

## 水素の電子を常温で抽出・貯蔵して、必要な時に有機合成に利用 金属廃棄物フリーのクリーンな反応を実現する新しいエネルギーキャリアを開発

### ポイント

- ① 常温で水素から電子を抽出・貯蔵し、必要な時にいつでも、有機合成や医薬品合成に重要なシクロプロパン化反応に利用できる水素エネルギーキャリアを開発した。
- ② 開発した水素エネルギーキャリアは、固体状態で、水素の電子を3ヶ月以上保存できる。
- ③ 水素を電子源として使用することで、金属廃棄物を出さない環境にやさしい有機合成反応を実現した。

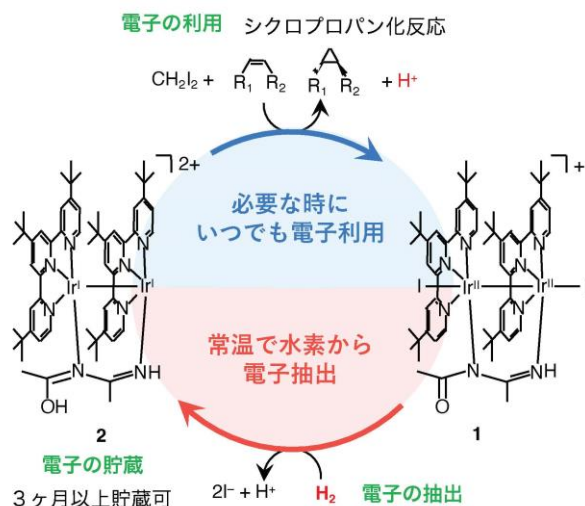
### 概要

水素は利用するときに温室効果ガスを排出しないため、カーボンニュートラル実現のカギとなるクリーンエネルギーとして注目が集まっています。しかし、気体のままでは貯蔵・運搬の効率が低いため、多くのエネルギーを必要とせず貯蔵・運搬し、そのまま利用できる水素エネルギーキャリアの革新が求められています。

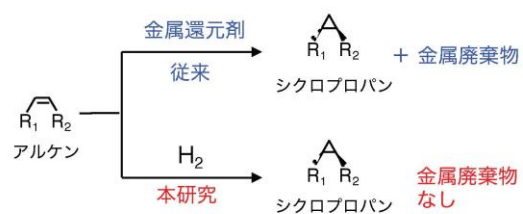
九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I<sup>2</sup>CNER) / 大学院工学研究院の小江 誠司 (おごう せいじ) 主幹教授らの研究グループは、近畿大学との共同研究により、常温で水素から電子を抽出・貯蔵し、必要な時はいつでもシクロプロパン化反応に利用できる水素エネルギーキャリアとして遷移金属触媒 (イリジウム化合物) を開発しました。開発した水素エネルギーキャリアは、水素から「水素ラジカル (H $\cdot$ )」もしくは「ヒドリド (H $^-$ )」ではなく「電子」を抽出・貯蔵でき、固体状態で、水素の電子を3ヶ月以上保存できます。水素を電子源として使用することで、金属廃棄物を出さずに、有機合成や医薬品合成に重要なシクロプロパン化反応を実現したことは、社会的・学術的に大きな意義があります。

本研究成果は、アメリカ化学会の雑誌「*JACS Au*」オンライン版で2024年3月26日(火)(日本時間)に公開されました。

#### (a) 新発想水素エネルギーキャリアの反応図



#### (b) 金属廃棄物フリーの反応



#### (c) アルケンと水素の反応で水素化以外の反応

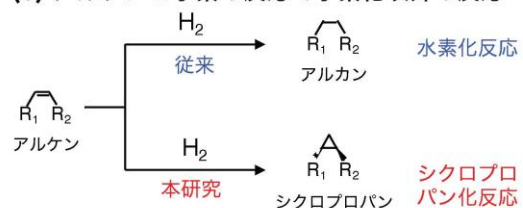


図 (a) 本研究の新発想水素エネルギーキャリアの反応図. (b)(c) 従来法との違い.



小江主幹教授からひとこと：

水素から電子を取り出すエネルギーキャリアを開発し、水素を電子として利用する有用な有機合成反応を開発しました。従来法とは発想が全く異なる発想によるものなので、論文は「アルケンと水素との反応で、水素化以外の反応が起こることを想像したことがあるだろうか」の文章で書き始めました。本成果は、カーボンニュートラル社会の実現に貢献するものと考えています。

### 【研究の背景と経緯】

カーボンニュートラルの実現には、気体のままでは貯蔵・運搬の効率が低い水素を、多くのエネルギーを必要とせずに貯蔵・運搬し、そのまま利用できる技術革新が求められています。水素エネルギーキャリアとしては、アンモニア、ギ酸、金属水素化物、液体有機水素化物、錯体水素化物などの研究が行われていますが、最終的なエネルギーキャリアの確立には至っていません。水素エネルギーキャリアの次の課題は、多くのエネルギーを必要としない水素エネルギーキャリアの合成と、水素エネルギーキャリアの直接利用です。

また、有機合成や医薬品の重要な構造単位であるシクロプロパン類（シクロプロピル基）の合成においては、金属廃棄物を出さないクリーンなシクロプロパン化反応が求められています。

### 【研究の内容と成果】

遷移金属触媒と水素が共存した場合、オレフィンの水素化が起こるのが常識ですが、本研究グループでは、常温で水素を合成・分解する天然のヒドロゲナーゼ酵素を範にして、常温で水素から合成して、そのまま利用できる水素エネルギーキャリアを探求しており、すでにニッケルを用いた新しい水素エネルギーキャリアを報告しました。

こうした発想は、水素を「H」ではなく「電子」として捉えることを目指したもので、水素から「H $\cdot$ 」もしくは「H $^-$ 」ではなく「電子」を抽出・貯蔵するという点が、全く新しい水素エネルギーキャリア開発におけるブレイクスルーポイントになったといえます。

水素の電子の利用法として、有機合成や医薬品合成に重要なシクロプロパン化反応への展開を開始しましたが、当初は触媒的なシクロプロパン化がなかなか進行せず苦労しました。その中で、数ある金属イオンや有機配位子を検討し、新しい水素エネルギーキャリアとして、イリジウム化合物（図左、化合物**2**）を開発することに成功しました。このイリジウム化合物は、オンデマンドな実験室スケールにおいて常温で合成でき、固体状態で電子を3ヶ月以上常温で貯蔵し、必要な時にその電子をシクロプロパン化に利用することも可能です。従来のシクロプロパン化反応では、金属還元剤由来の金属廃棄物を排出しますが、本研究のシクロプロパン化反応は、水素を還元剤として用いるため、金属廃棄物は排出しない点も大きな利点といえます。

### 【今後の展開】

本研究では、水素を「H $\cdot$ もしくはH $^-$ 」ではなく「電子」として貯蔵・運搬するという新発想により、水素エネルギーキャリアの開発に成功しました。固体として3ヶ月以上常温で貯蔵でき、必要な時には電子をシクロプロパン化反応に利用できることから、カーボンニュートラル社会の実現に貢献するものと考えています。現在は、水素エネルギーキャリアとして、高価な白金族元素の一つであるイリジウムを使用していますが、より安価で豊富に存在する鉄を活用した新たなエネルギーキャリアの開発に取り組んでいきます。

また、貴金属元素を利用した基礎研究はほぼ終了しているため、今後は実用化に向けて、鉄族元素での水素エネルギーキャリアの開発を行い、産学連携を進めていきたいと考えています。

## 【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「電子貯蔵触媒技術による新プロセスの構築」（課題番号：JPMJCR18R2）の研究の一環として、九州大学の小江 誠司主幹教授の研究グループが、カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（I<sup>2</sup>CNER）、大学院工学研究院、小分子エネルギーセンターで行ったものです。

## 【論文情報】

掲載誌：JACS Au

タイトル：Cyclopropanation using Electrons Derived from Hydrogen—Reaction of Alkenes and Hydrogen without Hydrogenation

著者名： Seiji Ogo,\* Takeshi Yatabe, Keishi Miyazawa, Yunosuke Hashimoto, Chiaki Takahashi, Hidetaka Nakai, Yoshihito Shiota

DOI：10.1021/jacsau.4c00098

## 【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院工学研究院 主幹教授 小江 誠司（おごう せいじ）

Mail：ogo.seiji.872[at]m.kyushu-u.ac.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔（あんどう ゆうすけ）

TEL：03-3512-3531 FAX：03-3222-2066

Mail：crest[at]jst.go.jp

<報道に関すること>

九州大学広報課

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho[at]jimukyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構広報課

TEL：03-5214-8404 FAX：03-5214-8432

Mail：jstkoho[at]jst.go.jp