

# 水素の高度利用のための有機ハイドライド水素貯蔵システムの開発

京都大学大学院 人間・環境学研究科 教授 藤田 健一



## 1. 緒言

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いる。水素は、(1) 重量あたりのエネルギー密度が極めて高い、(2) 燃料電池等の活用によって電気エネルギーへと容易に変換できる、そして、(3) エネルギーへ変換する際には無害の水しか副生しない、といった特性を有する。このため水素は、真の低炭素社会、すなわち「水素社会」を実現するための、クリーンで最も理想的なエネルギーキャリアとして有望視されている。しかしその一方で、可燃性ガスであり、取り扱いに注意を要する水素の安全面における課題を克服する必要に迫られている。つまり、水素のさらなる高度利用を図るためには安全で効率的な水素貯蔵・運搬システムの構築が不可欠であるといえよう。

高压に耐えるガスボンベを用いる水素貯蔵法が、有力な選択肢のひとつであることに違いはないが、それ以外の方法も多方面にわたって研究されている。例えば、水素を冷却し、液体として貯蔵、運搬する手法も有望と考えられているが、水素を液体状態にとどめておくためには、継続的な冷却を続けなければならない、そのためにはエネルギーを投入し続ける必要がある。加えて、液化した水素を安全に貯蔵、運搬するためには、経済性に十分配慮した新しい技術が求められるであろう。また、比較的古くから、水素吸蔵合金等を媒体とする水素貯蔵システムに関する研究が活発に行われている。しかし、合金媒体自体の重量、繰返し使用による劣化、さらに吸蔵合金として利用する資源の確保といった課題も多い。このほか、カーボンナノチューブを使った水素貯蔵等、意欲的な研究も盛んに進められている。

このような状況において最近、有機化合物を貯蔵媒体とする有機ハイドライド水素貯蔵システムが注目されている<sup>1)</sup>。これは、水素を共有結合として有機ハイドライド分子中に取り込むことにより、爆発性のある水素を、安全かつ取り扱いの容易な、液体あるいは固体の有機分子に変えた状態での貯蔵や運搬を可能にするものである。有機ハイドライド水素貯蔵システムのメリットは、液体や固体状態の有機分子(例えば、燃料等に用いられる可燃性有機資源)を取り扱うために現存している社会インフラを有

効に利用できるため、経済性に優れ、安全な貯蔵や運搬に関する方法論が既に確立されている点にある。

これまでに知られている有機ハイドライド水素貯蔵システムの開発例として、メチルシクロヘキサンとトルエンとの間や、デカリンとナフタレンとの間の触媒的な脱水素化と水素化による相互変換に基づいて、水素を放出ならびに貯蔵して活用するシステムが挙げられる(図1)。

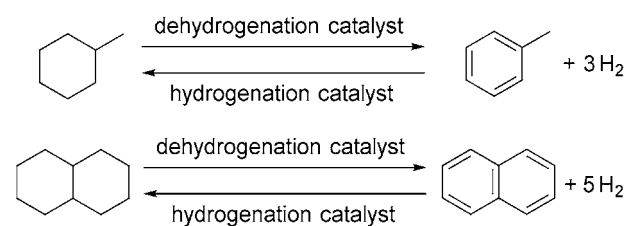


図1 炭素環式化合物を有機ハイドライドとして用いる水素貯蔵システム

しかし、このような炭素環式化合物を有機ハイドライドとして用いる水素貯蔵システムの場合、水素を放出する触媒的脱水素化を効率良く進めるためには、250℃以上の高温条件を必要とするという問題点があった。さらに、脱水素化と水素化において、それぞれ異なる金属触媒を用いるのが通常であるが、もしこれら両過程を同一の触媒を用いて行えるようになれば、有機ハイドライド水素貯蔵システムの実用性はより高まると期待される。

筆者らは、炭素環式化合物に比べて、脱水素化過程が熱力学的に有利な含窒素複素環式化合物に注目し、その触媒的な脱水素化に焦点を当てた触媒設計に取り組むとともに、同じ触媒を用いて逆反応に相当する水素化を実現し、水素の高度利用に役立てるための基礎研究を展開してきた。本稿では、これまでに筆者らが進めてきた一連の研究を紹介したい。

## 2. 研究成果

### 2.1 テトラヒドロキナルジンをを用いる水素貯蔵システム<sup>2)</sup>

最初に、有機ハイドライド分子として、脱水素化が比較的容易と考えられる1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンをとりあげ、これが2分子の水素を放出して生じるキナルジ

ンとの可逆的変換に基づいた水素貯蔵システムの構築に取り組んだ。このとき、筆者らの研究グループにおいてアルコールの脱水素的酸化反応<sup>3)</sup>向けの均一系触媒として開発を進めていたものを改良したイリジウム錯体触媒 1 を用いた。触媒 1 には、イリジウム中心と協働して機能する含窒素系機能性配位子を N,O-キレート様式で導入してあり、これが高い脱水素化性能を発現するための鍵となっている。図 2 に示したとおり、イリジウム触媒 1 を用い、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンの脱水素化を検討したところ、*p*-キシレン還流条件下 (139℃) で 20 時間反応させることにより、2 当量の水素の放出をともなってキナルジンへと定量的に変換された。このとき、錯体触媒のファインチューニングを行い、触媒に導入した機能性配位子中に電子求引性のトリフルオロメチル基を導入しておくことが高活性発現のために重要であることを見出した。このように、触媒の構造最適化が比較的容易であることが、均一系の錯体触媒を用いることの大きな利点である。なお、有機ハイドライドとして 1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを用いた場合には脱水素化の効率が低下したことから、窒素原子の隣接位炭素原子上にメチル基を導入しておくことが効率的な脱水素化に有効であることもわかった。

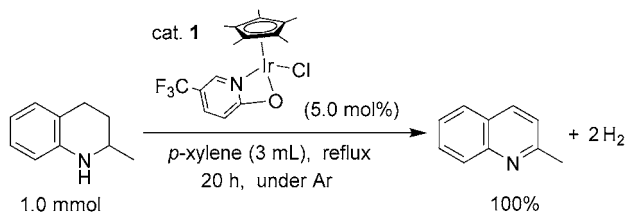


図 2 イリジウム錯体触媒 1 を用いた 1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンの脱水素化

一方、逆反応に相当するキナルジンの水素化は、同一のイリジウム触媒 1 を用いて常圧の水素雰囲気下 110℃で 20 時間反応させることによって良好に進行し、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンが定量的に得られた。なおこのとき、3 気圧の水素加圧条件下では 80℃で、10 気圧の水素加圧条件下では 2 時間で、それぞれ水素化が定量的に進行した (図 3)。本触媒系は、同一の錯体触媒を用いて含窒素複素環構造をもつ有機ハイドライド分子の脱水素化と水素化を達成した最初の例である。

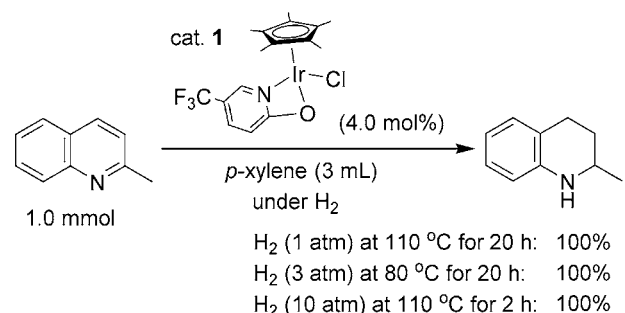
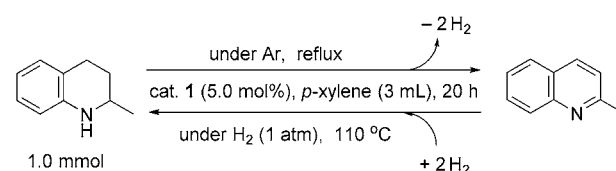


図 3 イリジウム錯体触媒 1 を用いたキナルジンの水素化

このように、イリジウム触媒 1 を用いることによって、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンとキナルジンとの間の脱水素化と水素化による相互変換を、いずれも定量的に達成できることが明らかとなった。なお、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンとキナルジンはどちらも常温で液体の、取り扱いが容易な化合物であり、比較的安価である。

前述の結果をふまえ、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンとキナルジンを有機ハイドライドとする水素貯蔵システムの開発を行った (表 1)。まず、アルゴン雰囲気下で触媒 1 の存在下、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンの脱水素化を *p*-キシレン還流条件下で 20 時間行くと、2 当量の水素の放出をともなって定量的にキナルジンへと変換された。続いて、フラスコ内を水素置換し、水素を充填したガスバッグ (常圧) を接続して 110℃で 20 時間反応させると水素貯蔵が起こり、定量的に 1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンへと再び変換された。この可逆的変換は 5 サイクルまでほとんど触媒活性の低下なく繰り返すことができた。このように、水素の放出と貯蔵の両過程で同一の触媒を用い、含窒素複素環式化合物を有機ハイドライドとする水素貯蔵システムの原型を開発することに成功し、炭素環式化合物を有機ハイドライドとして用いる触媒系よりも比較的低温 (*p*-キシレン還流条件: 溶液温度は 139℃) で脱水素化を達成した。

表 1 1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンとキナルジンとの可逆的相互変換に基づく水素貯蔵システム



cycle	yield of dehydrogenation (%)	yield of hydrogenation (%)
1	100	100
2	100	100
3	100	99
4	99	98
5	98	98

## 2.2 ジメチルデカヒドロナフチリジンを用いる水素貯蔵システム<sup>4)</sup>

しかし、上記の研究で有機ハイドライドとして用いた 1,2,3,4-テトラヒドロキナルジンの重量水素含有率は 2.7 wt% と、決して高い値とはいえない。実用性の観点からみると、重量水素含有率が 5.0 wt% かそれ以上の有機ハイドライド分子を探索する必要があり、なおかつその脱水素化をできる限り温和な条件下 (具体的には 150℃以下) で達成する、新しい有機ハイドライド分子ならびに新しい高活性錯体触媒を開発する必要があると考えた。これらの考察をふまえ、重量水素含有率が 6.0 wt% とかなり高い 2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジンと 2,6-ジメ

チル-1,5-ナフチリジンとの間の脱水素化と水素化による相互変換に基づく水素貯蔵システムの構築に取り組むことにした。

最初に、2,6-ジメチル-1,5-ナフチリジンの水素化について調査したところ、既に我々が開発していたイリジウム錯体触媒 2<sup>5,7)</sup>を用いることによって、図 4 に示した条件 (70 気圧の水素加圧) 下で目的の水素化が進行したものの、2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジンの収率は 85% にとどまり、水素貯蔵のための基礎反応として満足なものとはいえなかった。このとき、触媒 2 を高圧の水素雰囲気下に晒すと、有機溶媒に不溶な構造未解明の錯体が生じていることがわかり、触媒 2 が有する比較的柔軟なピピリドナート骨格の機能性配位子が、本反応には相応しいものではなかったのであろうと考えた。そこで、もっと剛直なフェナントロリン骨格を基盤とする機能性配位子を導入したイリジウム錯体触媒 3 を設計し直して合成し、水素化における触媒性能を調査したところ、目的の水素化生成物 (2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジン) を定量的に得ることができた。

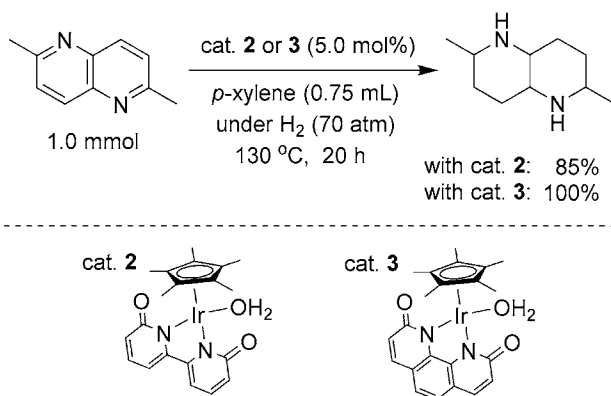


図 4 イリジウム錯体触媒 2 および 3 を用いた 2,6-ジメチル-1,5-ナフチリジンの水素化

さらに、イリジウム触媒 3 を用いて、逆反応に相当する 2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジンの脱水素化を図 5 に示した条件 (*p*-キシレン還流) 下で行ったところ、5 当量の水素の発生を伴って、98% という高収率で 2,6-ジメチル-1,5-ナフチリジンへと変換されることが明らかとなった。このように、重量水素含有率の高い (6.0 wt%) 含窒素複素環式化合物の水素化 (水素貯蔵) と脱水素化 (水素放出) について、同一の触媒 3 を用いることにより、いずれも高収率で達成することができた。またこのとき、水素化は 130°C、脱水素化は *p*-キシレン還流条件 (139°C) という、炭素環式化合物を用いた有機ハイドライド水素貯蔵システムに比べると格段に温和な条件下で、それぞれの過程を実現した。

しかしながら、触媒 3 を用いた 2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジンと 2,6-ジメチル-1,5-ナフチリジンとの

間の相互変換系の場合、脱水素化と水素化を繰り返すことが難しく、効率的な水素貯蔵システムとして発展させることには、今のところは成功していない。この原因は主に、水素化を 70 気圧というかなりの高圧水素加圧条件下で行う必要があり、その過程で触媒の分解による失活が顕著となったためだと考えている。

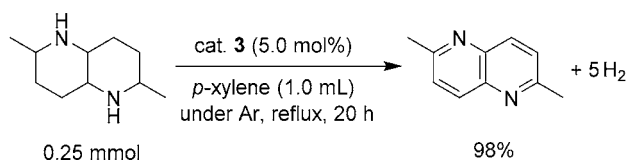


図 5 イリジウム錯体触媒 3 を用いた 2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジンの脱水素化

### 2.3 ジメチルピペラジンをを用いる水素貯蔵システム<sup>8)</sup>

さて、上記の 2 つの有機ハイドライド水素貯蔵システム開発の研究を進める中で、克服すべき課題が新たに浮かび上がってきた。それは以下の 2 点である。

- (1) 有機ハイドライド分子自体の重量水素含有率だけに着目するのではなく、反応溶媒の使用量も考慮しなければならない。水素貯蔵システム全体の高効率化を図るためには、この点は不可欠である。
- (2) 水素貯蔵過程 (水素化) において、高い圧力の水素を必要としない触媒系を開発する必要がある。これは、触媒の分解による失活を抑えるためと、簡素な装置で水素貯蔵を行えるようにして、水素貯蔵システムの経済性を向上させることに貢献するために必要なことである。

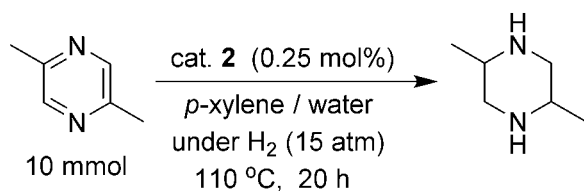
以上の 2 点をふまえ、新しい有機ハイドライド分子の探索と、触媒的な脱水素化 (水素放出) と水素化 (水素貯蔵) について、基礎から再度取り組みなおすことにした。

最初に、最適の有機ハイドライドを探すために、各種含窒素複素環式化合物をイリジウム錯体触媒 2 の存在下、無溶媒条件で、加熱還流した。各化合物の沸点と、反応により生じた脱水素化生成物の収率、そして水素の収率を表 2 に示す。さまざまな含窒素複素環の脱水素化を試したが、2,5-ジメチルピペラジンをを用いたときのみ、高い収率で反応が進行し 2,5-ジメチルピペラジンをほぼ定量的に与えた (表 2 のエントリー 8)。この結果から、2,5-ジメチルピペラジンが有機ハイドライドとして最も有望であるとわかった。

表 2 イリジウム錯体触媒 2 を用いた各種含窒素複素環式化合物の脱水素化

substrate		cat. 2 (0.25 mol%)			product + 3 H <sub>2</sub>	
10 mmol		under Ar, reflux, 20 h, solvent-free				
entry	substrate	product	b.p. (°C)	yield of product (%)	yield of H <sub>2</sub> (%)	
1			127	5	2	
2			120	0	1	
3			125	0	0	
4			130	0	0	
5			146	0	0	
6			153	2	1	
7			162	2	2	
8			164	99	100	

続いて、2,5-ジメチルピラジンの水素化が、同じ触媒 2 を用いることでうまく進行するかを調べた。15 気圧の水素加圧条件下、*p*-キシレン溶媒を使って 110°C で 2,5-ジメチルピラジンを反応させると、89% の収率で水素化が起こったが、定量的には進行しなかった。水素の圧力を変えたり、無溶媒条件で行ったりしたが、満足のいく結果とはならなかった。そこで、微量の水を加えた混合溶媒とし、添加剤として機能性配位子 (6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン) を余分に加えると、収率が大きく向上した。最終的には、触媒 2 の使用量を 0.5 mol% に増やすことで水素化が定量的に進行し、水素貯蔵系として満足なものとなった (図 6)。この水素化条件では、有機ハイドライドの使用量 10 mmol に対して溶媒が合計 0.5 mL であり、従来の報告例に比べると溶媒の占める割合を 1/10 以下に減らすことに成功しており、システム全体としての重量水素含有率を大きく改善できたことになる。



only *p*-xylene (0.5 mL): 89%  
 solvent-free: 68%  
*p*-xylene (0.45 mL) / water (0.05 mL): 100%\*

\* cat. 2 (0.5 mol%) was used. 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine (0.5 mol%) was added as an additive.

図 6 イリジウム錯体触媒 2 を用いた 2,5-ジメチルピラジンの水素化

次に、水素を貯蔵したときと同じ条件で、脱水素化により水素を取り出せるかを検討した。実験操作は極めて単純で、イリジウム錯体触媒 2 の存在下、アルゴン雰囲気下の解放系にして 2,5-ジメチルピペラジンを加熱還流すれ

ば、水素化によって貯蔵した水素を 100% の収率で放出させることができた。本脱水素化の経時変化も調べており、図 7 に示したとおり、20 時間程度ですべての水素を取り出すことができる。

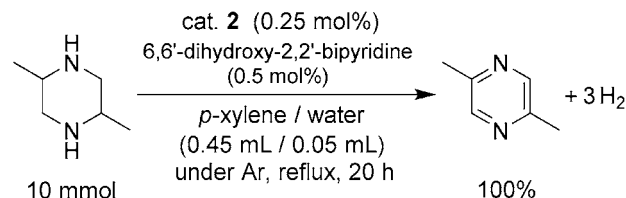


図 7 イリジウム錯体触媒 2 を用いた 2,5-ジメチルピペラジンの脱水素化

さらに我々は、連続的な水素化と脱水素化の繰り返し実験を行った。最初に 2,5-ジメチルピラジンを触媒 2 とともに、15 気圧の水素加圧条件下で反応させると、水素貯蔵が完全に進行し、すべて 2,5-ジメチルピペラジンへと変換された。今度は、アルゴン雰囲気下の解放系にして加熱還流すると 100% の水素を発生しながら、2,5-ジメチルピラジンを完全に再生した。この可逆的で連続的な相互変換は、少なくとも 4 回まで触媒性能の低下なく繰り返せることが明らかとなった (表 3)。このとき、水素の貯蔵、放出の両過程とも、140°C 以下で達成されており、本システムはエネルギーの投入量が少なく済むという特長を有すると考えている。

表 3 2,5-ジメチルピラジンと 2,5-ジメチルピペラジンとの可逆的相互変換に基づく水素貯蔵システム

cycle	yield of hydrogenation (%)	yield of dehydrogenation (%)
1	100	100
2	100	100
3	99	99
4	99	99

また、溶媒をまったく使用しない条件下での連続的な水素化と脱水素化も調べた (図 8)。水素化の際は 30 気圧とやや高圧の水素を必要とするものの、触媒 2 の存在下での 48 時間の反応によって 2,5-ジメチルピペラジンを 78% 収率で得ることができた。このとき、残りは原料の 2,5-ジメチルピラジンのままであるため、水素貯蔵システムに

おける大きな弊害とはならない。一方、脱水素化は良好に進行し、貯蔵した水素の全量をロスなく放出し、最初の状態に戻る。2,5-ジメチルピラジンの水素化における78%という収率を考慮して重量水素含有率を計算すると4.1%となることからみて、本触媒系は実用に十分耐えるシステムになったと考えている。

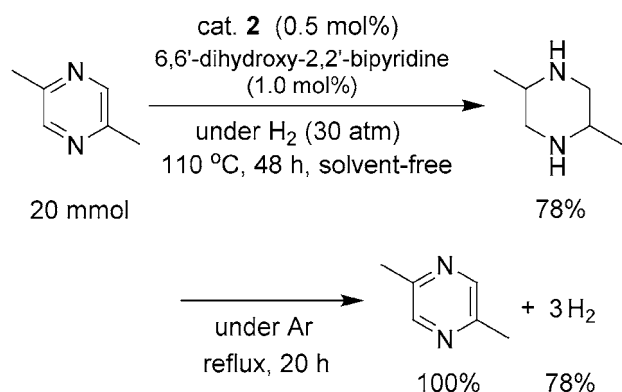


図8 無溶媒条件下における2,5-ジメチルピラジンと2,5-ジメチルピペラジンとの相互変換

### 3. 結言

以上本稿では、我々が進めてきた含窒素複素環式化合物を有機ハイドライドとして用いる水素貯蔵システムの開発経緯と現状について紹介した。特に、2.3で述べた2,5-ジメチルピペラジンと2,5-ジメチルピラジンとの間の相互変換に基づいた水素貯蔵システムの原型は、将来的な発展の基礎を成すものとして重要と考えている。今後は、(1) これまでに使用してきたイリジウム触媒よりも高性能かつ安価な触媒開発し、効率性や経済性を高める、(2) 触媒の長寿命化や失活した触媒の再生法を確立する、(3) 水素放出過程(脱水素化)の速度を高める研究に注力し、実用化の際に必要なとされる迅速な水素供給に見合う触媒系を確立する、といった新たなステージの課題の解決に取り組んでいきたい。

### 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、京都大学大学院人間・環境学研究科 山口良平名誉教授、池田知嘉子君、高橋禎憲君、田中結依君、小林昌登君、白石巧充君、和田智勝君らとの共同によって得たものであり、ここに厚く御礼申し上げます。

また、本研究の一部は、2016年度ENEOS水素基金の助成を受けて行われたものであり、深謝申し上げます。

### — 参考文献 —

1) Zhu, Q.-L., Xu, Q.; Liquid Organic and Inorganic Chemical Hydrides for High-Capacity Hydrogen

Storage. *Energy Environ. Sci.*, 8, 478 (2015).

- 2) Yamaguchi, R., Ikeda, C., Takahashi, Y., Fujita, K.; Homogeneous Catalytic System for Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 8410 (2009).
- 3) Fujita, K., Tanino, N., Yamaguchi, R.; Ligand-Promoted Dehydrogenation of Alcohols Catalyzed by Cp\*Ir Complexes. A New Catalytic System for Oxidant-Free Oxidation of Alcohols. *Org. Lett.*, 9, 109 (2007).
- 4) Fujita, K., Tanaka, Y., Kobayashi, M., Yamaguchi, R.; Homogeneous Perdehydrogenation and Perhydrogenation of Fused Bicyclic N-Heterocycles Catalyzed by Iridium Complexes Bearing a Functional Bipyridonate Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 4829 (2014).
- 5) Kawahara, R., Fujita, K., Yamaguchi, R.; Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Using Water-Soluble and Reusable Cp\*Ir Catalysts Bearing a Functional Bipyridine Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 3643 (2012).
- 6) Kawahara, R., Fujita, K., Yamaguchi, R.; Cooperative Catalysis by Iridium Complexes with a Bipyridonate Ligand: Versatile Dehydrogenative Oxidation of Alcohols and Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation between 2-Propanol and Acetone. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 12790 (2012).
- 7) Zeng, G., Sakaki, S., Fujita, K., Sano, H., Yamaguchi, R.; Efficient Catalyst for Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: Interplay of Theoretical and Experimental Studies. *ACS Catal.*, 4, 1010 (2014).
- 8) Fujita, K., Wada, T., Shiraishi, T.; Reversible Interconversion between 2,5-Dimethylpyridine and 2,5-Dimethylpiperazine by Iridium-Catalyzed Hydrogenation/Dehydrogenation for Efficient Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 10886 (2017).