

令和元年6月18日現在

機関番号：32606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14053

研究課題名(和文) 超原子価状態の活用による水素含有率の高い水素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen storage material with high hydrogen content by taking advantage of hypervalent state

研究代表者

狩野 直和 (Kano, Naokazu)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：00302810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：超原子価状態のリンを利用することで、水素含有率が高く、温和な条件で水素を発生できる優れた水素貯蔵材料の開発に挑戦した。そのための基本骨格となる超原子価リン-ホウ素結合をもつ化合物を、世界で初めて合成することに成功した。リン原子上の置換基を検討するとともに、ホウ素原子上の置換基を水素原子にした誘導体を合成した。水素を取り出す条件を検討した結果、穏和な条件でヒドリドないし水素分子として簡便に水素を取り出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究の過程で超原子価5配位リン原子と4配位ホウ素原子間に結合をもつ化合物を世界で初めて合成し、その構造と性質を明らかに出来た。このことは、化学物質の基本構造となる新規な化学結合の開発という点で、学術的に意義深い。この新結合をもつ化合物は安定であり、空気中で容易に取り扱うことが出来るため、将来的にそのような構造を組み込んだ材料への応用が期待できるという点で、社会的にも意義深いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We tried to develop new materials for hydrogen storage with high hydrogen content by taking advantage of hypervalent phosphorus compounds. In the course of our research, we synthesized the first stable hypervalent compounds bearing a pentacoordinated phosphorus-tetracoordinated boron bond. Some derivatives bearing different substituents on the phosphorus atom. Trihydroborate derivative was also synthesized. We could take hydrogen and hydride out from the trihydroborate derivative under mild conditions.

研究分野：有機元素化学

キーワード：化学結合 水素貯蔵 リン化合物 ホウ素化合物 転位反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境問題への意識の世界的な高まりを受けて、研究開始当初の社会的な情勢は、石油、石炭、天然ガス等の化石燃料を消費する石油社会から、燃料電池を使って自動車から排気ガスを出さないクリーンな水素社会への転換期にあった。爆発性気体の水素を輸送しながらエネルギー源として安全に使用するには、水素の安全な貯蔵が必要不可欠である。一般的に水素は金属製ガスボンベ中に高圧で貯蔵されるが、より効率的な方法として合金への吸蔵や、金属有機構造体(MOF)への吸着を利用する貯蔵方法が研究されていた。例えば、MOFへ水素を吸着させた場合、77Kという低温での重量水素密度が10%に達するMOFの例も報告されていた。ただし、金属は重いので輸送効率を下げるうえに、水素そのものの貯蔵は交通事故時の爆発の危険性が根本的問題として残る。そこで、水素の原料物質を水素貯蔵材料として利用し、必要な時に水素を発生させる化学的水素貯蔵が注目されていた。特に有望視されていたのは、分子量が軽く、水素含有率が19.8%と極めて高く、加熱により2分子以上の水素を放出するアンモニアボラン($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$)であった。実用化には20%以上の水素含有率が必要であるとされているため、水素含有率の観点では実用に近い値となっている。しかし、水素の発生に高温を要するため、水素発生方法の改良と、経済的観点からの水素含有率の向上が現実的な課題として残っていた。一方、研究代表者はいわゆる超原子価化合物(オクテットを超える数の価電子をもつ化合物)の研究に長年従事してきた。その過程で超原子価6配位リン-水素結合化合物の水素の特異な反応性を見出すとともに、超原子価5配位ケイ素同士の新結合を開発した。超原子価化合物の配位数の増加と反応性の高さは水素貯蔵材料に理想的であると考えられたため、それまでの研究で得られた知見を活かし、本研究を実施することとした。

2. 研究の目的

(1) 水素貯蔵に利用できる新規な構造をもつ化合物の合成

本研究の目的は、将来的に水素貯蔵材料として利用できる可能性をもつ水素含有率が高い新規な化合物を合成することである。高密度で水素を含むためには、中心原子に可能な限り多くの水素原子が結合した状態が理想的である。最も単純な方法は、アンモニアボランの窒素に結合する水素の数を増やすことである。しかし、窒素やホウ素を5配位にすると価電子数が10となって超原子価状態となるため、実現は非常に困難である。一方、窒素と同族の15族元素のリンは比較的容易に超原子価状態をとるので、超原子価状態の5配位や6配位のリン原子を利用できる。ただし、リン原子の超原子価状態を安定化するためには、一般的に電気陰性度の大きなハロゲン、酸素、窒素といった元素が置換することが必要であり、ホウ素のような電気陰性度が大きくない元素が置換した場合は、超原子価状態が不安定であると懸念される。実際に、この研究を行う以前には、超原子価のリン原子とホウ素原子との間に結合をもつ化合物の合成は報告されていなかった。そこで、本研究ではリン原子が5配位や6配位といった高配位の超原子価状態になり、安定な超原子価リン-ホウ素結合という新しい結合を創り出すことを第一の目的とした。このような新規な配位様式の結合を構築することは、基礎化学的に意義深く、有機元素化学の分野において重要な基礎研究である。

(2) 超原子価リン-ホウ素結合化合物の性質の解明

超原子価リン-ホウ素結合化合物から効率的に水素を発生する条件を調べるためには、初めにその性質を知る必要がある。そこで、新規に合成する超原子価リン-ホウ素結合の特性を解明し、それによって効率的な水素発生条件を探索することを第二の目的として設定した。最終的な目的化合物は、置換基がすべて水素の超原子価リン-ホウ素結合をもつ化合物である $[\text{NH}_4]^+[\text{H}_4\text{P}\cdot\text{BH}_3]^+$ や $[\text{NH}_4]_2^+[\text{H}_5\text{P}\cdot\text{BH}_3]^{2-}$ であるが、そもそもそのような結合は安定に実在できるか?ということすら明らかにされていない。そこで、まずはリン原子とホウ素原子がともに置換基をもつ化合物の性質を解明し、水素に置換することで化合物の性質と安定性を明らかにすることを目的に設定した。

(3) リン-ホウ素結合化合物の脱水素化

安定な超原子価リン-ホウ素結合化合物のうち、リン原子ないしホウ素原子に水素原子をもつものは脱水素化できる可能性がある。多数の水素原子を含有する化合物から脱水素化することができれば、水素貯蔵材料としての利用への道が開けると期待できる。そこで、脱水素化反応の最適な反応条件を見出す検討をおこなった。それにより、超原子価リン-ホウ素結合化合物を水素貯蔵材料として利用するという新しい概念が達成可能かどうかを解明することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 超原子価5配位リン-4配位ホウ素間結合の構築

アニオン性超原子価4配位リン化合物を種々の3配位ホウ素化合物に対して求核付加させることで超原子価リン-ホウ素結合を構築し、超原子価5配位リン-4配位ホウ素結合をもつ化合物を合成した。アニオン性超原子価4配位リン化合物の報告例はこれまでに2例しか報告されていないため、両方の化合物を用いて検討した。3配位ホウ素化合物については様々な化合物が市販されており、試薬として入手容易であるため、求電子性の高いものから低いものまで様々な3配位ホウ素化合物を検討した。

(2) リン-ホウ素結合化合物の性質の解明

反応後の生成物を ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P NMR スペクトル、マスマスペクトルによって分析し、超原

子価 5 配位リン-4 配位ホウ素結合が形成されているかどうかを調べた。リン-ホウ素結合が形成されていた場合は、適切な溶媒からの再結晶により単結晶を得て、X 線結晶構造解析によって構造を明らかにした。DFT 計算によって最適化構造を求めたのち、電荷分布、結合エネルギーを求めて、合成した化合物の性質を明らかにした。電気化学的測定により、酸化還元挙動を調べた。

(3) リン-ホウ素結合化合物の脱水素化

合成した超原子価 5 配位リン-4 配位ホウ素結合をもつ化合物が水素貯蔵材料として機能するかどうかを調べるために、脱水素化反応をおこなった。ホウ素原子上の水素原子はヒドリド性があると考えられたため、トリフェニルメタニウム (トリチル) カチオンの塩、トロピリウムカチオンの塩、メチルトリフラートを用いてヒドリド引き抜き反応を試みた。一方、リン原子上の水素はプロトン性があると考えられたため、強塩基である水素化カリウムを用いてプロトン引き抜きを試みた。リン原子とホウ素原子の両方に水素原子をもつリン-ホウ素結合化合物に対して、アンモニアボランの脱水素化に有用であったロジウム錯体を使用することで脱水素化を行った。

4. 研究成果

(1) 超原子価 5 配位リン-4 配位ホウ素間結合をもつ化合物の合成

アニオン性超原子価 4 配位リン化合物として、ヘキサフルオロクミルアルコールから調整される二座配位子を有するアニオン性リン化合物と、オルト-*N*-メチルアミノフェノールから調整される二座配位子を有するアニオン性リン化合物の二種類を用いて、種々のリン化合物と反応させた。THF 溶液中、室温でトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを反応させると、期待されたような超原子価 5 配位リン-4 配位ホウ素間結合をもつ化合物が得られた。しかし、ホウ素試薬としてトリクロロボランを用いた場合にはリン原子上が水素化されたヒドロホスホランと塩素化されたクロロホスホランが生成し、トリフルボラン/ジエチルエーテル錯体との反応ではヒドロホスホランが生成した。また、クロロカテコールボランとの反応ではクロロホスホランが生成した。一方、トリフェニルボラン、トリエチルボラン、トリメチルボラート、カテコールボラン、9-BBN、メトキシピナコールボランを作用させても反応は進行しなかった。これらの結果から、リン-ホウ素結合が形成されるためにはホウ素試薬側にある程度高いLewis酸性が必要であることがわかった。また、リン原子上の配位子として、カテコール、ピナコールに由来する配位子も検討したが、目的とするリン-ホウ素結合を有する化合物は合成できなかった。

ホウ素原子上が水素化された超原子価リン-ホウ素結合化合物を合成するために、ホウ素試薬として $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ を用いて反応させた。その結果、2種類のアニオン性リン化合物のいずれも反応してリン-ホウ素結合をもつ化合物が生成した。ヘキサフルオロクミルアルコール由来の配位子をもつ生成物は空気中で安定に取り扱えたが、オルト-*N*-メチルアミノフェノール由来の配位子をもつ生成物は不安定であり、不活性ガス雰囲気下で取り扱っても次第に分解していき、単離することが出来なかった。このことはリン原子上の置換基をさらに水素化しようとする不安定になることが示唆された。リン原子とホウ素原子がともに置換基をもたずに水素原子だけで置換された超原子価リン-ホウ素結合化合物を合成することは、安定性の観点から困難であることが示唆された。

(2) リン-ホウ素結合化合物の性質の解明

超原子価リン-ホウ素結合化合物を ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P NMR スペクトルによって分析し、マスマススペクトルおよび元素分析の結果とあわせて化合物を同定した。リン原子とホウ素原子が結合していることを反映して、 ^{11}B NMR および ^{31}P NMR において ^{31}P - ^{11}B 間のカップリングが観測された。ホウ素原子上がすべて水素化された生成物における ^{31}P NMR の化学シフト値は、同様の配位子をもつヒドロキシホスホランやクロロホスホランよりも低磁場に観測されることがわかった。一方、 ^{11}B NMR の化学シフト値は、 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{BH}_3$ よりも高磁場に観測されることがわかった。これらの化学シフト値はリン原子とホウ素原子の電荷分布を反映したものと考えられる。

X 線結晶構造解析によってリン-ホウ素結合化合物の構造を明らかにしたところ、リン-ホウ素結合長はホスフィンボラン等の一般的なリン-ホウ素結合化合物と同程度であり、リン原子が超原子価状態をとることによる構造的な影響は、それほど大きくないことがわかった。

結晶構造をもとに、DFT 計算によって最適化構造を求めたのち、電荷分布、結合エネルギーを求めて、合成した化合物の性質を明らかにした。分子軌道の様子を調べたところ、HOMO はリン-ホウ素結合の σ 軌道、ホウ素-水素結合の σ 軌道、酸素の孤立電子対に局在化していることがわかった。ホウ素原子上の水素原子の電荷はほぼ 0 であったが、分子全体がアニオン性であり、HOMO にリン-ホウ素結合の σ 軌道の寄与があることから、ヒドリドとしての性質を示すことが示唆された。

電気化学的挙動を調べるためにサイクリックボルタメトリーを測定したところ、不可逆な酸化波が観測された。酸化電位は同じ二座配位子を二組もつヒドロホスホランの場合と比べて低電位側に観測された。さらに掃引すると不可逆な第二酸化波も観測された。一方、還元側については還元波は観測されなかった。理論計算の結果とあわせて考えると、一段階目の酸化はリン原子上の二座配位子部分の酸化が起こったものと推定される。このリン-ホウ素結合化合物はアニオン種であることから、中性のヒドロホスホランよりも酸化が起こりやすくなったと考えられる。

(3) リン-ホウ素結合化合物の脱水素化

ホウ素原子上に水素原子を持つ超原子価 5 配位リン-4 配位ホウ素間結合化合物に対してトロピリウム塩を室温で作用させることにより、水素をヒドリドとして引き抜くことが出来た。シクロヘプタトリエンが副生したが、減圧留去することで除去することができた。溶媒をエーテルやベンゼンに交換すると、リン-ホウ素結合を保持したままホウ素原子上の水素原子の一つが酸素原子へと転位した化合物が得られた。得られた生成物ではリン原子とホウ素原子にともに水素原子が結合しているため、脱水素化反応を試みた。単純に加熱するだけでは水素分子は放出されなかったが、溶液にロジウム錯体を触媒量加えることで水素ガスの発生が確認され、脱水素化反応が進行した。脱水素化の前後での構造の変化を X 線結晶構造解析によって確認したところ、脱水素化によってリン-ホウ素結合長が 0.1 Å 程度短縮することがわかった。このような構造の変化は、ホウ素原子の混成状態が sp^3 混成から sp^2 混成になり、縮環部分の橋頭位に位置するホウ素原子周りの結合角が大きく広がることが原因であると考えられる。

以上の結果をまとめると、元々は $BH_3 \cdot THF$ のホウ素原子上にあった三つの水素原子が超原子価リン-ホウ素結合化合物という安定な形で貯蔵され、水素分子およびヒドリドとして放出できたこととなる。リン原子上の置換基を変えることは安定性の理由から達成できなかったが、このような超原子価リン-ホウ素結合をもつ化合物を安定に合成できたことと、その性質を明らかに出来たことは、基礎化学的に意義深い結果である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① N. Kano, N. J. O' Brien, R. Uematsu, R. Ramozzi, K. Morokuma, Trihydroborates and Dihydroboranes Bearing a Pentacoordinated Phosphorus Atom: Double Ring Expansion To Balance the Coordination States, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 56 巻, 2017, 5882-5885.
DOI: 10.1002/anie.201701718

[学会発表] (計 5 件)

- ① 狩野直和, 高配位状態にある典型元素間の結合の構築, 第 45 回有機典型元素化学討論会 (招待講演), 2018.
- ② Naokazu Kano, Fluorescent Azobenzenes Bearing Bis(pentafluorophenyl)boryl Groups, 4th NCTU-Gakushuin Symposium (招待講演) (国際学会), 2018.
- ③ Naokazu Kano, Nathan J. O' Brien, Synthesis and Structure of a Phosphinoboronate Ester Bearing a Fused Ring Framework, The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-15), 2018.
- ④ Yoichiro Koda, Nathan J. O' Brien, Naokazu Kano, Synthesis, Structure and Properties of Pentacoordinated Phosphorus-Tetracoordinated Boron Bonded Compounds Bearing N, O-Bidentate Ligands, 第 44 回有機典型元素化学討論会, 2017.
- ⑤ 幸田陽一郎, Nathan J. O' Brien, 狩野直和, N, O-二座配位子を用いた 5 配位リン-4 配位ホウ素結合をもつ化合物の合成とその構造, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

[図書] (計 1 件)

- ① Naokazu Kano, Organosilicon Compounds 1st Edition, Theory and Experiment (Synthesis), Vladimir Ya. Lee 編, Elsevier, Vol. 1, 2017, pp. 645-716, .

[その他]

ホームページ等

<https://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20180132/research.html>