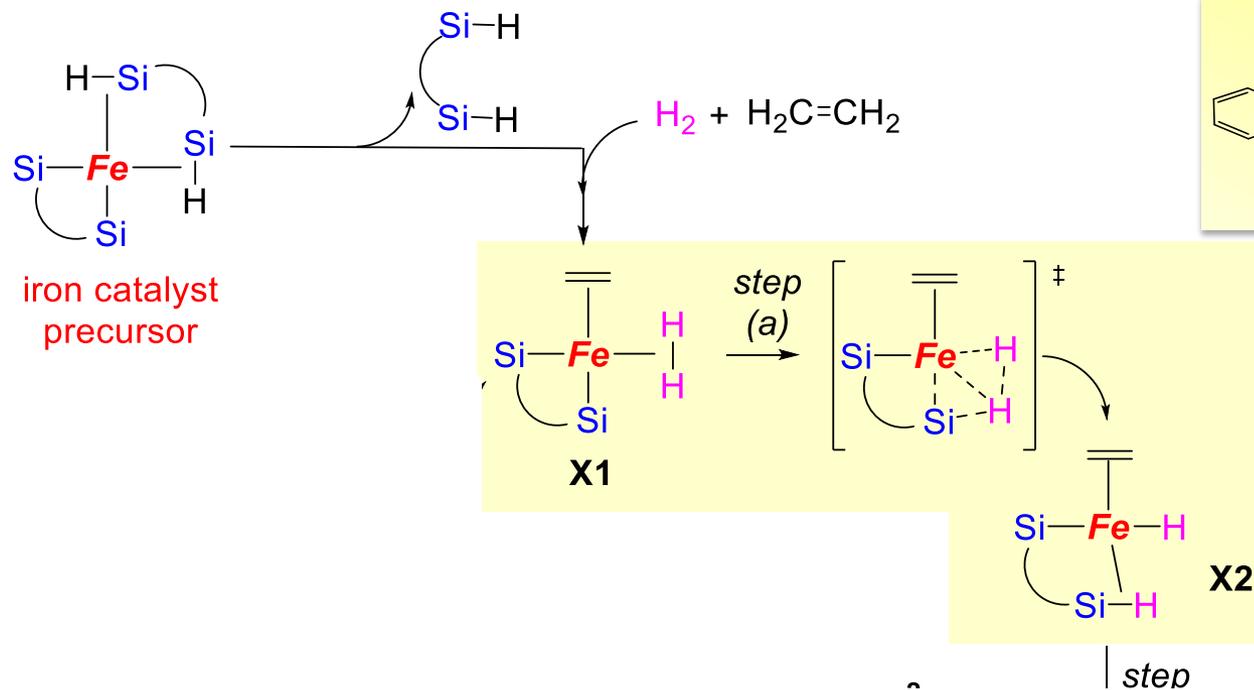
貴金属触媒では一般的な反応 v.s. 鉄錯体では極めて不利



Dihydride complex: Not Optimized.
(+88.3 kcal/mol for single point calc.)



水素化における触媒反応機構

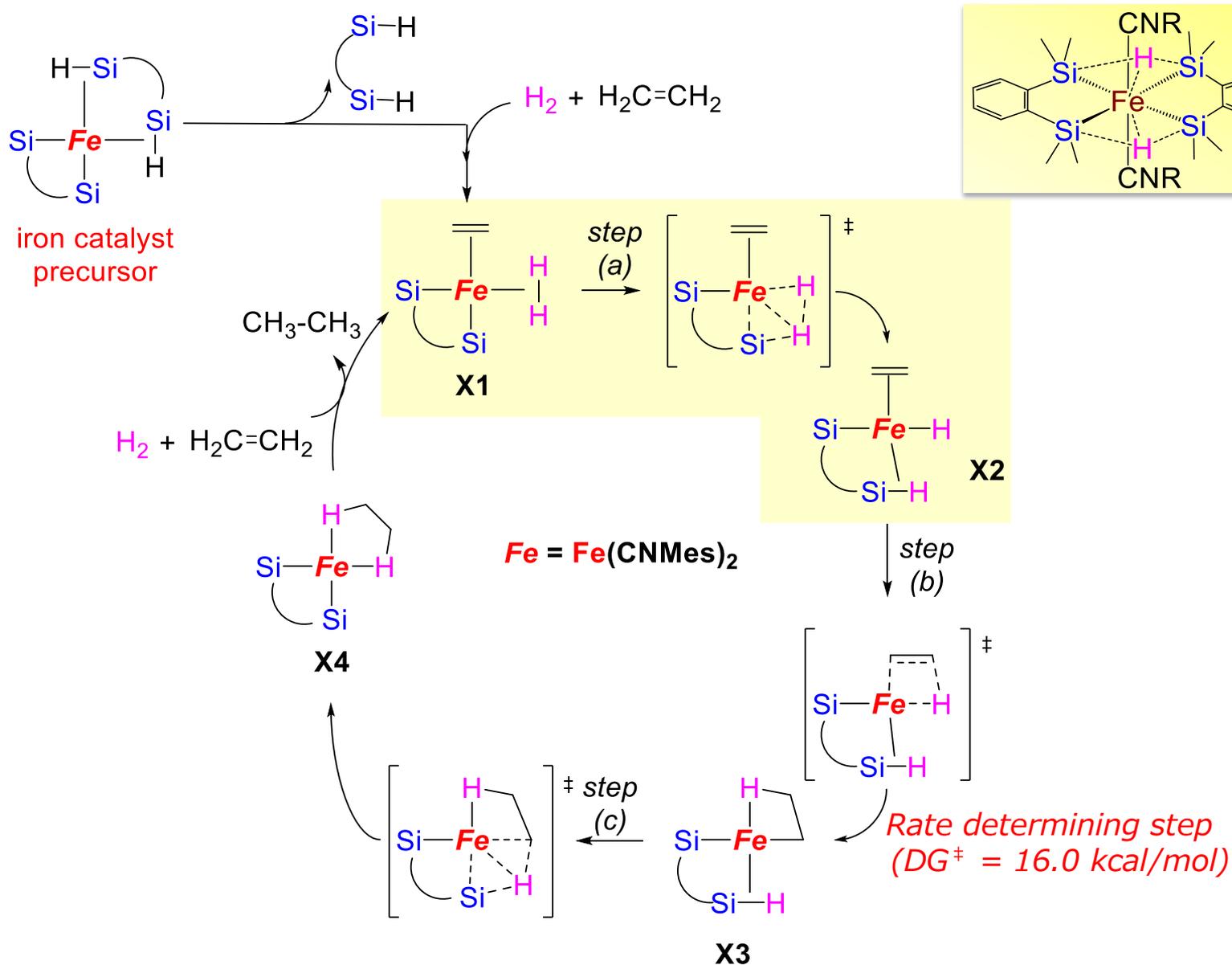


“Fe-Si”反応場による“H-H”結合活性化

J. Org. Chem., **2017**, *81*, 10900-10911.

Collaborative work with Profs. Yoshizawa, Shiota, Tanaka, Tahara, and Nagashima (Kyushu Univ.)

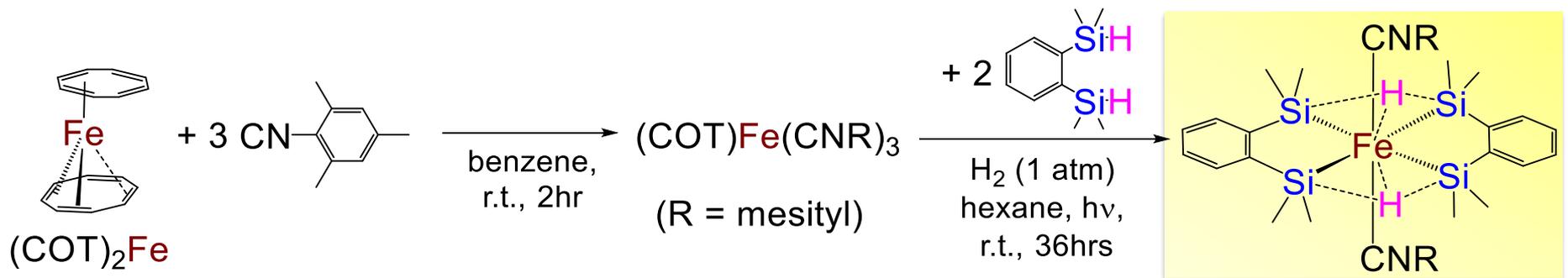
水素化における触媒反応機構



J. Org. Chem., **2017**, *81*, 10900-10911.

Collaborative work with Profs. Yoshizawa, Shiota, Tanaka, Tahara, and Nagashima (Kyushu Univ.)

想定される鍵活性種: $(\text{Si})_2\text{Fe}(\text{L})_2$

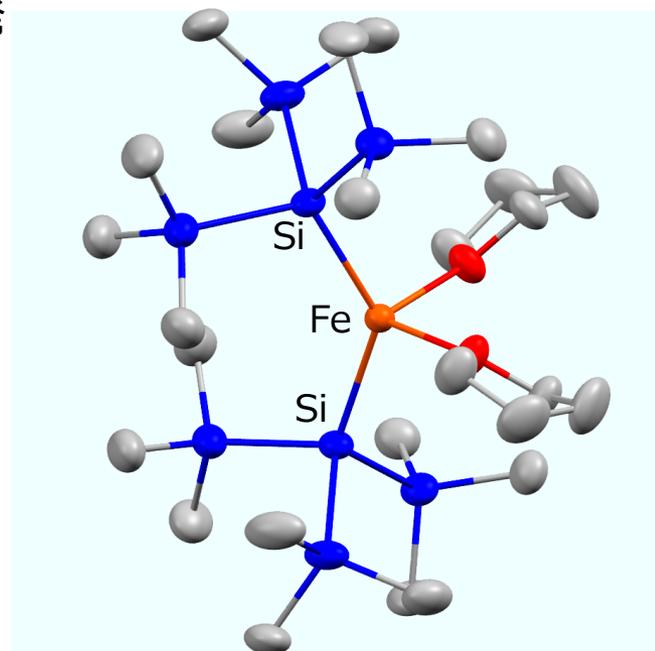
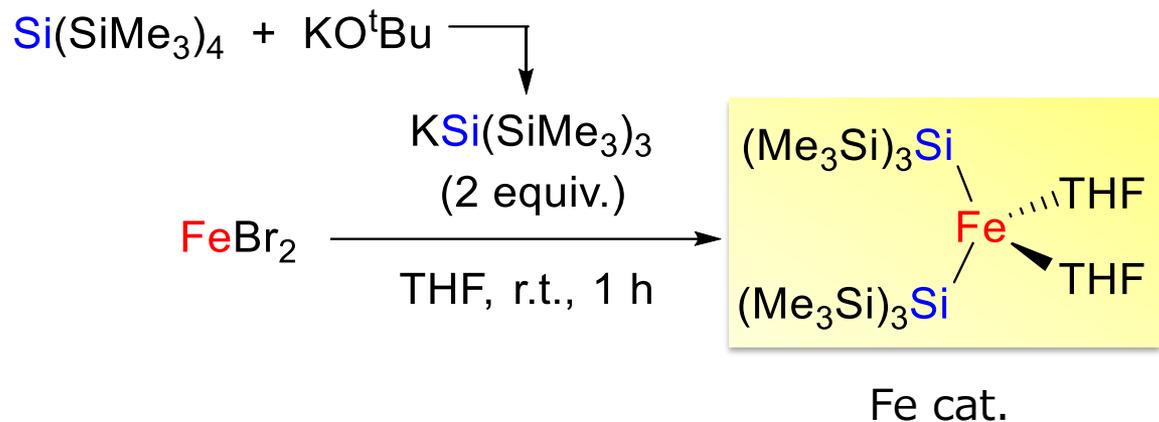


Key species?

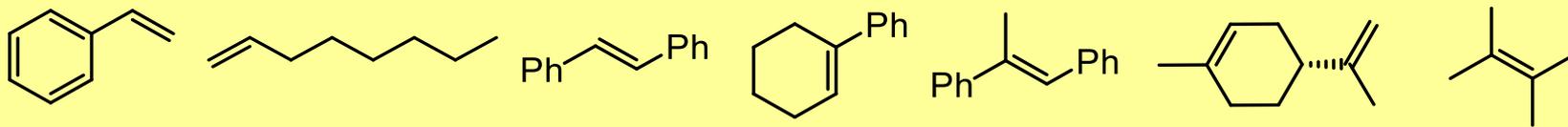
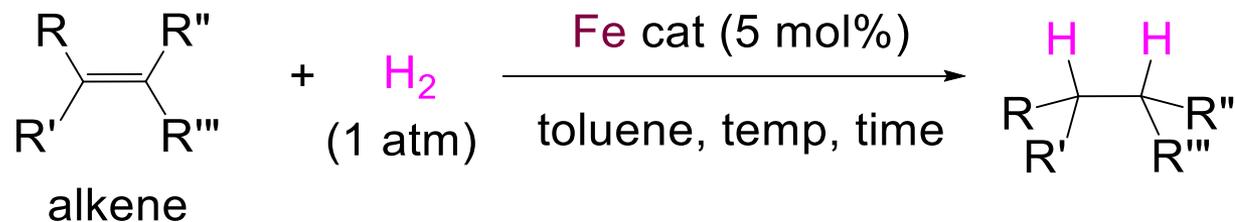


簡便に合成可能な鉄触媒・Fe(Si)₂(L)₂

2020-2021 KISTEC戦略的研究シーズ育成事業内で開発



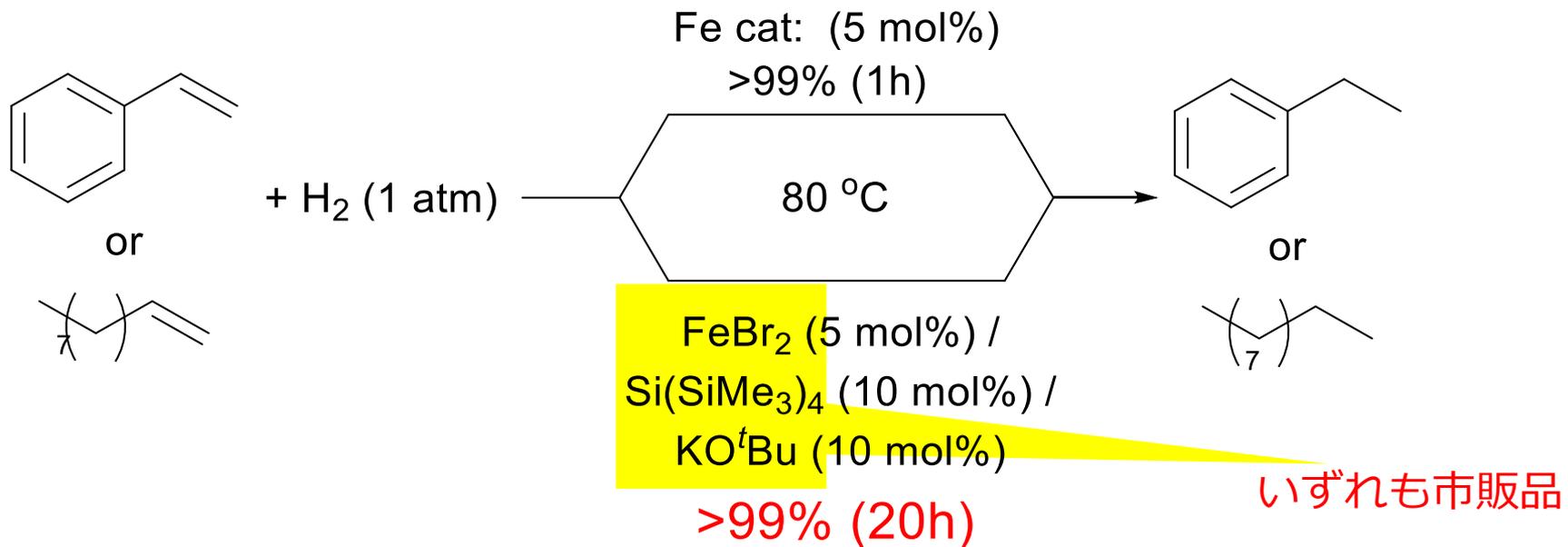
Arata, S.; Sunada, Y. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 2891-2895.



Kobayashi, Y.; Sunada, Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 1078-1082.

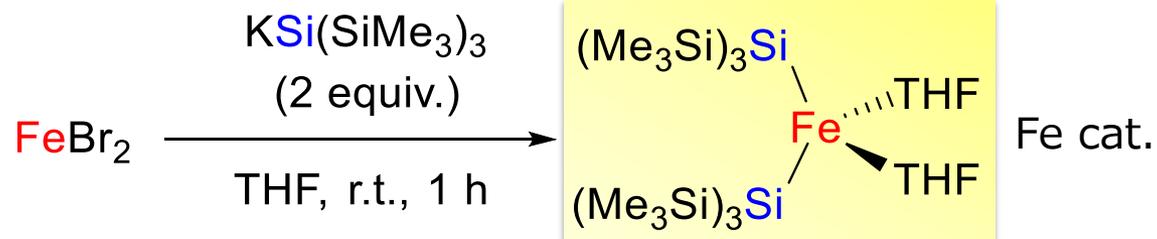
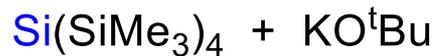
市販品を混合するのみで触媒として活用可能

<Hydrogenation of alkenes>



ACS Sustain. Chem. Eng., **2022**, 10, 1078-1082.

<cf.> Synthesis of $\text{Fe}(\text{Si})_2(\text{THF})_2$



本日の内容

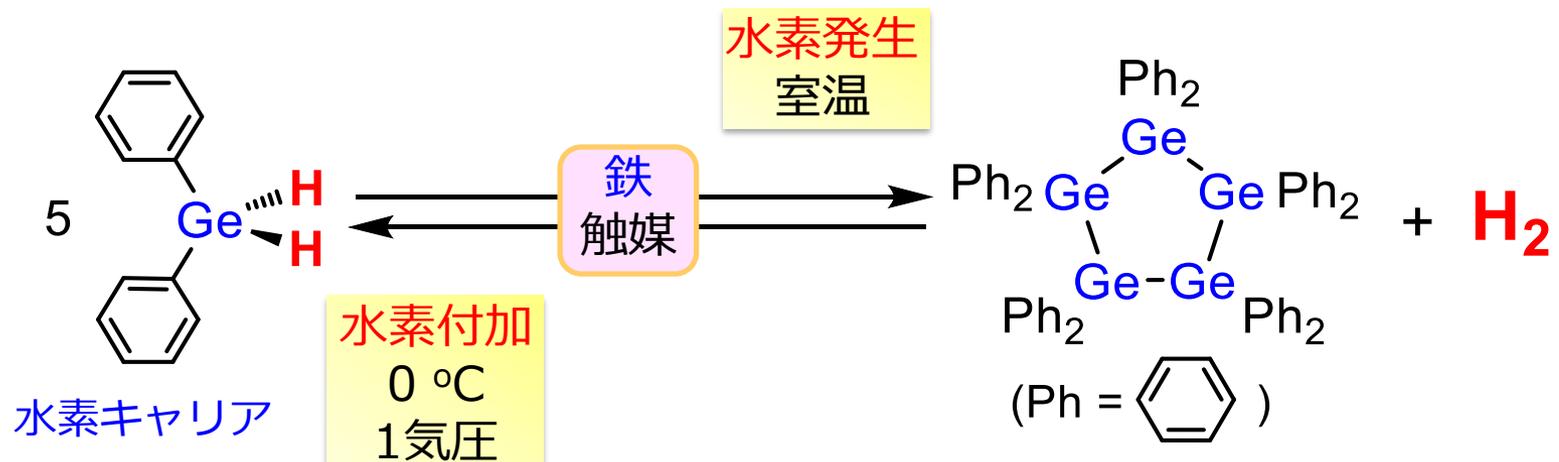
2020-2021 KISTEC戦略的研究シーズ育成事業内で開発

2) ゲルマニウムもしくはケイ素水素化物の水素貯蔵材料としての活用
鉄触媒・省エネルギー条件での水素発生・水素貯蔵

鉄触媒・省エネ条件で作動する化学的水素貯蔵法の開発

新しい水素キャリア開発

温和な条件で駆動する水素発生・貯蔵・運搬法の開発



神奈川県立産業技術総合研究所（KISTEC）

令和5年度 新脱炭素化対策事業

「水素社会に向けたエネルギーキャリア開発」 プロジェクトリーダー：砂田 祐輔

実用化研究

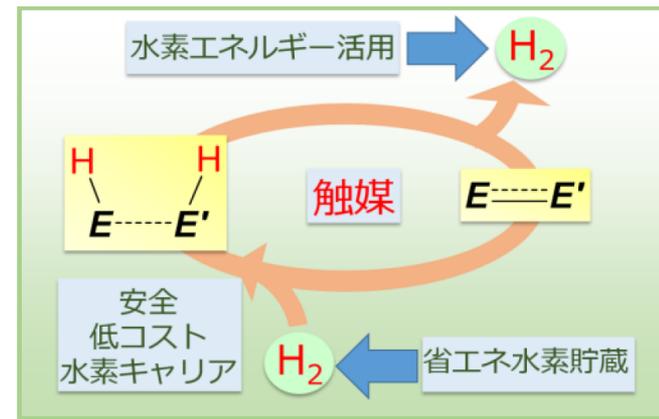
水素社会に向けたエネルギーキャリア開発プロジェクト

プロジェクトリーダー 砂田 祐輔（東京大学生産技術研究所 教授）

安全・省エネな水素エネルギーキャリアを開発し、水素社会実現へ貢献します。

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す。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す。

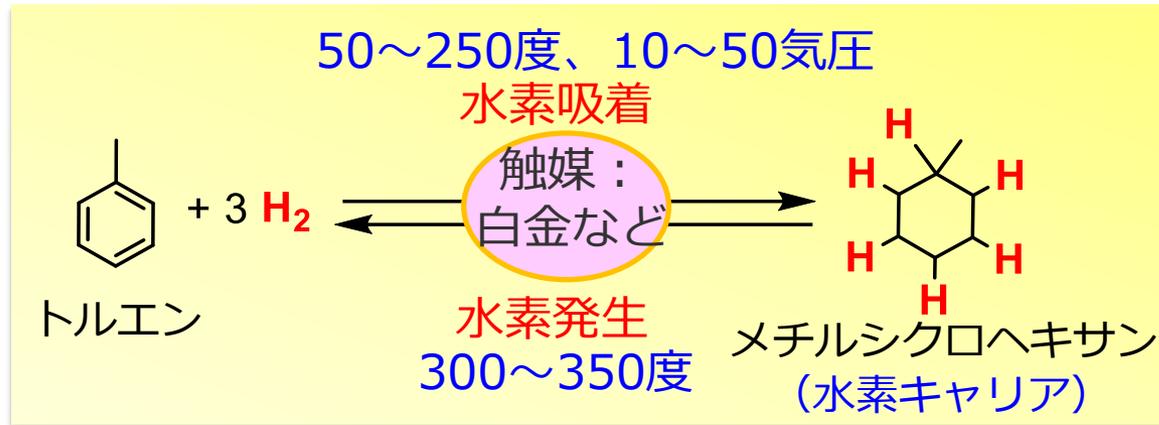
そこで本研究では、東大生研と KISTEC 化学技術部との連携により安全かつ省エネルギーで作動する水素キャリアの開発と、効率的に水素発生・貯蔵を可能にする触媒開発を行います。併せて、これらの水素キャリア・触媒を活用し発生する水素ガスのエネルギーとしての活用を指向した燃料電池の開発を行い、低コスト・省エネかつ安全性の高い水素エネルギー活用技術の開発を達成し、水素社会の構築に資する技術の創出を目指します。



水素社会の構築に資する技術の創出を目指します。

不飽和炭化水素への水素付加

有機ハイドライド法：



特徴：

多量の水素を貯蔵可能 (6.2 wt%)
輸送条件が常温・常圧、大量貯蔵／長距離輸送に適する

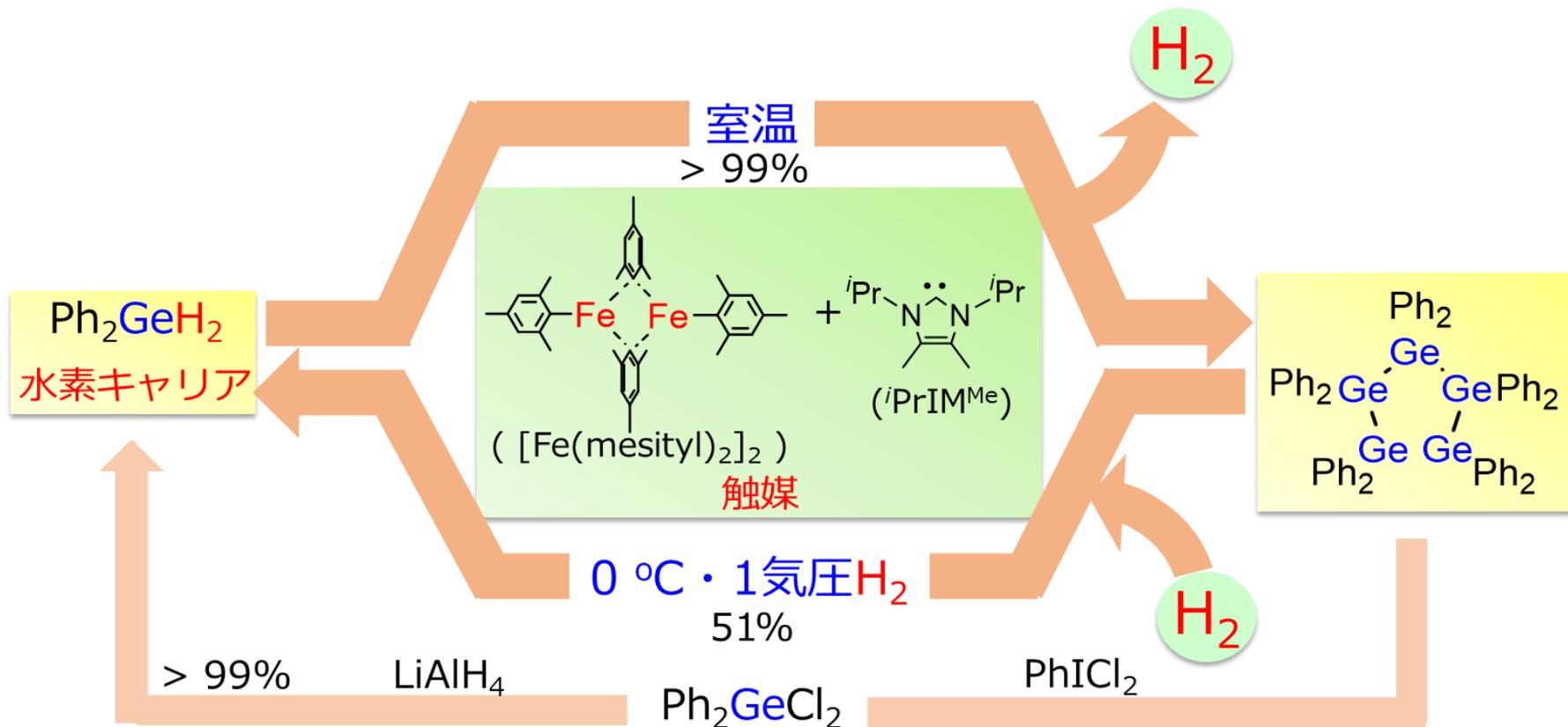
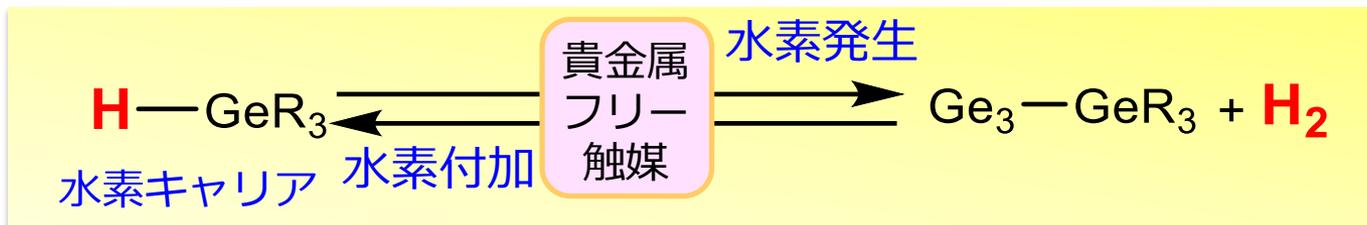
貴金属触媒の利用が必須
水素吸着・発生に高エネルギー条件 (高温・高圧) が必要

我々が設定した解決すべき課題

研究の鍵 貴金属フリー触媒の開発・活用
新しい水素キャリアの開発

1. 貴金属フリー触媒の開発、2. 省エネルギー化 (低温・低圧化)

温和な条件で作動する水素キャリアの開発



ゲルマニウム水素化物からの常温下での定量的な水素発生

0 °C, 1気圧での水素付加が可能

ゲルマニウム水素化物を水素キャリアとして活用 —反応機構— 中間生成物は全て単離・同定

