

整理番号	2019-J-019	報告者氏名	星本 陽一
------	------------	-------	-------

研究課題名：

粗水素からの直接的な水素貯蔵を可能とする有機ホウ素材料の開発

<代表研究者> 機関名：大阪大学 職名：准教授 氏名：星本 陽一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究課題は、化石資源から安価かつ高純度な H_2 を製造・運搬する革新的技術を実現するために、典型元素化学種から構成される分子触媒を用いて、粗水素中における複素環式芳香族化合物の水素化 (H_2 分離貯蔵) と脱水素化 (H_2 回収) の連続反応系の実現を目指した。研究期間内に触媒設計の新たな戦略となる「遠隔立体障害の重要性」を見だし、第3世代となる高活性・高耐久性触媒を開発した。第3世代触媒の開発により、脱水素化プロセスの効率を改善し、研究戦略の妥当性を確認した。また、前述した連続サイクルが確かに構築できることを実証した。今後は、本研究で見いだした戦略を拡張し、触媒レパートリーを増やすことで、さらなる触媒活性および高寿命化を目指す。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【研究協力者による学会発表（口頭）】

1. 浅田貴大・星本陽一・生越専介、高反応性分子会合体の発生を鍵とする含窒素芳香族化合物の触媒的水素化/脱水素化の水素精製への応用、日本化学会第99春季年会（2019）
第99春季年会（2019）学生講演賞
2. 櫻羽真熙・星本陽一・生越専介、高反応性会合体を触媒、H₂/CO/CO₂ 混合ガスを H₂ 源として用いたカルボニル化合物の水素化反応、日本化学会第99春季年会（2019）
3. 浅田貴大、星本陽一、生越専介、高反応性ルイス酸-塩基会合体を触媒とした含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする粗水素からの水素貯蔵、第124回触媒化学討論会
4. 櫻羽真熙、星本陽一、生越専介、H₂/CO/CO₂ 混合ガス雰囲気下におけるカルボニル化合物の触媒的水素化反応、第46回有機典型元素化学討論会

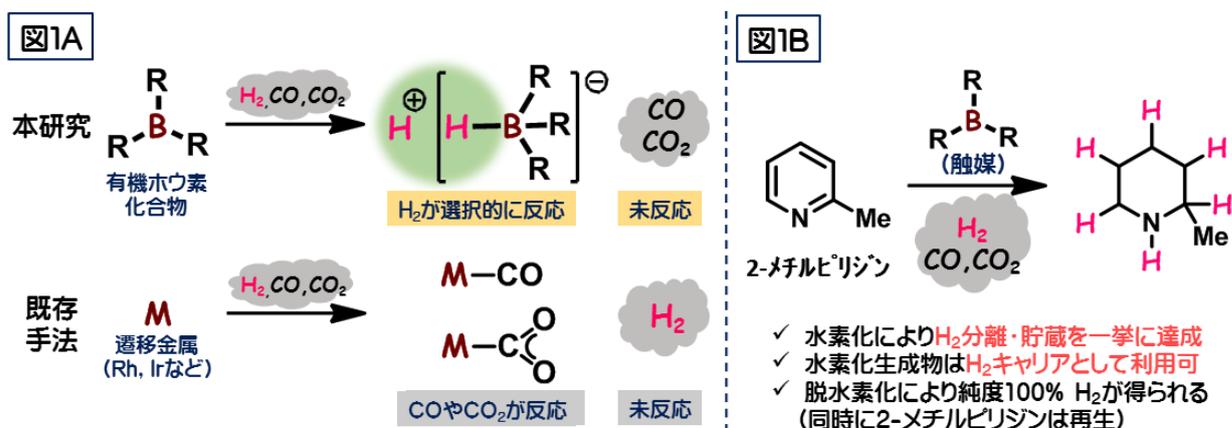
【研究協力者による学会発表（ポスター）】

5. 櫻羽真熙、星本陽一、生越専介、粗水素を水素源として用いたカルボニル化合物の還元反応、第8回 JACI/GSC シンポジウム
優秀ポスター賞受賞

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

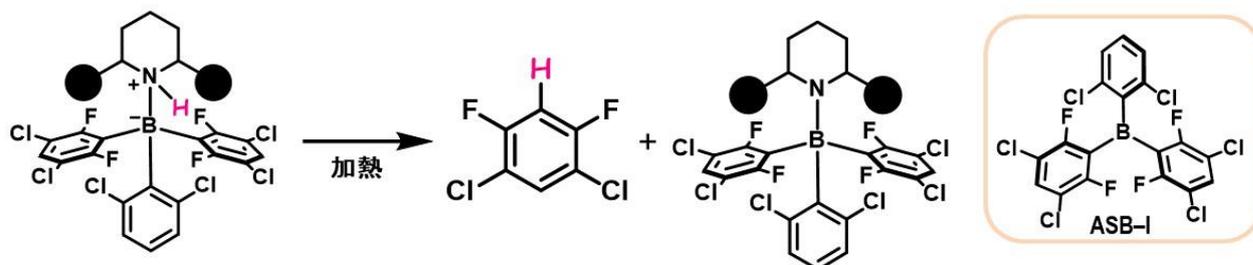
【目的】

本研究は相当量の CO_2 や CO が共存する条件下においても H_2 と選択的に反応する革新的な分子触媒を開発することを目指した（図1A）。とくに、2-メチルピリジンや2,6-ルチジン（ H_2 貯蔵材料）の水素化反応を粗水素（ H_2 , CO_2 , CO , CH_4 などの混合ガス）条件下においても効率的に触媒する有機ホウ素化合物（触媒材料）の創成に取り組んだ（図1B）。具体的には、2-メチルピリジンとの間に、 H_2 は容易に進入できるが CO_2 や CO は進入が困難な狭小空間を発生させるために最適な有機ホウ素化合物の構造を探索し、合成を試みた。



【経過・結果・考察】

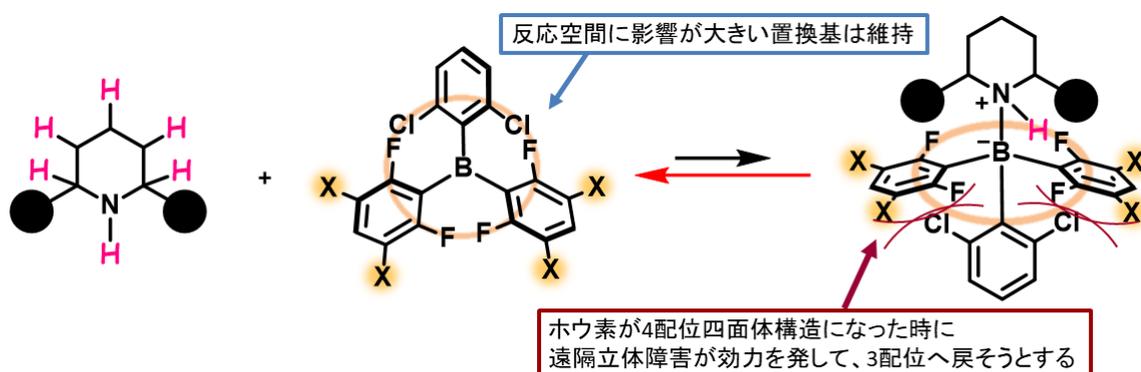
本研究では2,6-ルチジンと2-メチルピリジンを媒体として用いた、粗水素雰囲気下における水素化・脱水素化反応の連続サイクル構築に取り組んでいた。しかし、研究初期段階から、特に脱水素化反応において、触媒 ASB-I（特許取得済みの第一世代型触媒）の分解が顕著に観測された。この分解は2-メチルキノリンを使ったプロトタイプでも確認されていた。本研究で基質を、分子サイズが小さく、求核性が高い2,6-ルチジンや2-メチルピリジンに変更したことにより、問題となる触媒分解が顕在化し、反応の進行を阻害した。



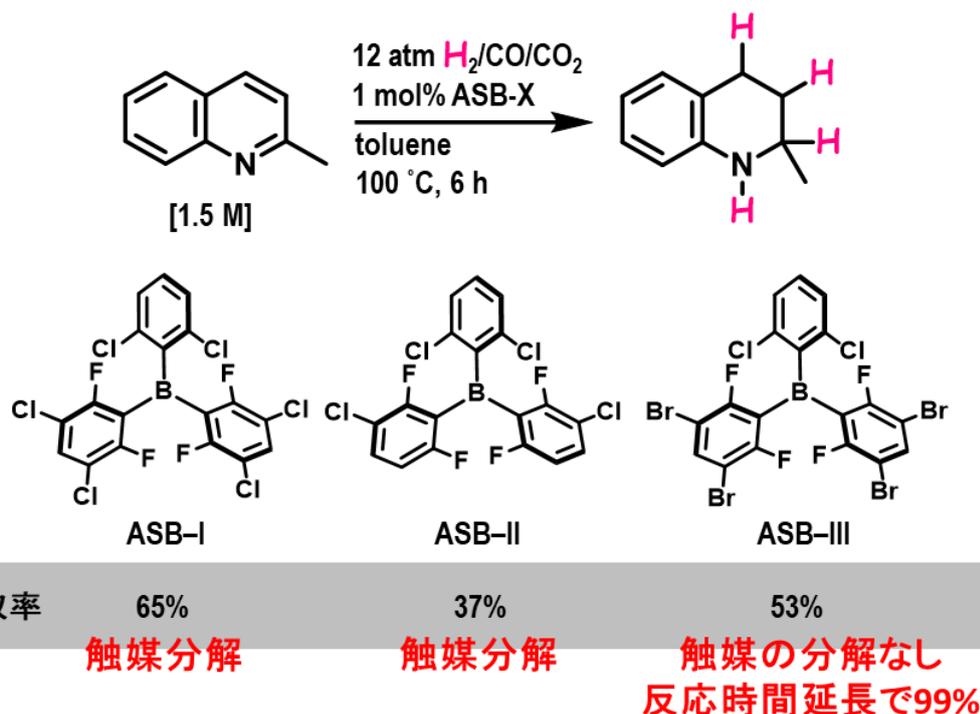
そこで、本研究期間のほとんどは、先述した触媒分解をいかにして回避し、高活性な触媒を合成するか検討を重ねた。

先述した分解反応を回避するためには、ASB 触媒の電子的性質を調整するのが最も効果的と思われたが、ホウ素周辺の立体障害は H_2 を粗水素中から分離するために既に最適化されていたため、ここに変更を加えるのは得策ではないと判断し、異なる視点から解決策を模索した。その結果、ホウ素から遠い、メタ位の置換基の立体障害を大きくすることで、当該の分解反応（その原因となる 2,6-ルチジンや 2-メチルピリジンの配位）を抑制できることを実証した。

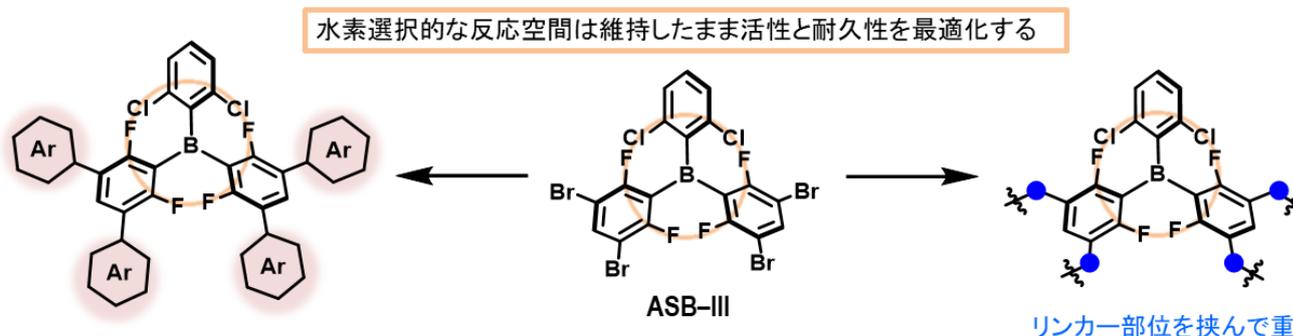
通常、ルイス酸—ルイス塩基の付加体形成・解離は反応点周辺の立体障害を持って制御されるが、本研究では、この従来の概念とは一線を画する「遠隔立体障害」による反応制御、という新たな触媒設計指針を見いだした。



この戦略に基づき、新たに ASB-II（遠隔立体障害が減少している）と ASB-III（遠隔立体障害が増加している）を合成し、その触媒活性を調査した結果、ASB-III は ASB と触媒活性は大差ないものの、耐久性が著しく向上しており、反応後に分解が確認されなかった。ASB-III の場合は反応時間を延長すれば、高収率にて水素化が進行することも確認している。



また、ASB-III において新たに導入した Br 基は、基地の有機合成反応により簡便に変換できるため、さらなる触媒創成のきっかけを与える重要なマイルストーンである。たとえば、クロスカップリングにより Br を多様な芳香族置換基へ変換、または、還元的カップリングにより多量化・固定化することが可能である。



以上、本研究期間は、触媒分解過程の解明と対策に想定外の時間を要した（新型コロナウイルス対策のため研究時間が想定外に削られたことも含む）が、「遠隔立体障害の利用」という新たな概念を発見し、その有効性を実証した。これにより、ASB-III を開発し、さらに ASB-III を起点として新たな触媒設計の指針が立てられた。