

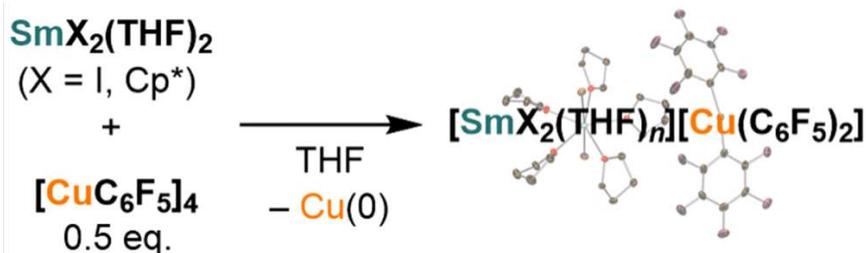
1. 氏名	星本 陽一
2. 所属機関	大阪大学 大学院工学研究科
3. 研究題目	有機ホウ素触媒の精密設計を鍵とする革新的水素貯蔵システムの開発
4. 研究の目的:	<p>粗水素 (<math>H_2</math>、<math>CO_2</math>、<math>CO</math> などの混合ガス) から高純度 <math>H_2</math> (純度 99.999 以上) を製造する既存プロセス (例: <math>CO</math> 転化、圧力スイング吸着) はエネルギー多消費型であり、間接的に膨大な量の <math>CO_2</math> を排出する。さらに、既存プロセスにおける <math>H_2</math> 損失は大きく、約 30%近い <math>H_2</math> が失われる。水素社会を迎えるにあたり、大量の <math>H_2</math> を安定に供給し続けるためには、外国産の褐炭や天然ガス由来の粗水素から、安価な高純度 <math>H_2</math> を生産・輸入するための革新的技術が必要である。</p> <p>本研究は相当量の <math>CO_2</math> や <math>CO</math> が共存する条件下においても <math>H_2</math> と選択的に反応する革新的な分子材料を開発することで、粗水素から <math>H_2</math> キャリア分子への直接的な <math>H_2</math> 貯蔵プロセス (粗水素→<math>H_2</math> 貯蔵・運搬→<math>H_2</math> 回収) の構築を目指す。とくに、本申請においては、先述したプロセスのプロトタイプの構築を目指し、粗水素条件下においても 2-メチルピリジン (キャリア分子) の水素化反応を効率的に触媒する有機ホウ素化合物 (触媒材料) の開発に取り組む。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>本研究で開発を目指す有機ホウ素化合物には、<math>CO_2</math> や <math>CO</math> などの不純物が共存する条件下においても <math>H_2</math> と優先的に反応する精密な分子認識機能が求められる。<math>H_2</math> における <math>H-H</math> 結合は結合解離エネルギーが 104 kcal/mol (25 °C) と高く、これを開裂させて不飽和化合物へと付加させるためには高反応性の遷移金属錯体を用いるのが一般的である。しかし、遷移金属錯体は <math>H_2</math> より <math>CO</math> や <math>CO_2</math> と優先的に反応し容易に失活する。本研究を達成するためには、<math>H-H</math> 結合を開裂させる高反応性を備えた上で、<math>CO_2</math> や <math>CO</math> と反応して失活しない触媒設計が必要である。すなわち、2-メチルピリジン (<math>H_2</math> 貯蔵効率 6.2 wt% の優れたキャリア) との間に <math>H_2</math> のみが進入可能な狭小反応場を構築する有機ホウ素化合物の創成が、本研究を達成するための鍵である)。</p> <p>本研究を達成する鍵はナノサイズ空間による分子ふるいの活用である。有機ホウ素化合物はルイス酸であり、通常、2-メチルピリジン (ルイス塩基) との間で酸-塩基付加体を形成して失活する。この失活を防ぐため、ホウ素上の炭素官能基に適度な立体障害をもたせる。その上で、有機ホウ素化合物と 2-メチルピリジンとの間に、<math>H_2</math> は容易に進入できるが <math>CO_2</math> や <math>CO</math> は進入が困難な狭小空間を発生させる。この達成には、有機ホウ素化合物の分子構造を精密に設計する必要があり、これを理論化学計算および分光学・結晶構造学的手法を駆使して推進する。具体的には、様々な置換基を導入した有機ホウ素化合物を合成し、粗水素条件下における 2-メチルピリジンの水素化に対する活性を評価する。得られた結果は構造・電子環境の観点から多角的に評価し、さらなる活性向上のための分子設計へとフィードバックする。</p>

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

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、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。

本研究期間において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、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<sub>2</sub>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。

なお、本研究を遂行中に、有機ホウ素触媒の合成を検討する過程において、Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)の新たな反応性を見出すことができた（成果論文 *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1394-1396）。すなわち、Sm(II)還元剤を使ってCu(I)錯体を還元し、Sm-Cu 複核錯体を合成した。本研究結果は、Sm(II)錯体がCu(I)錯体の還元剤として作用し、新規な複核錯体を与える試薬として利用出来る点を初めて見出した点で意義深い。



## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

複数のガス成分が混在する「夾雑ガス系における分子変換化学」という新たな研究分野を開拓する点は波及効果が大きい。貴金属に依存した従来の触媒設計指針から脱し、典型元素化学種の特異な反応性を最大限に活用する分子材料設計は、元素戦略の観点からも、資源が乏しい我が国にとって極めて重要である。以上の観点から、本研究の学術的意義は高い。

### 7.2. 社会的価値:

粗水素中の H<sub>2</sub> を予め分離することなく、直接的に有機化合物の触媒的水素化に利用する技術を世界で初めて着想し、その実現に挑戦する点は独創的かつ挑戦的である。本研究により触媒設計指針が確立すれば、革新的な有機ハイドライドシステムの構築が原理的に可能となり、将来的には安価で競争力の高い H<sub>2</sub> の生産・供給を可能にすると確信する。

また、「粗水素」という、これまで直接的に利用されてこなかったフィードストックの積極的な活用を促すと期待できる。以上の観点から、本研究の社会的意義は高い。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

Y. Yamauchi, S. Nagai, T. Terada, Y. Hoshimoto,\* S. Ogoshi,\* “Sm(II)-Mediated Single-Electron Reduction of Pentafluorophenylcopper(I),” *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1394-1396.

#### ・「国際会議発表」

Mahiro Sakuraba, Yoichi Hoshimoto, Sensuke Ogoshi, “A Boron-Transfer Mechanism Mediating the Thermally Induced Revival of Frustrated Carbene-Borane Pairs from their Shelf-Stable Adducts” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, Honolulu, United States of America, December 2021.

Taiki Hashimoto, Takuya Kinoshita, Yoichi Hoshimoto, Sensuke Ogoshi, “Frustrated Lewis Pair-Catalyzed Reductive Alkylation of Amines Using Hydrogen as Reductant” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, Honolulu, United States of America, December 2021.

#### ・「受賞」

橋本 大輝・浅田 貴大・星本 陽一・生越 専介、Chemistry Letters Young Award、第 48 回典型元素化学討論会、2021 年度