

酸素とギ酸から過酸化水素を製造するヘテロ二核 Ir-Ni 錯体触媒の開発

(産総研触セ) ○洪 達超・下山 祥弘・今 喜裕

Homogeneous Ir-Ni catalyst for hydrogen peroxide production from oxygen and formic acid (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Dachao Hong, Yoshihiro Shimoyama, Yoshihiro Kon

A hetero-dinuclear Ir-Ni complex with two adjacent sites successfully catalyzed oxygen reduction to produce H_2O_2 in the presence of formic acid at ambient temperature. The synergistic catalysis of the Ir-Ni complex was demonstrated by comparing the component mononuclear Ir and Ni complexes. A reaction intermediate of Ir-hydrido was detected by UV-vis, ESI-TOF-MS, and ^1H NMR spectroscopies. In the H_2O_2 production, the Ir moiety serves as an active species of Ir-hydrido that reacted with oxygen to afford an Ir-hydroperoxide species through O_2 insertion, which is the rate-determining step for the H_2O_2 production. Meanwhile, the Ni moiety promotes H_2O_2 formation by activating solvents as proton sources.

Keywords : Hydrogen peroxide production; hetero-dinuclear metal complex; Oxygen reduction; Synergistic effect; Mechanistic insight

過酸化水素はクリーンな酸化剤として知られており、工業上では水素を還元剤にアントラキノン法によって製造されている。水素と酸素の直接的な混合による爆発危険性があり、より安全な合成法の提案は重要である。そこで、我々はヘテロ二核 Ir-Ni とギ酸から生成するイリジウムヒドリド種 (Ir-H) に着目し、Ir-H を利用した選択的に酸素を 2 電子還元する反応を開発した。^{1,2)}

酸素雰囲気下で、ギ酸溶液中にヘテロ二核 Ir-Ni 錯体を添加すると、過酸化水素が生成した。NaI 法で定量したところ、Ir-Ni 触媒は高い活性を示し、エチレングリコール (EG) 溶液中で、触媒回転数 (TON) 520 を得た。それぞれの単核 Ir、Ni 錯体との比較から 10 倍以上の活性向上が確認され、近接する Ir と Ni による協奏効果であることを示唆した。また、ヘテロ二核 Ir-Ni 錯体の EG 溶液中にギ酸を添加することで、図に示す Ir-H 種が生成したことを紫外可視吸収測定及び ^1H NMR で同定した。Ir サイトはギ酸と反応して Ir-H 種を経てヒドロペルオキシド中間体を生じ、Ni サイトは EG を活性化し前記中間体と反応するため過酸化水素を効率よく生成することを明らかにした。反応速度解析や重水ラベル実験によって反応の律速段階は Ir-H 結合に酸素が挿入するステップであることがわかった。

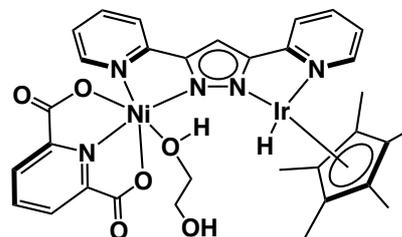


Fig. Structure of the reactive intermediate Ir(H)-Ni(EG).

- 1) Hong, D. *et. al. Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11976-11985.
- 2) Shimoyama, Y. *et. al. Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9410-9416.