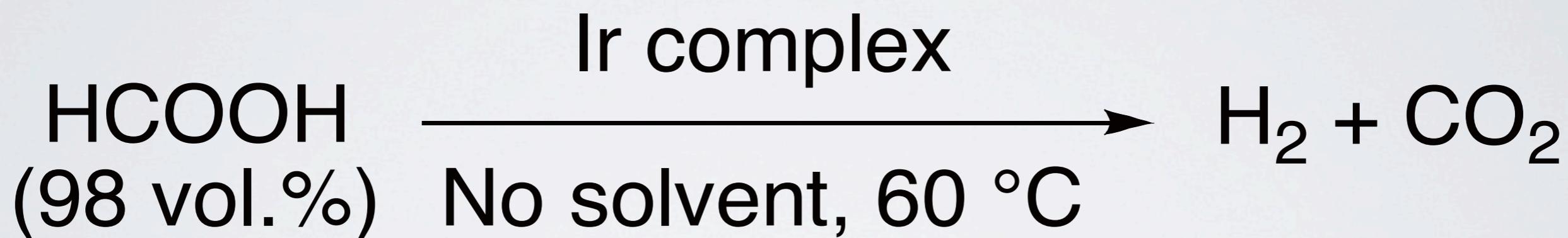


高濃度ギ酸から水素を製造する化学触媒法

H₂ Generation from Conc. HCOOH Catalyzed by Iridium Complexes



岡山大学 大学院自然科学研究科

押木俊之

Okayama University

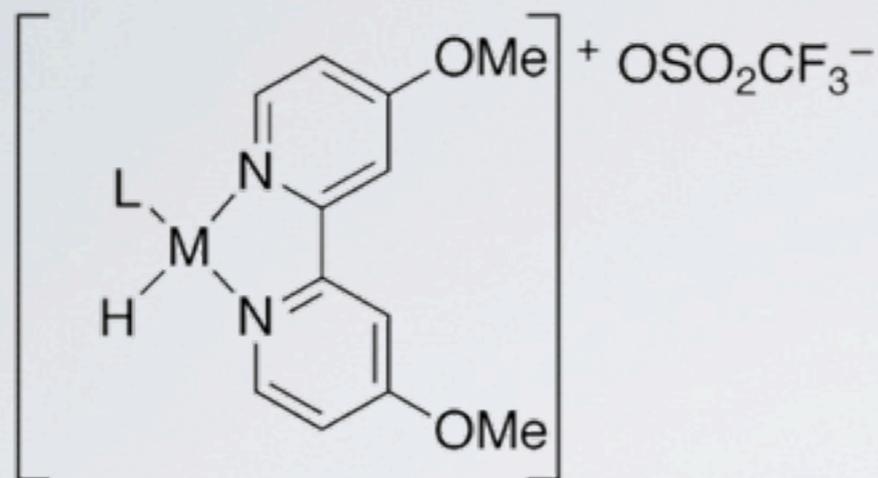
Toshiyuki Oshiki

錯体触媒を用いる高濃度ギ酸からの水素製造

- 錯体触媒によるギ酸分解反応の研究例
- ギ酸を分解するイリジウム錯体の構造
- 触媒的ギ酸分解反応の証明
- 水素製造反応の温度依存性
- 高濃度ギ酸における触媒の適性
- トリヒドリド錯体による水素製造

錯体触媒を用いるギ酸分解反応

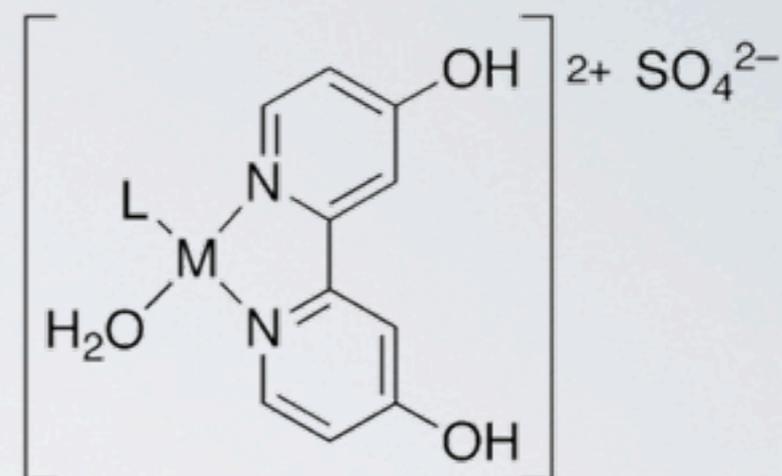
Fukuzumi (2003, 2008, 2010)



M = Ru, Ir
L = C₆Me₆, Cp*

H₂O

Himeda (2009, 2011)



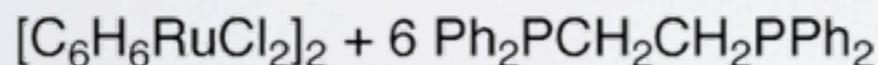
M = Ru, Rh, Ir
L = C₆Me₆, Cp*

H₂O

HCOO⁻ Na⁺

TOF = 2800 (h⁻¹), 60 °C

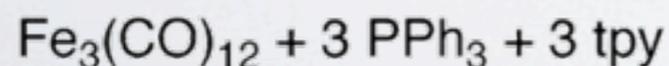
Beller (2009, 2010)



No solvent

HCOO⁻ NR₃⁺

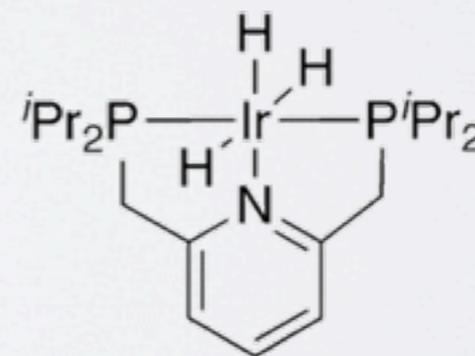
TOF = 1500 (h⁻¹), 40 °C



DMF

HCOO⁻ NEt₃⁺

Nozaki (2011)



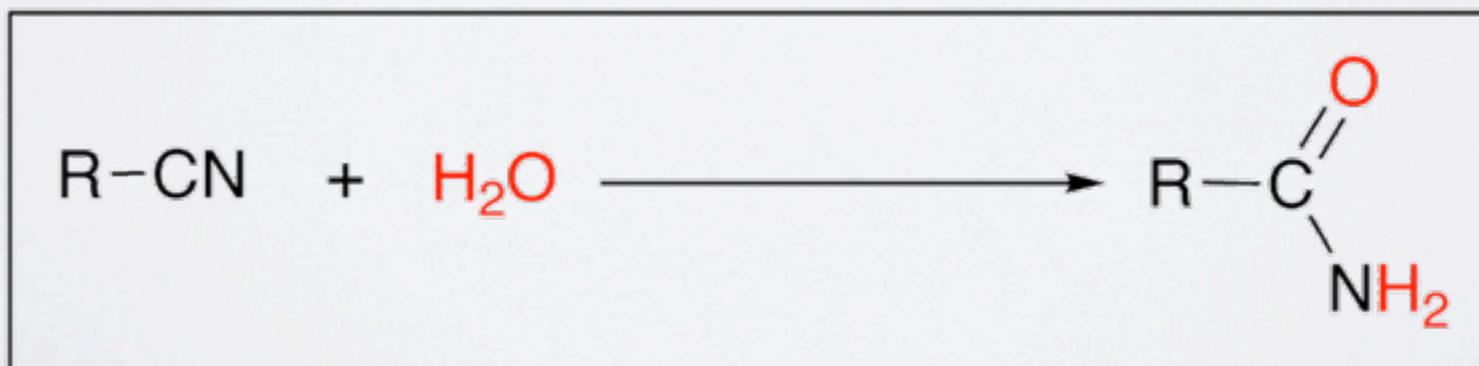
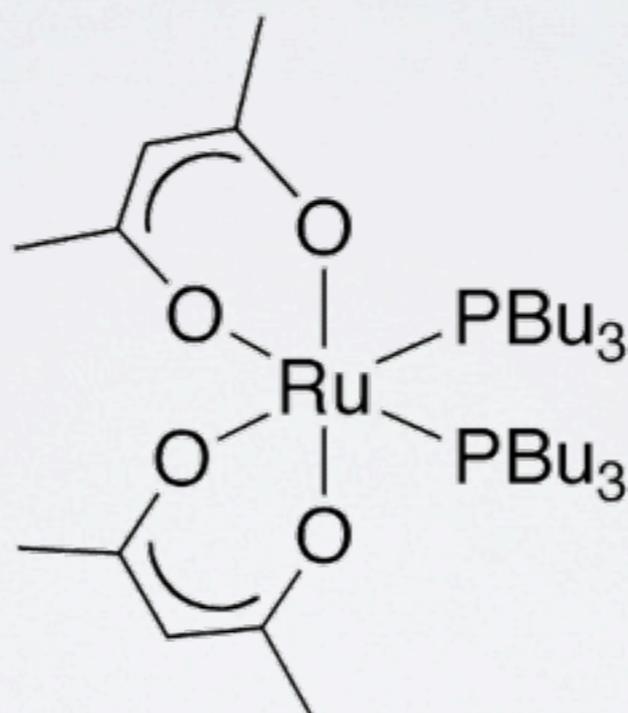
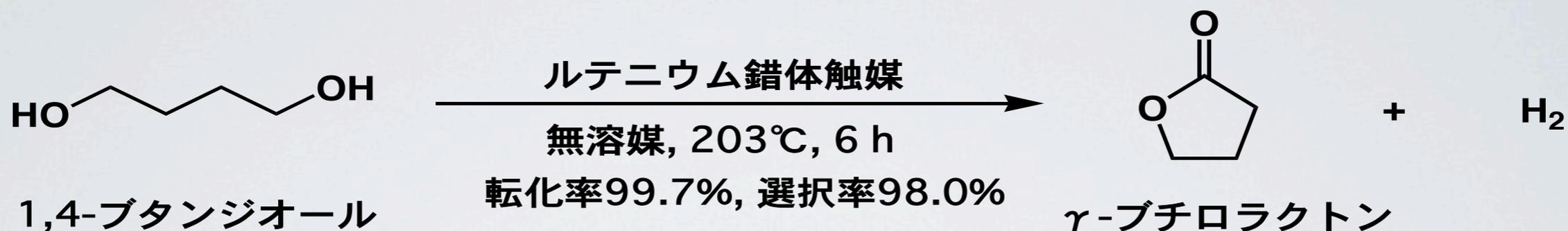
H₂O-THF

HCOO⁻ NEt₃⁺

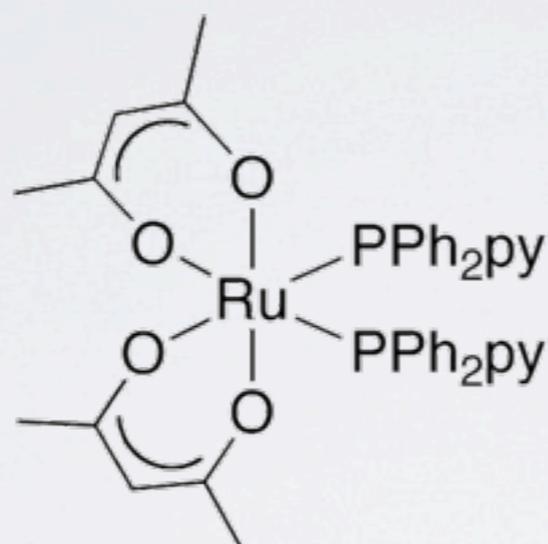
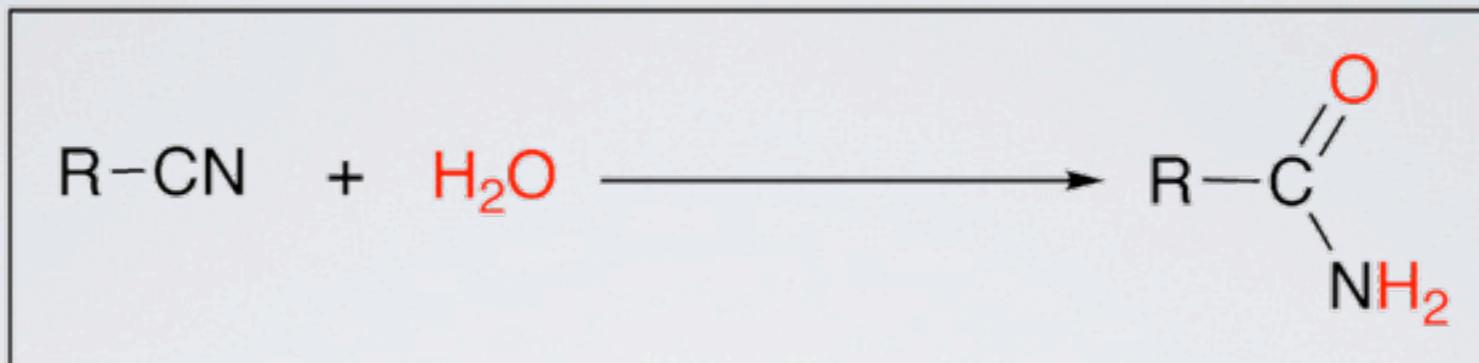
TOF = 120,000 (h⁻¹)

触媒からみた脱水素反応と水和反応の類似性

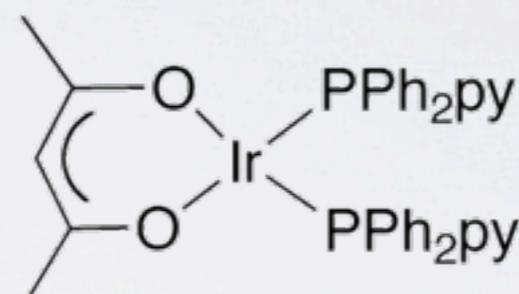
1,4-ブタンジオールの脱水素による γ -ブチロラクトン新製造プロセス



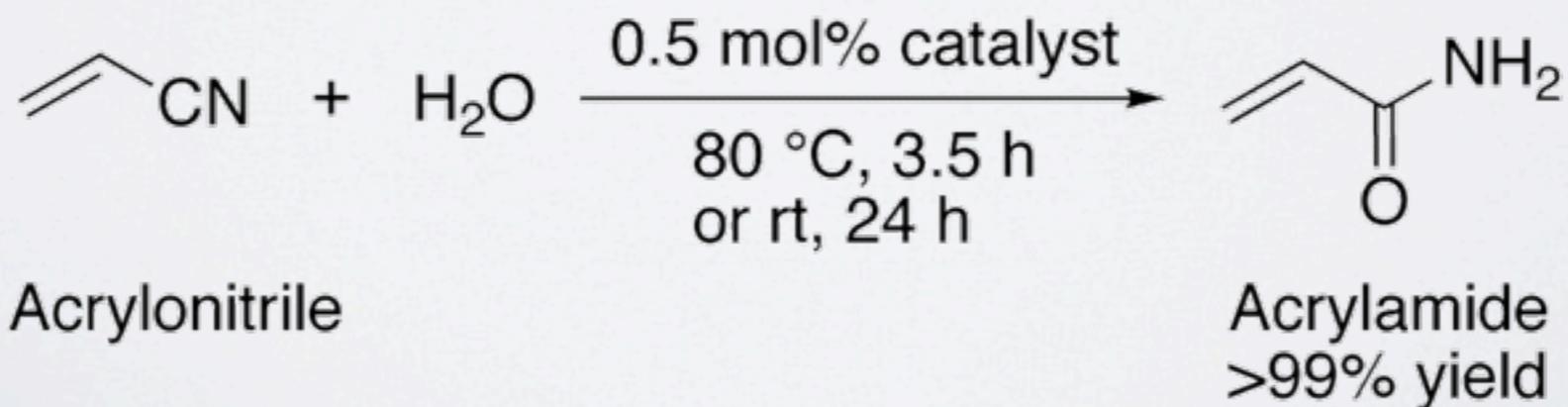
ルテニウムやイリジウム錯体の触媒機能



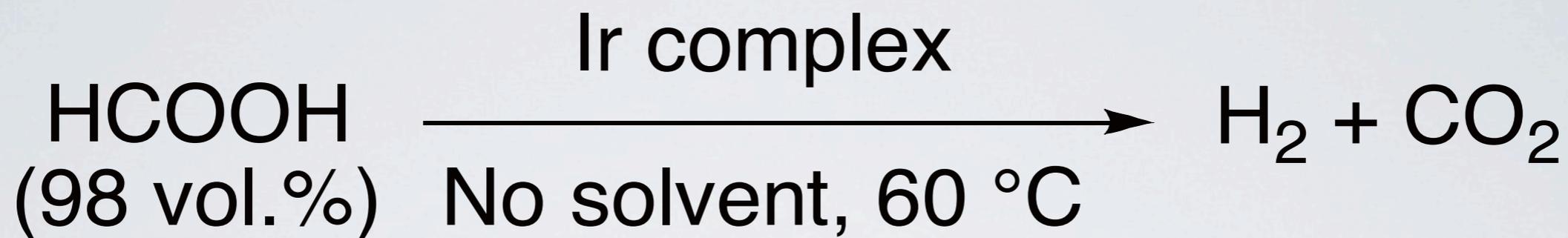
180 °C
TOF = > 20000 (h⁻¹)



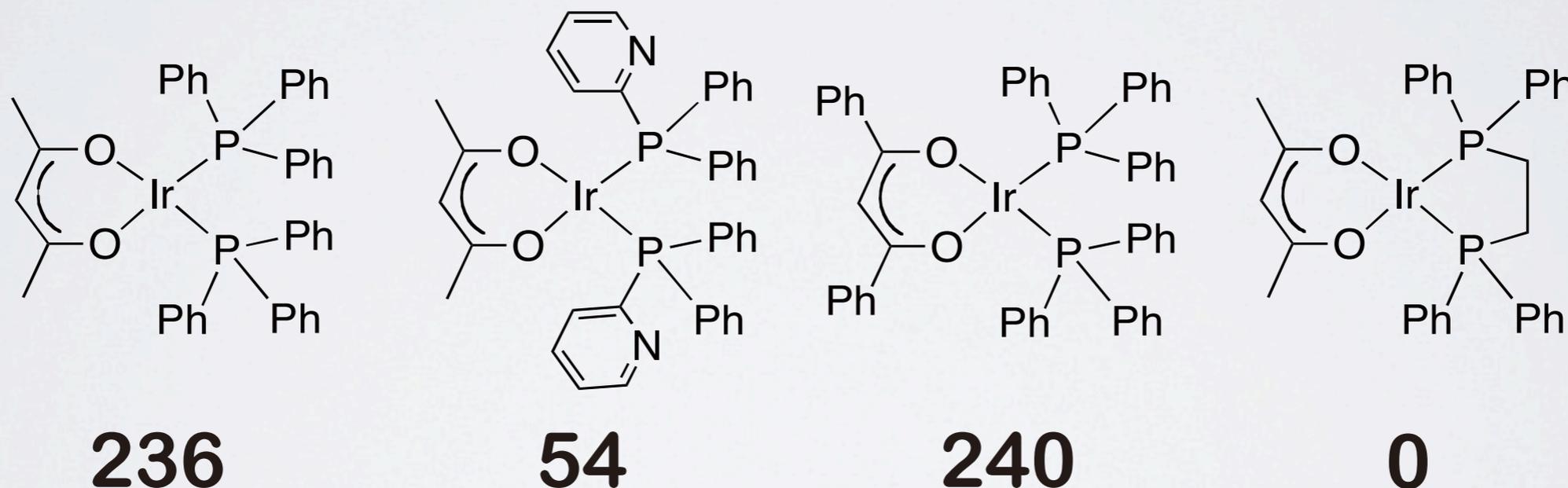
< 100 °C
No solvent



ギ酸を分解するイリジウム錯体の構造

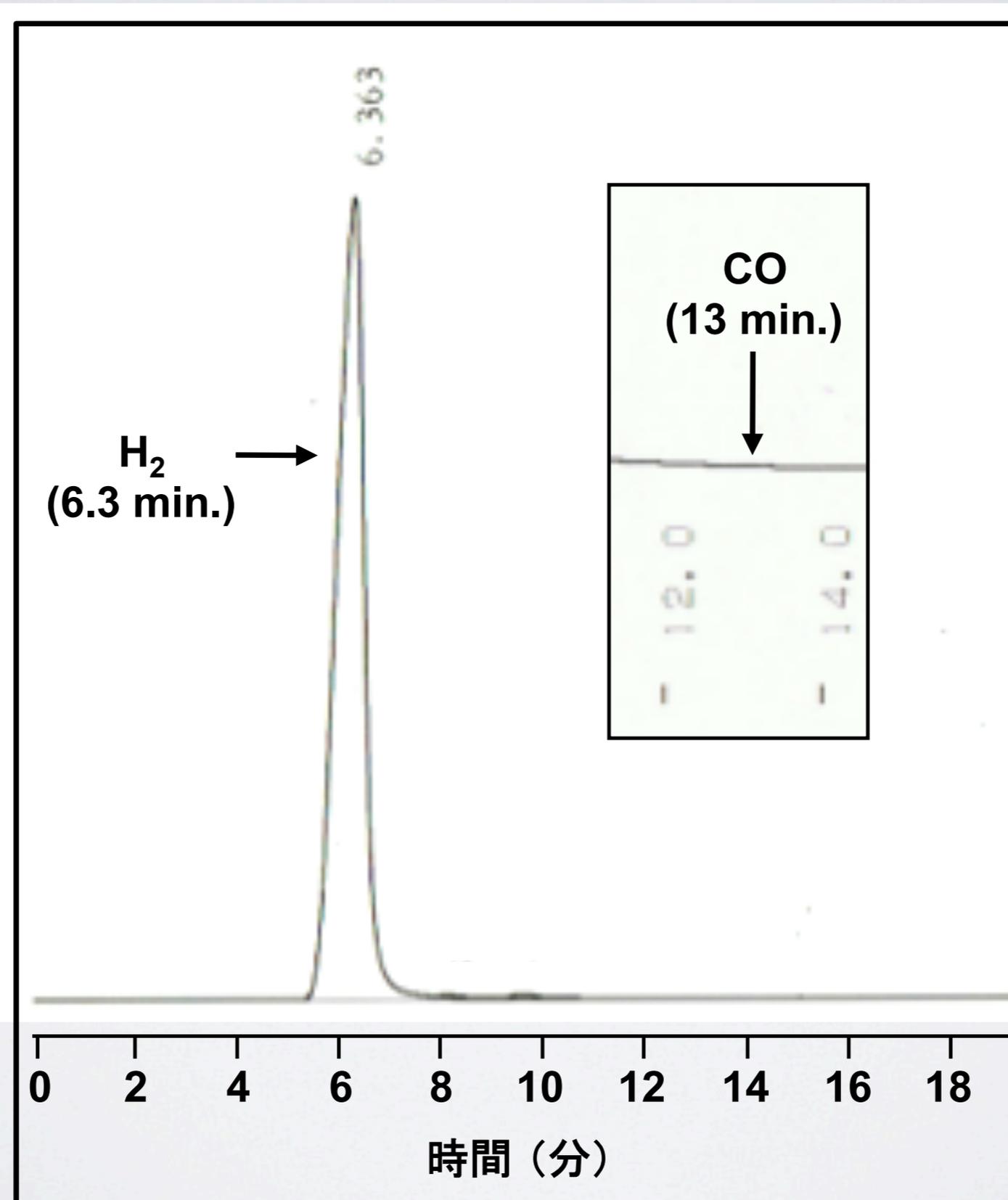


S/C = 500 (2mol%), 60°Cにおける TOF 値 (h^{-1})

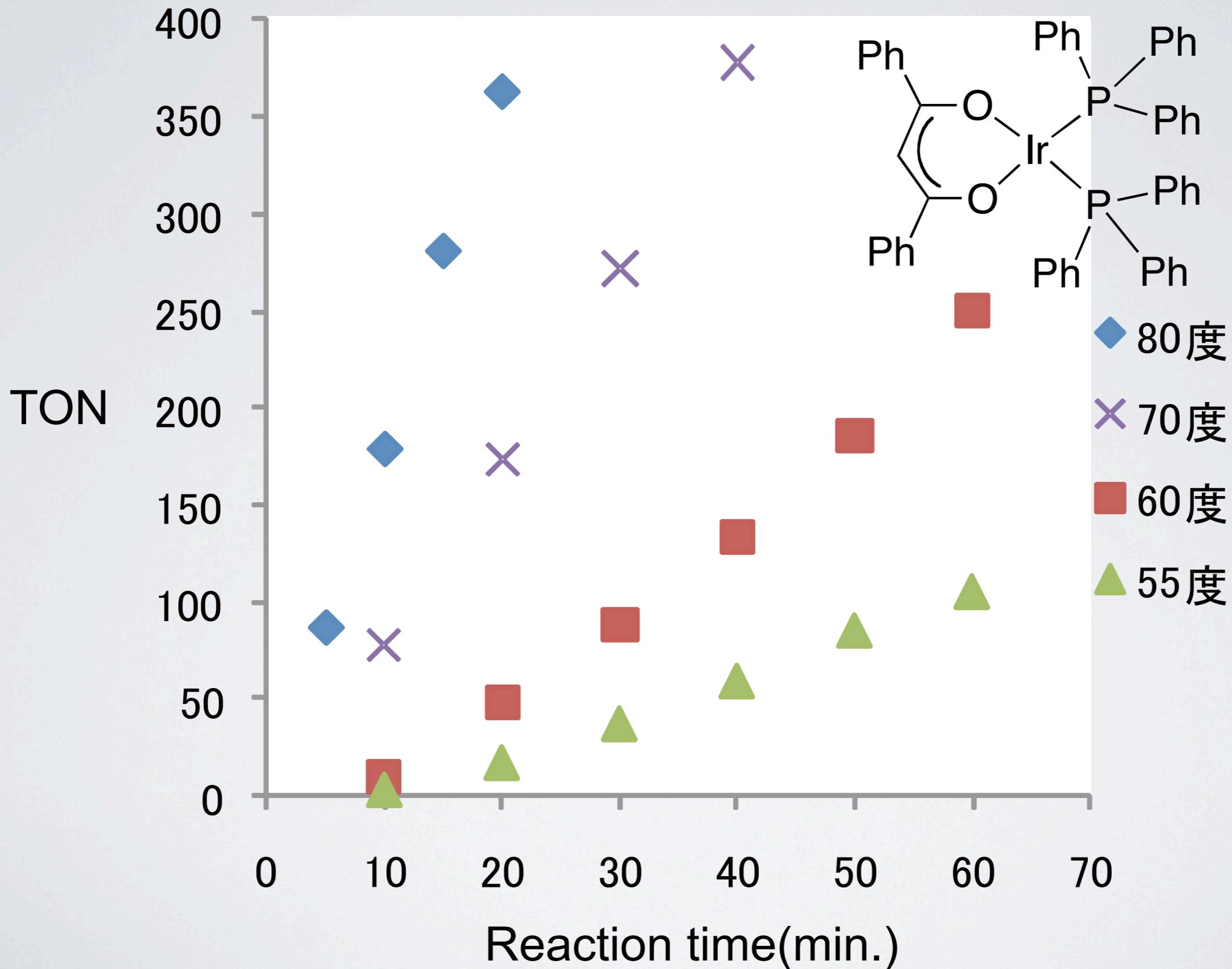


- β ジケトン上の置換基の影響は少ない
- 単座の芳香族ホスフィンがよい
- 脂肪族ホスフィンでは活性がやや低下する
- 二座ホスフィンでは全く反応が進行しない

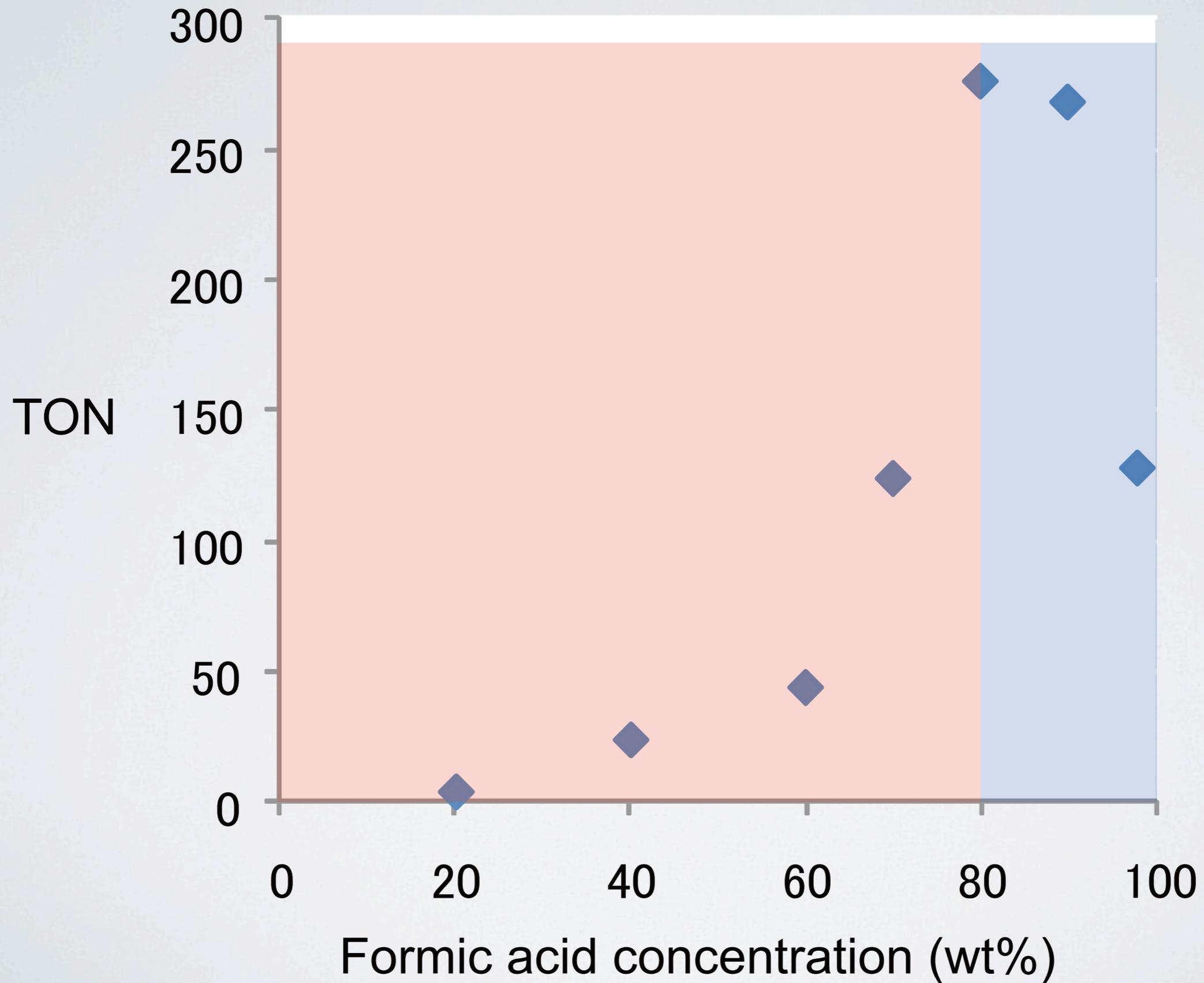
触媒的ギ酸分解反応の証明



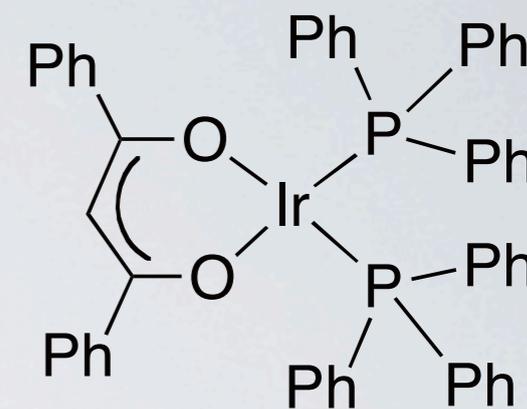
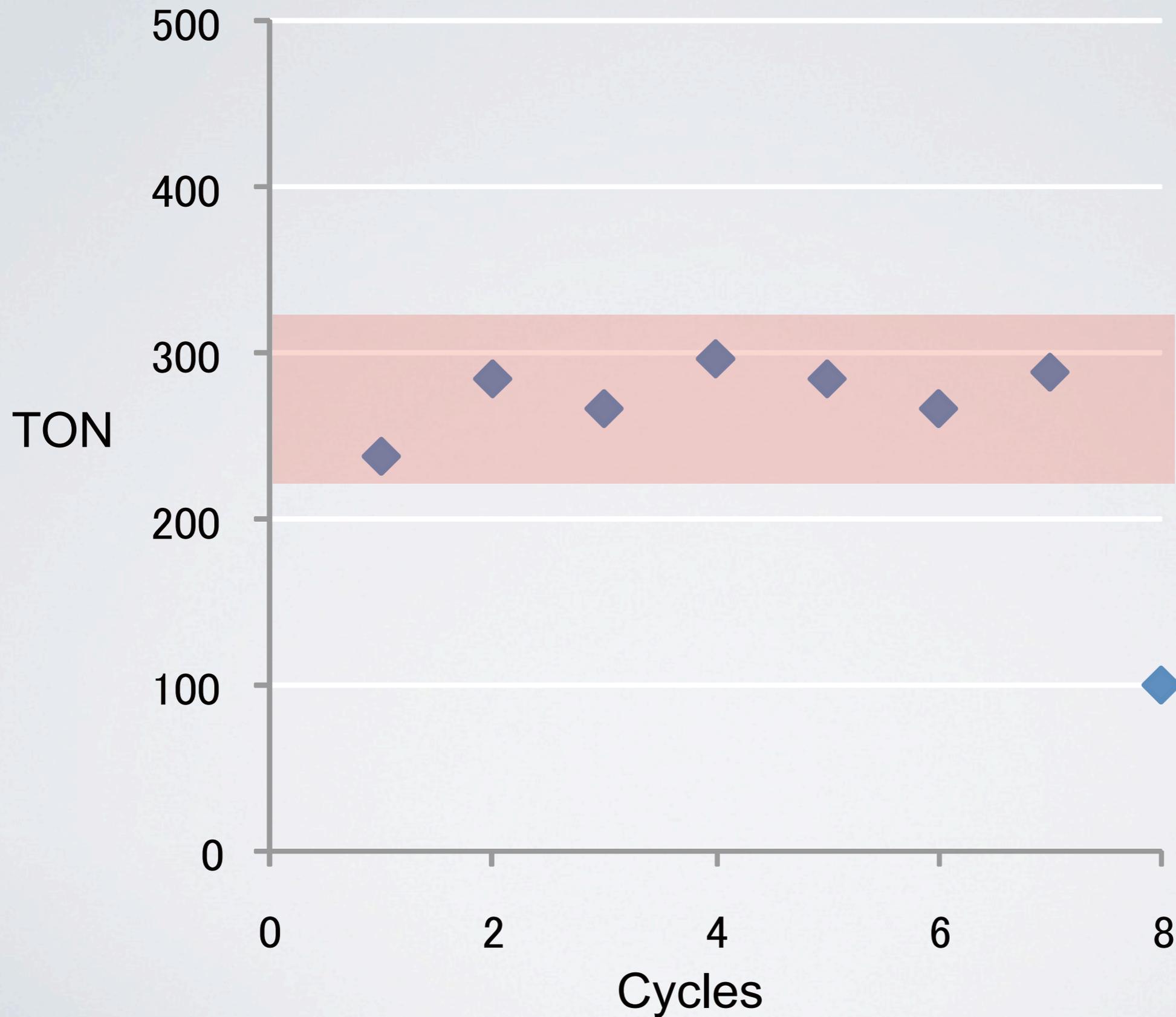
水素製造反応の温度依存性



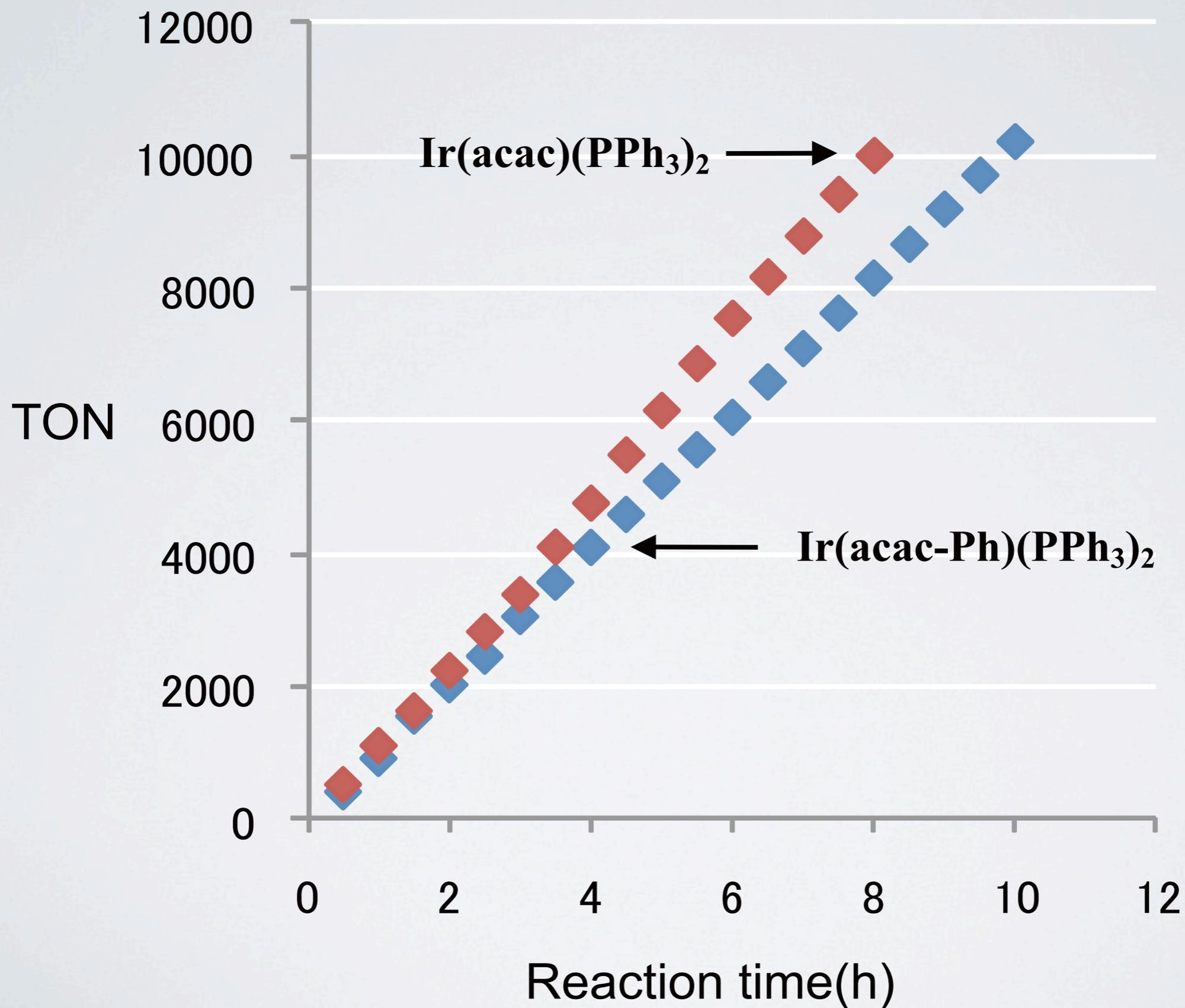
高濃度ギ酸における触媒の適性(60°C)



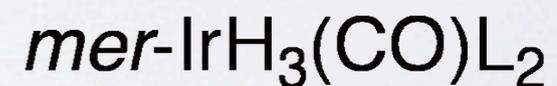
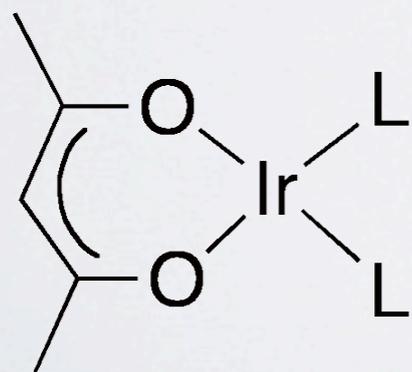
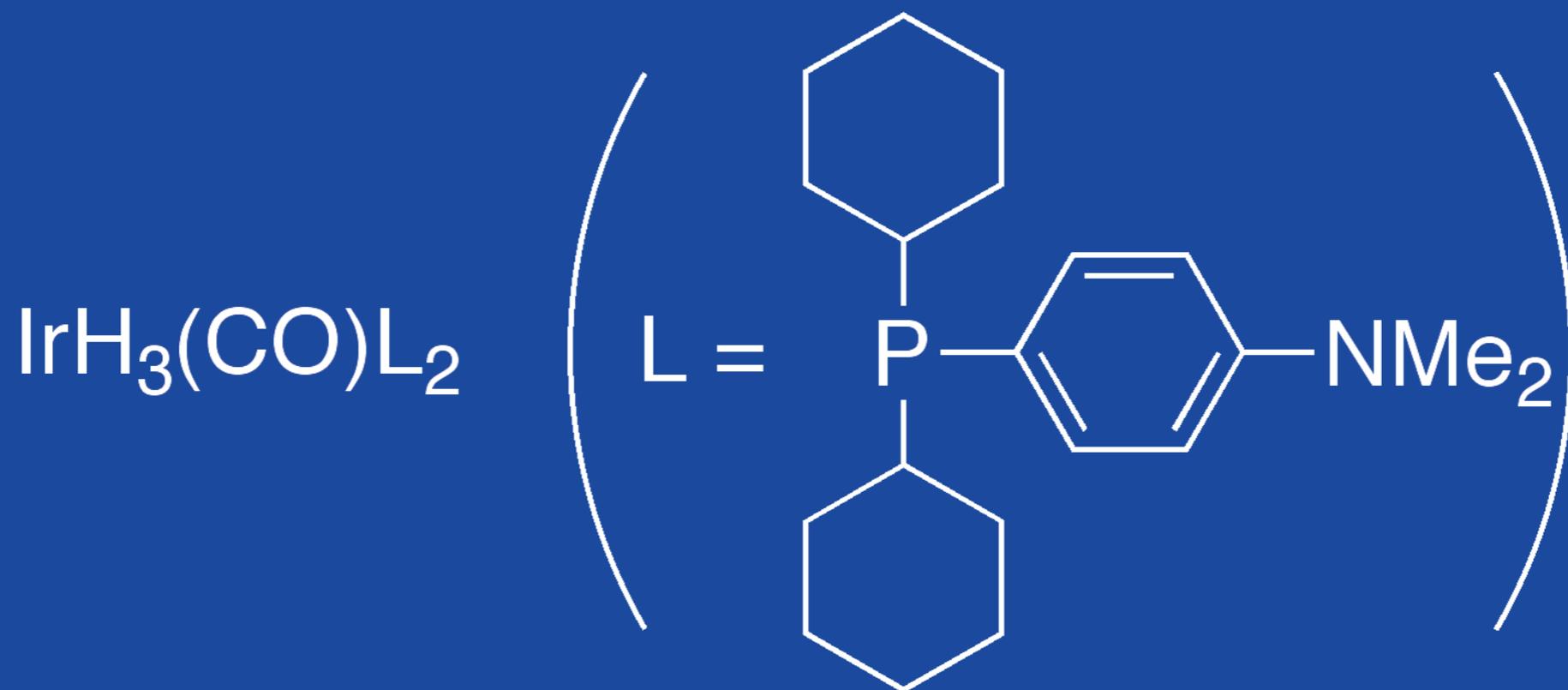
錯体触媒の安定性 (60°C)



ギ酸の追添加実験 (60°C)

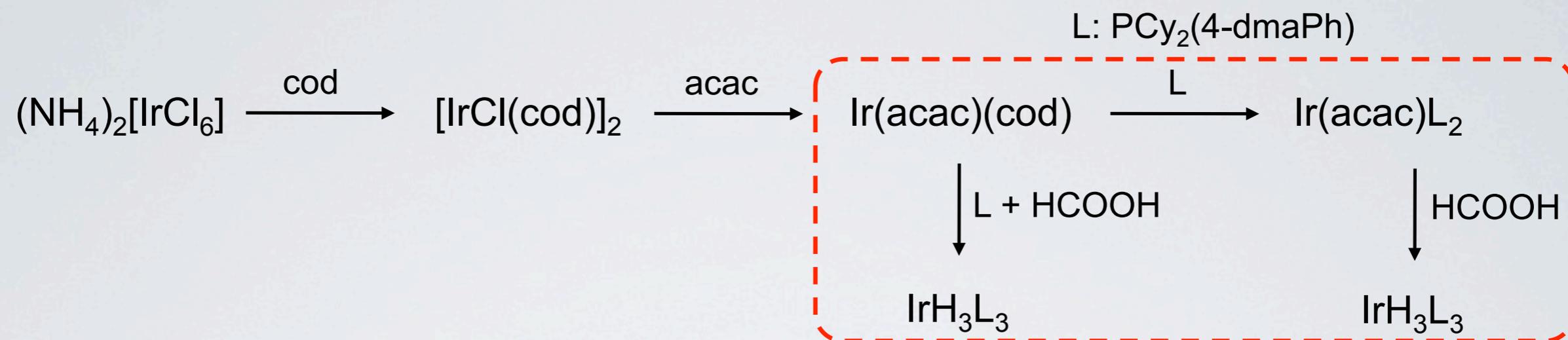


トリヒドリド錯体による水素製造

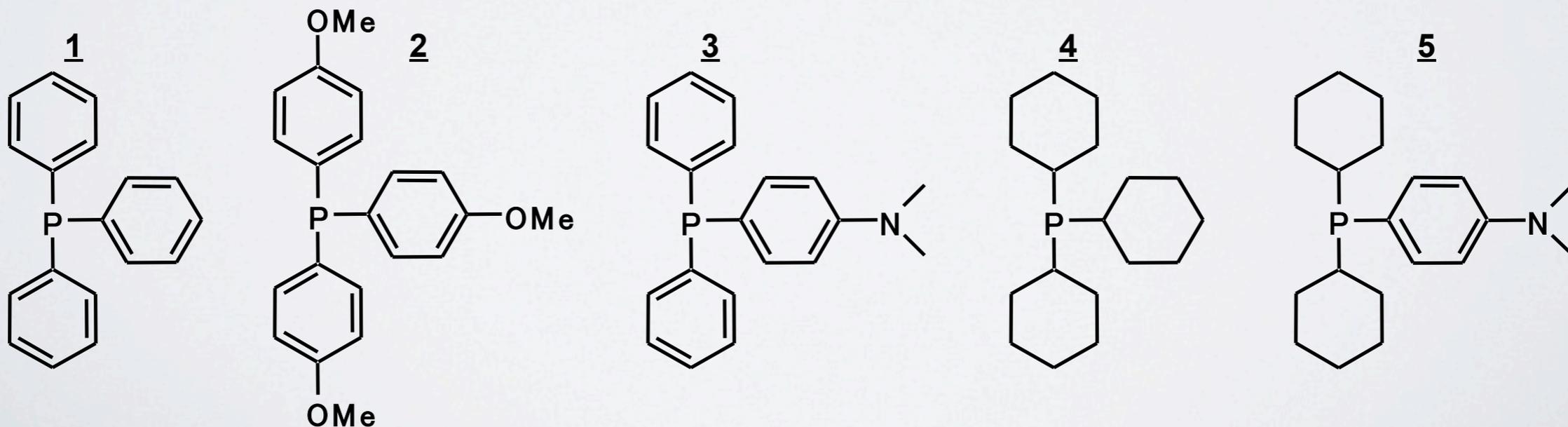


^{31}P NMR (C_6D_6): δ 28.4.

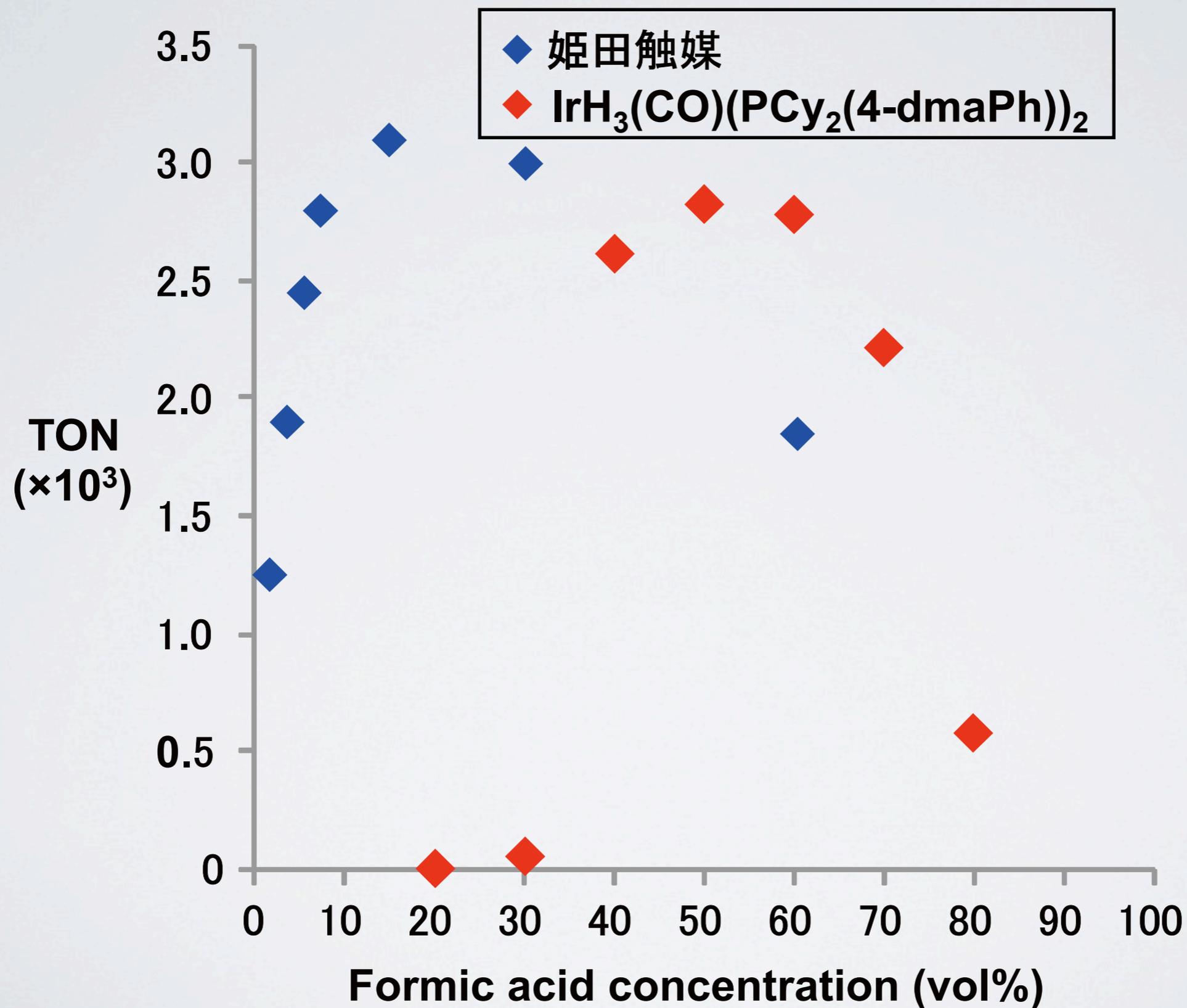
トリヒドリド錯体の活性比較



Entry	Catalyst	HCOOH (98 % aq.)			T (°C)	t (h)	TOF (h ⁻¹)	
		fac	mer	μmol				
1	IrH ₃ (PPh ₃) ₃	53	47	1.2	0.095	60	1	560
2	IrH ₃ (P(4-MeOPh) ₃) ₃	42	58	1.2	0.095	60	1	150
3	IrH ₃ (PPh ₂ (4-dmaPh)) ₃	55	45	1.2	0.095	60	1	1330
4	IrH ₃ (PCy ₃) ₃	0	100	1.2	0.095	60	1	1410
5	IrH ₃ (PCy ₂ (4-dmaPh)) ₃	0	100	1.2	0.095	60	1	5390



高濃度ギ酸における触媒の適性



錯体触媒を用いる高濃度ギ酸からの水素製造

- 高活性イリジウム錯体
- 高濃度ギ酸から水素を製造
- 有機溶剤が不要
- 一酸化炭素の副生がない
- ギ酸の沸点以下で水素製造