

高濃度ギ酸から水素を製造する化学触媒法

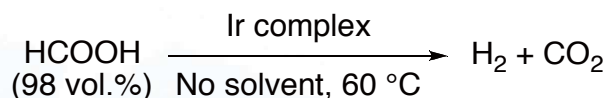
H₂ Generation from Conc. HCOOH Catalyzed by Iridium Complexes

岡山大学 Okayama University

押木俊之 Toshiyuki Oshiki

E-mail: oshiki@cc.okayama-u.ac.jp

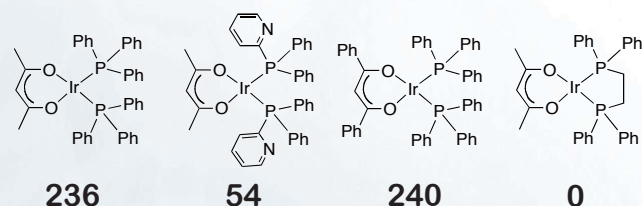
研究概要：98 vol.%ギ酸をアミンなどの添加物なしで分解するイリジウム錯体



水素貯蔵物質のひとつとして、常温で液体のギ酸が注目されている¹。錯体触媒法によるギ酸分解反応は、ルテニウム²、ロジウム^{2a,3}、イリジウム⁴などの貴金属を中心元素とする系に加え、最近になり鉄触媒系⁵も報告されている。我々はルテニウムやイリジウム錯体の触媒機能を探索する過程で⁶、新たに合成したイリジウム錯体が、高活性なギ酸分解触媒として機能することを見いだした。

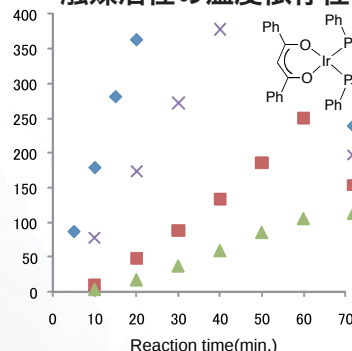
イリジウム錯体：βジケトナート錯体およびそれから生成するヒドリド錯体が活性

S/C = 500 (2mol%), 60°Cにおける TOF 値 (h⁻¹)

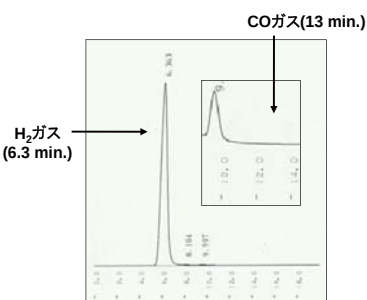


- βジケトン上の置換基の影響は少ない
- 単座の芳香族ホスフィンがよい
- 脂肪族ホスフィンでは活性がやや低下する
- 二座ホスフィンでは全く反応が進行しない

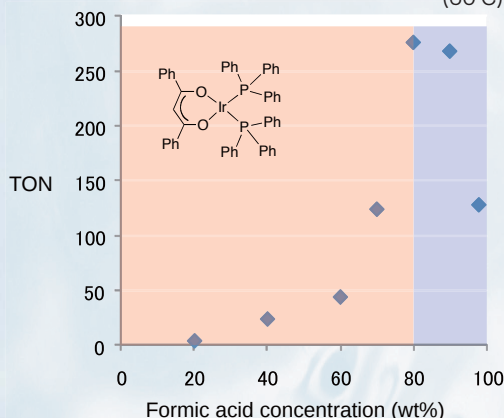
触媒活性の温度依存性



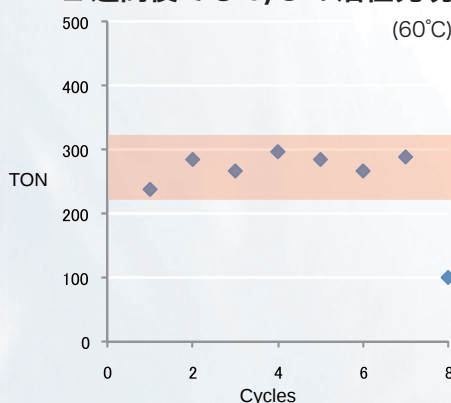
触媒的なギ酸分解の証明



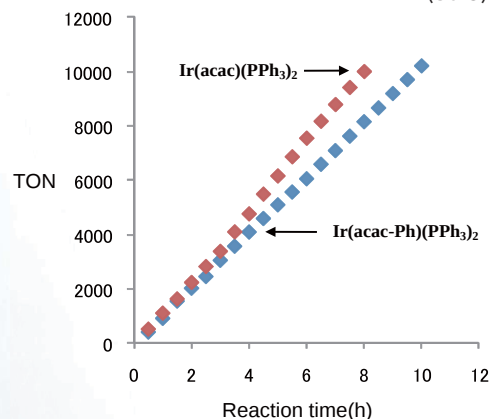
ギ酸濃度の検討：高濃度ギ酸で高活性 (60°C)



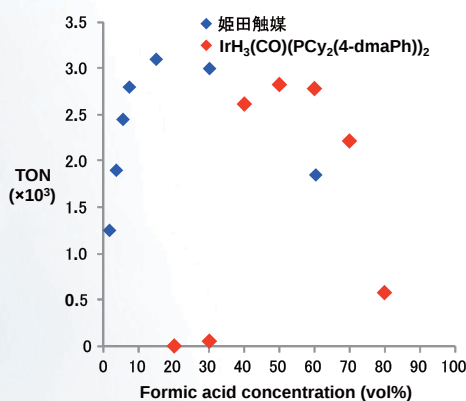
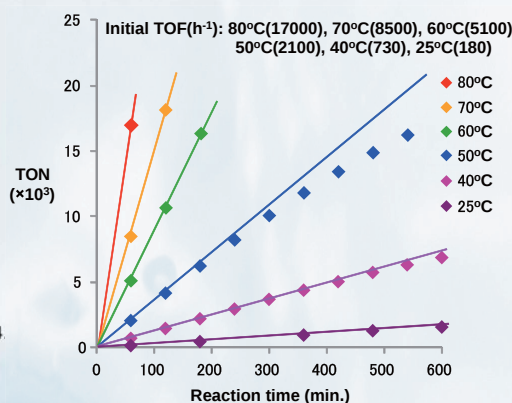
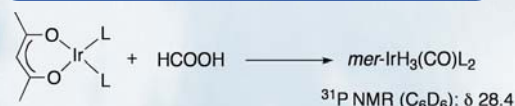
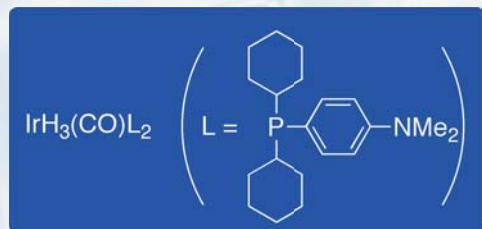
触媒再利用：7回まで活性を維持 2週間後でも1/3の活性発現 (60°C)



ギ酸の追添加：TON 10000以上 (80°C)



高活性なトリヒドリド錯体：対応するβジケトナート錯体とギ酸の反応で生成：TOF 5000以上 (60°C)



参考文献

- (a) M. Czaun, A. Goepfert, R. May, R. Haiges, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *ChemSusChem*, **4**, (2011) (DOI: 10.1002/cssc.201000446); (b) A. Boddien, H. Junge, *Nature Nanotech.*, **6**, 302 (2011); (c) N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem*, **4**, 21 (2011); (d) S. Enthaler, *ChemSusChem*, **1**, 801 (2008)
- (a) Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem*, **4**, 487 (2011); (b) X. Li, X. Ma, F. Shi, Y. Deng, *ChemSusChem*, **3**, 71 (2010); (c) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gärtner, J. R. Noyes, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 2517 (2009); (d) C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3966 (2008); (e) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3962 (2008)
- (a) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1496 (2010); (b) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *ChemSusChem*, **1**, 827 (2008)
- Y. Himeda, *Green Chem.*, **11**, 2018 (2009)
- A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8924 (2010)
- (a) M. Muranaka, I. Hyodo, T. Oshiki, *Catal. Today*, **164**, 552 (2011); (b) T. Oshiki, I. Hyodo, A. Ishizuka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **68**, 41 (2010); (c) T. Oshiki, H. Yamashita, K. Sawada, M. Utsunomiya, K. Takahashi, K. Takai, *Organometallics*, **24**, 6287 (2005)