

有機ホウ素触媒を利用した含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製

大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 生越研究室 橋本 大輝

1. 緒言

水素 (H₂) はエネルギーキャリアおよび精密化学産業における還元剤として利用されている。現在、工業的に利用される H₂ の多くは、炭素資源から得られる粗水素 (主に H₂、CO、CO₂ の混合ガス) からガス比の調整過程や、CO や CO₂ の除去過程を経て製造される (図 1 a)。これは、水素化反応にて広く利用される貴金属触媒が CO や CO₂ などの夾雑物により容易に失活するからである。しかし、先述したガス比の調整過程や、CO や CO₂ の除去過程はエネルギー消費量や H₂ 損失が多く、抜本的な解決が求められている。¹

H₂ を安全に貯蔵・運搬する手段として有機分子の水素化/脱水素化を活用する有機ハイドライドが注目されており、中でも、温和な条件下で脱水素化反応が進行する含窒素環式化合物の利用が検討されてきた。² 粗水素中の H₂ を不飽和化合物の水素化反応に直接利用し、脱水素化反応により純度 100% な H₂ を回収することができれば、革新的な H₂ 精製プロセスが構築できる。

このような背景の下、本研究ではモル比 1/1/1 の H₂/CO/CO₂ 混合ガスを粗水素のモデルとして用いた際に、

含窒素環式化合物の水素化反応および脱水素化反応がトリアリールホウ素 (BAR₃) により触媒されることを見出した (図 1 b)。また、H₂ に対して過剰量の CO や CO₂ が含まれる粗水素が利用できることも実証した。³

2. BAR₃触媒を用いた含窒素環式化合物の水素化反応

2-メチルキノリン (Qin) の水素化反応を検討した (図 2)。H₂/CO/CO₂ 混合ガス雰囲気下、Qin の水素化反応へ Shvo 触媒を適用させたところ、2-メチルテトラヒドロキノリン (H₄-Qin) の収率は 3% に留まった。H₂ 雰囲気下においては収率 >99% にて H₄-Qin が得られたことを踏まえ、混合ガス雰囲気下においては、Shvo 触媒の CO/CO₂ による失活が示唆された。BAR₃ 化合物である B(C₆F₅)₃ を触媒として用いた場合も、H₂ 雰囲気下と比較して反応効率は顕著に低下した。一方、独自に開発した触媒 B1 は CO/CO₂ 及び大過剰量のアミンが共存する反応系においても、Qin の水素化に高い活性を示し、H₄-Qin が収率 84% にて得られた。さらに、無溶媒条件下にて反応を検討したところ、H₄-Qin が収率 >99% へと向上した。

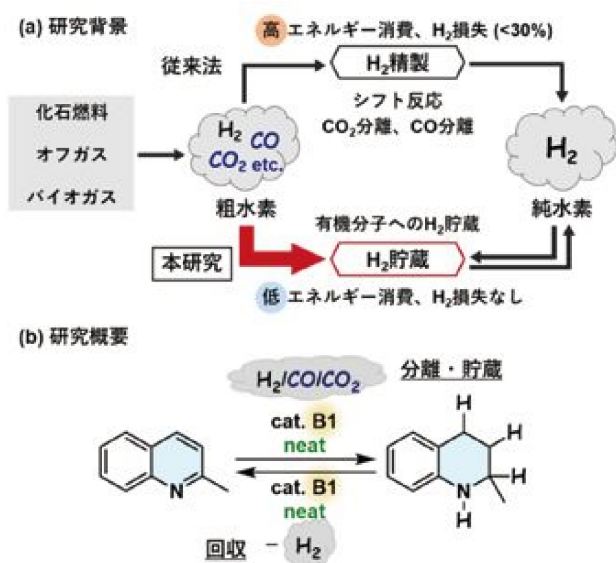


図 1. 含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製

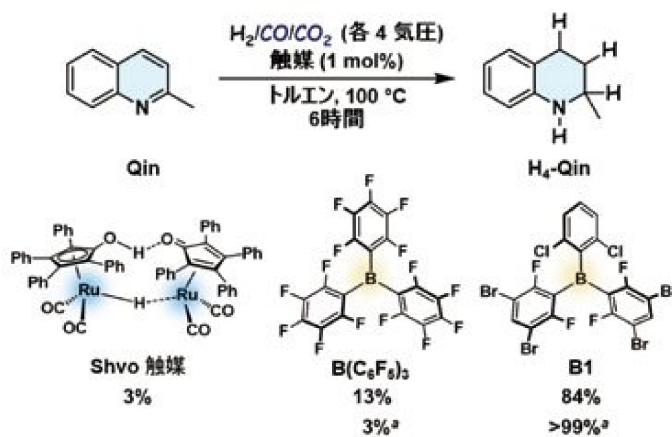


図 2. Qin の水素化反応における触媒検討^a無溶媒

触媒B1存在下、過剰量のCO及びCO₂を含む水素源（合成ガスのモデル: H₂/CO/CO₂ = 4/20/4 気圧; 工業オフガスのモデル: H₂/CO/CO₂ = 4/4/20 気圧）を用いた場合、反応時間を延長することでH₄-Qinがそれぞれ収率>99%、94%にて得られた（図3）。これらの結果はCO及びCO₂が触媒B1の水素化触媒活性に影響を与え、H₂に対して過剰量のCO₂存在下では水素化反応が抑制されることが示唆された。一方で、CH₄はQinの水素化反応に顕著な影響を与えないことが示唆された。

3. BAr₃触媒を用いた含窒素環式化合物の脱水素化反応

触媒B1を用いてH₄-Qinの脱水素化反応を検討したところ、Qinが収率90%にて得られた（図4）。⁴ 生成したH₂の収率は193%（回収されたH₂の体積から算出）であり、このH₂にはCOおよびCO₂が含まれないことを、ガスクロマトグラフィーを用いて確認した。

4. 含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製

H₂/CO/CO₂混合ガスを用いてQinの水素化反応を行った後に、容器内に残存する気体を減圧除去にて取り除き、H₄-Qinの脱水素化を行う連続反応を検討した（図5）。その結果、水素化反応ではH₄-Qinが収率95%で得られた。また、続く脱水素化反応ではH₂を収率174%、Qinを収率91%にて回収した。

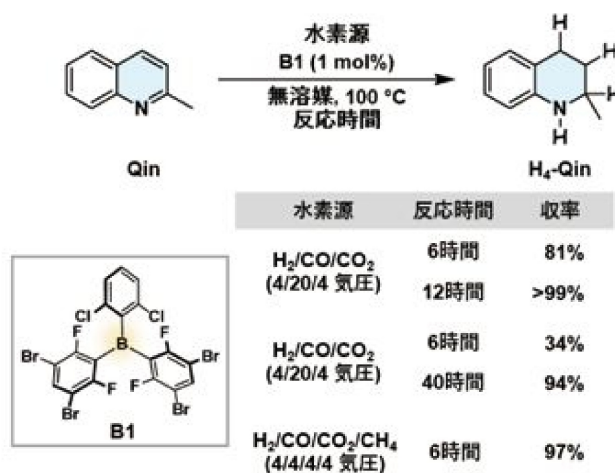


図3. Qin水素化における水素源の検討

5. まとめ

本研究では、H₂/CO/CO₂混合ガス雰囲気下にてBAr₃触媒が含窒素環式化合物の水素化反応を効率よく触媒することを見出した。³ 本研究成果は様々な炭素資源から得られる粗水素を活用した革新的な水素精製手法の構築に繋がりえる。本研究達成の鍵は、COやCO₂共存下においても選択的にH₂を活性化する高反応性会合体を発生させる触媒B1である。本手法では、水素源として過剰量のCO及びCO₂を含む粗水素を利用可能であることを実証した。

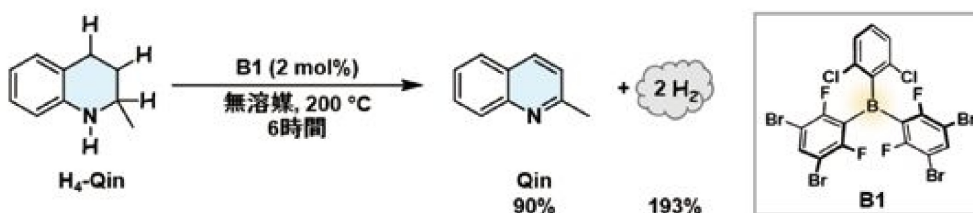


図4. 触媒B1存在下におけるH₄-Qinの脱水素化反応

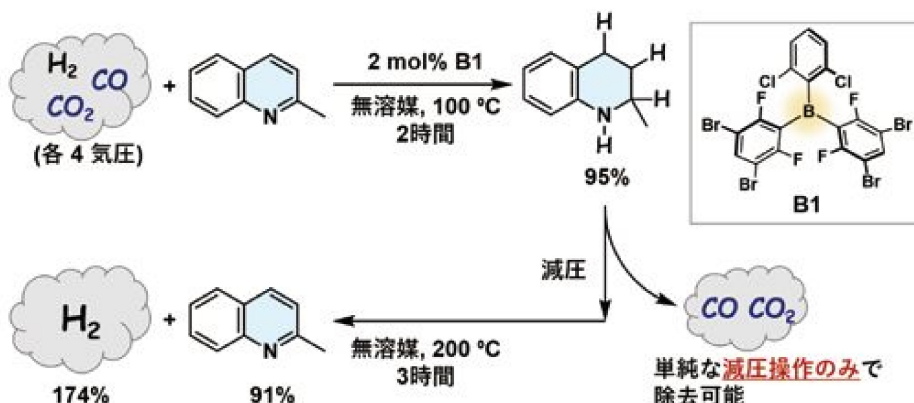


図5. 含窒素環式化合物の水素化/脱水素化を鍵とする水素精製

[参考文献]

1. K. Liu, C. Song, V. Subramani, Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, Wiley-VCH 2009.
2. T. He, Q. Pei, Q. P. Chen, *J. Energy. Chem.* **2015**, *24*, 587.
3. T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, *ChemRxiv* **2022**, *preprint* (10.26434/chemrxiv-2022-pgbgd).
4. (a) M. Kojima, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12224.
(b) A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12219.



大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 博士後期課程1年
栄誉ある賞を受賞できて大変光栄
です。研究を進めるにあたって、
御指導、御助言いただきました、
生越先生、星本先生、土井先生、
研究室の皆様には大変感謝して
おります。今後も社会に貢献できる
よう研究に取り組んで参ります。