

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
京都大学 大学院人間・環境学研究科	教授	藤田 健一

### 研究テーマ

イリジウムと機能性配位子の協働触媒作用に基づいた高効率的水素製造法の開発

---

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

近年、低炭素社会実現の観点から水素は理想的なエネルギー源として注目されており、効率的、安全かつ持続可能な水素製造法の開発が求められている。

現在、水素は主にメタンをはじめとする炭化水素資源の水蒸気改質法によって製造されている。炭化水素の水蒸気改質法は、700 °C以上の過酷な高温反応条件下で不均一系金属触媒を使用して行われるのが一般的であり、大きなエネルギーを必要とする。一方ごく最近、均一系の金属錯体触媒を用いるメタノール等の低級アルコールからの水素製造反応に注目が集まっているが、それらは基礎研究の段階であり報告例が少なく、実用的といえるものは、今のところはほとんど知られていないのが現状である。

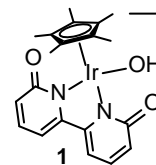
均一系金属錯体触媒を用いるメタノールからの水素生成反応に関しては、不均一系金属触媒を用いるものに比べて研究例が少なかったといえる。Cole-Hamiltonらは1980年代に、ロジウム錯体やルテニウム錯体を触媒に用い、メタノールをはじめとする低級アルコールからの水素生成反応を報告しているが (*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 489; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 248)、150 °C以上の反応温度や光照射を必要とするうえ、メタノールからの水素生成においては時間あたりの触媒回転数 (TOF) が6.4 h<sup>-1</sup>にとどまっており効率は低い (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1154)。ごく最近になって、均一系のルテニウム錯体触媒を用いるメタノールと水の混合物からの水素製造の例が、Beller (*Nature* **2013**, 495, 85)、Grützmacher (*Nat. Chem.* **2013**, 5, 342)、Milstein (*ACS Catal.* **2014**, 4, 2649) らによって報告された。これらの触媒系は、メタノールからの水素製造を100 °C付近で達成しているものの、強塩基性 (8 mol/L KOH) 条件や余分の有機溶媒 (THF、トルエン) の使用が不可欠であり、安全性や環境調和性の点で改善されるべき点が多い。

このような背景から、本研究では「メタノールから高効率的に水素を生成する新しい触媒系の開発」を目的と定めて遂行した。特に、「均一系の遷移金属錯体触媒を活用し、100 °C以下の温和な条件下で、取り扱いの容易なメタノール水溶液を基質として水素を製造するための触媒系を構築すること」を目指した。この目的を達成するため、これまでに我々が行ってきた「機能性配位子を有するイリジウム錯体触媒による脱水素化反応に関する研究」を基盤とし、新規高活性錯体触媒の設計・合成に取り組むとともに、遷移金属中心と機能性配位子との協働的作用によってメタノール水溶液から迅速に水素を生成する触媒系へと発展させることを検討した。

具体的には、メタノール水溶液からの水素製造触媒系の開発に取り組み、錯体触媒の性質の解明をふまえた反応条件設定を行い、従来法よりも格段に温和な条件下で実施できる斬新かつ実用的な触媒系を構築することを目指した。

## 2. 研究成果および考察

我々はこのまでの研究 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9057) の中で、イリジウム錯体触媒**1** (0.10 mmol) を用い、メタノール (30 mmol)、水 (150 mmol)、水酸化ナトリウム (0.30 mmol) を反応容器に入れて、シリンジポンプからメタノール水溶液を1.5 mmol/hで添加] で100時間を超える長時間反応を行うと、150時間程度までは一定速度で水素の発生を継続的に実現することができたが、それ以降は触媒活性が大きく低下し、300時間経過時点での水素の収量は586 mmolにとどまった。これは、反応の進行に伴って、水素だけでなく二酸化炭素の発生量も多くなり、反応溶液のpHが徐々に低下して塩基性が下がり、中性に近い状況に変化し、これがアニオン性の触媒活性種を失活させてしまうからだと考えられる。したがって、反応溶液のpHを常に適切な状態 (pH 10付近) に保つことができれば、もっと長い時間継続的に水素の発生が持続するだろうと考えられる。そこで、反応溶液のpHを一定に保つことを目的として、緩衝溶液系を用いることにした。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>から成る緩衝溶液は、pH 10.0程度に保つことができると知られており、本研究ではこれを採用することにした。



上記の考えに基づき、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とNaHCO<sub>3</sub>の両方をそれぞれ1.0 mmol混合して緩衝溶液系を作成して使用した場合には、400時間まで触媒活性が低下することなく、ほぼ一定の速度で水素の生成反応が継続的に進行した。結果的に、950 mmol (水素ガスの体積として23 Lに相当) の水素発生を達成することができた。なお、反応終了時の溶液のpHは10.1であり、この緩衝溶液が有効に機能していることが確かめられた。

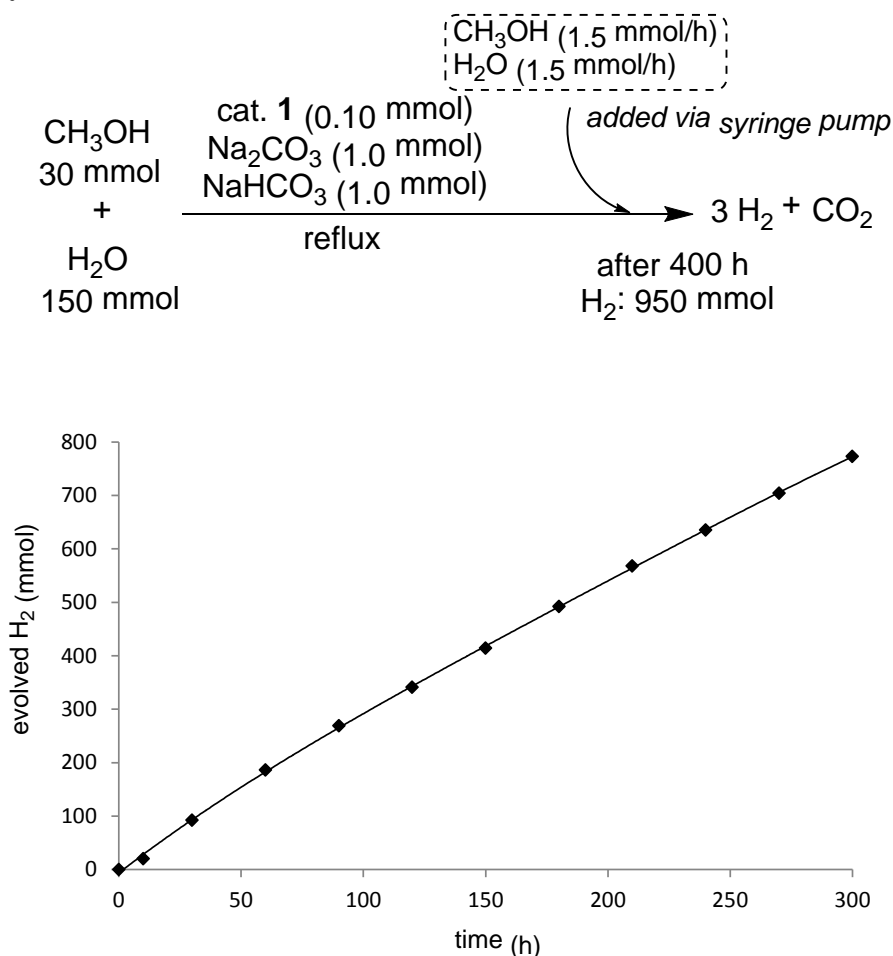


図 1. 長時間にわたる継続的水素製造反応における緩衝溶液系の活用

### 3. 将来展望

本研究では、イリジウム錯体触媒**1**を用いた、メタノール水溶液からの長時間継続可能な水素製造系の開発に取り組み、緩衝溶液系を用いることで、従来法より格段に長い時間にわたって高い触媒活性を維持したまま、継続的に水素製造反応が可能な触媒系の構築に成功した。この成果は、安価で毒性の低いメタノールと水の混合溶液から、簡便に合成できる遷移金属錯体触媒を用いて穏和な条件下での長時間にわたる水素製造反応の実用化に向けた応用を目指すうえで、重要な知見をもたらすものであるといえる。

今後は、均一系錯体触媒を用いる触媒反応において重要な課題のひとつといえる、触媒反応終了後の錯体触媒の回収法の確立、再利用手順の確立について調査を行い、本触媒系の実用性を向上させるための研究を継続することが重要と考えている。

### 4. 謝辞

本研究に対し助成いただいた公益財団法人八洲環境技術振興財団に深く感謝申し上げます。

### 5. 研究発表

- (1) 藤田健一, イリジウム錯体触媒による脱水素化反応を活用する水素製造法ならびに水素貯蔵システムの開発, *Organometallic News*, **2017**, 46-51.
- (2) 藤田健一, 機能性配位子を持つ脱水素化錯体触媒の開発とその活用, 第50回有機金属若手の会夏の学校, 札幌, 2017年8月7日.
- (3) 藤田健一, Development and Application of New Iridium Catalysts for Efficient Dehydrogenative Reactions of Organic Molecules, 日本化学会第98春季年会, 3H2-27, 千葉, 2018年3月22日.