

## 水素化・脱水素化触媒機能を有するイリジウム錯体触媒の表面固定化

Solid surface immobilization of iridium complex catalysts having catalytic hydrogenation and dehydrogenation functions

鈴木一嵩<sup>1)</sup>, 小林知広<sup>1)</sup>, 岩田佳津<sup>1)</sup>, 遠藤天真<sup>1)</sup>

指導教員 原賢二<sup>2)</sup>, 研究協力者 藤田健一<sup>3)</sup>

1) 東京工科大学 大学院工学研究科 サステイナブル工学専攻 触媒化学(原)研究室

2) 東京工科大学 工学部 応用化学科

3) 京都大学 大学院人間・環境学研究科 人間・環境学専攻

キーワード：イリジウム錯体, 固定化, シリカ, 金, 水素化・脱水素化

### 1. 緒言

水素を運搬する手法に、有機化合物を水素化し常温常圧で液体の有機化合物の状態に運搬・貯蔵し、水素を使用する場所で運搬・貯蔵した有機化合物を脱水素化し水素を発生させる方法（有機ケミカルハイドライド法）がある。本研究では、京都大学の藤田健一先生が開発した図1に示すイリジウム錯体に着目した。このイリジウム錯体は様々な有機化合物の水素化と脱水素化の両過程を穏和な反応条件下で進行させることができる触媒である。しかし、このイリジウム錯体は均一系触媒であるため、触媒の分離回収が困難である。そこで本研究では、固体担体表面に結合することができる官能基を有するリンカーを介してイリジウム錯体を担体表面に固定化する手法を開発する。

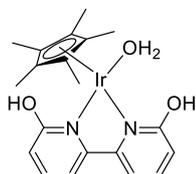


図1 水素化・脱水素化触媒機能を有するイリジウム錯体<sup>[1]</sup>

### 2. 触媒担体と合成経路

単座配位子を有する錯体に比べて二座配位子を有する錯体の方が触媒活性が高いものの、単座配

位子の表面固定化手法は二座配位子にも適用可能であると考えられるため、入手が容易な単座配位子の固定化手法を確立したのちに、二座配位子の固定化を行うこととした。触媒を固定化するための担体としてシリカと金の表面を選択した。

シリカ表面上への固定化の合成経路を図2に示す。2-メトキシ-4-ピコリンを出発原料にして末端アルケン部位を有するリンカーを導入し、メトキシ基をヒドロキシ基に変換し、末端アルケン部位をヒドロシリル化することによりトリエトキシシラン基を導入する。その後、シリカ表面への固定化を行い、最後にイリジウム錯体を導入する。

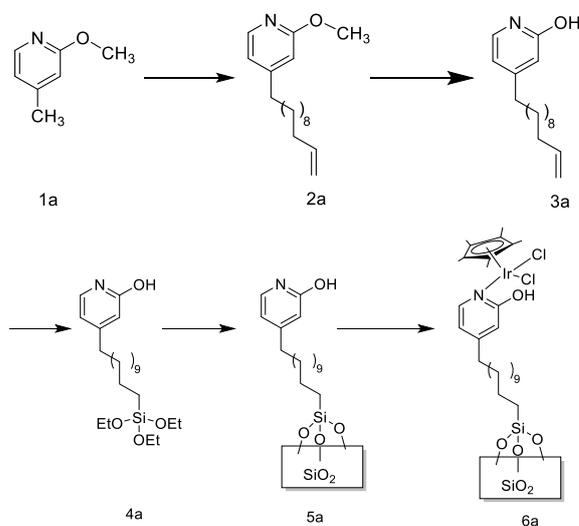


図2 Ir 錯体のシリカ表面固定化のための経路

金表面上への固定化経路を図 3 に示す。1, 12-ジブロモドデカンを出発原料にして、片方の末端のブロモ基をチオトリチル基に変換した後に、2-メトキシ-4-ピコリンにリンカーとして導入する。その後、メトキシ基をヒドロシル基に、チオトリチル基をジスルフィド基にそれぞれ変換し、金表面上に固定化する。最後に固定化した配位子を介してイリジウム錯体を導入する。

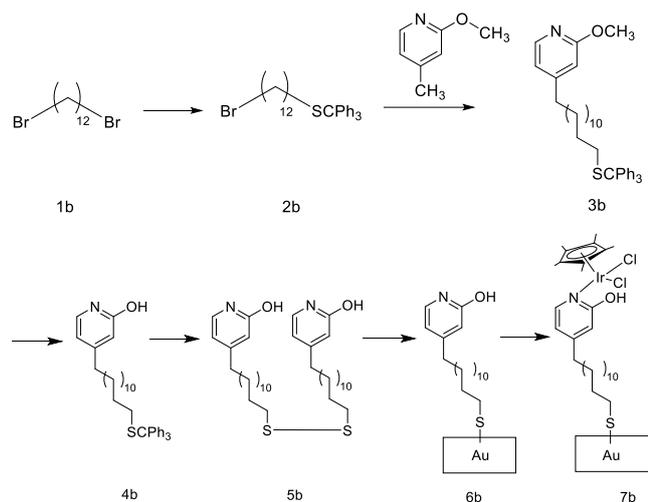


図 3 Ir 錯体の金表面固定化のための経路

合成した各有機化合物の構造決定は<sup>1</sup>HNMR を用いて行った。有機分子をシリカ表面に固定化した試料の構造解析のために、FTIR 測定と TG-DTA 分析を実施した。金表面上に固定化された分子の構造は XPS を用いて解析した。

### 3. 結果

図 2 に示すシリカ表面上への固定化に用いる分子合成において、化合物 2a, 3a, 4a をそれぞれ収率 80%, 75%, 64% で得た。得られた化合物 4a をシリカ表面に固定化したところ、シリカ表面上での固定化量は  $1.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  であった。この値は、アミノプロピルトリエトキシシランのシリカ表面上への固定化量の文献値<sup>[2]</sup>である  $6.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  よりも著しく低い値であり、固定化条件の検討が必要であると考えている。

図 3 に示す金表面上への固定化に用いる分子合成において、化合物 2b, 3b, 4b の合成を行い、それぞれ収率 51%, 91%, 70% で得た。次に、金を真空蒸

着したガラス板を化合物 4b の 1 mM クロロホルム溶液中に 20 時間浸漬した。XPS 測定より、金表面上への化合物 4b の固定化量は  $1.5 \text{分子}/\text{nm}^2$  であった。図 4 に示す分子の金表面上への固定化量は  $4.9 \text{分子}/\text{nm}^2$  報告されている<sup>[3]</sup>ので、上記の固定化量は低い値と判断される。そのため、固定化量の増加を期待して、5 mM の溶液を用いて固定化を行ったところ、6b の構造とピリジンの窒素が金に配位した構造が混在した構造の形成が示唆された。

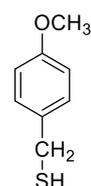


図 4 金表面上への固定化量の参照に用いた分子<sup>[3]</sup>

### 4. 今後の予定

シリカの前処理・固定化の反応条件を検討して化合物 4a のシリカ表面への固定化を行う。また、金表面固定化の固定化条件（濃度、温度、溶媒等）を検討する。

### 5. 参考論文

- [1] Fujita, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2019, 92, 344.
- [2] Sharma, R.; Sharma, C. *J. Mol. Catal.* 2010, 332, 53.
- [3] Yui, T. *et al. Langmuir*, 1997, 13, 4019.