

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560947

研究課題名(和文)メソポーラスな有機シリカを担体とする新規な固体酸触媒(固定化錯体触媒)の開発

研究課題名(英文)New heterogeneous acid catalyst using a mesoporus organosilica as a support

研究代表者

押木 俊之(Oshiki, Toshiyuki)

岡山大学・自然科学研究科・講師

研究者番号：80311794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：当初計画どおりに研究は進まなかった。研究の端緒となった論文の実験項に、ことごとく再現性の問題があった。固定化触媒の鍵となるルテニウム錯体の合成でさえも、多くの試行錯誤を繰り返し、当初目標とした固体酸触媒の開発には至らなかった。しかし、新規な固定用錯体触媒の合成には成功し、その収率改善も達成した。また、固定化用の新たな錯体触媒も複数合成することに成功した。また新触媒系によるベックマン転位もみつかった。

試行錯誤の中でさまざまな知見は得られ、個人的には非常に重要と確信する研究課題をみつけた。すでに研究期間は終了したが、これらの得た知見を活かして、今後も固体酸触媒の研究は継続する。

研究成果の概要(英文)：Several new ruthenium and iridium complexes for supported catalyst were synthesized, These complexes act as a catalyst for hydration of nitriles under neutral conditions.

研究分野：触媒化学

キーワード：ニトリル水和 ルテニウム錯体 イリジウム錯体 酸触媒 ベックマン転位 水和反応 シリカ

1. 研究開始当初の背景

私は本研究応募時まで、民間企業との共同研究を含め、JST や NEDO などの課題解決型(当時)の競争的資金を数多く獲得し、実用化を指向する大学での研究開発で成功を収めてきた。大学は多様な研究があつてしかるべきであり、私自身は得意とする実用化を指向する自らの研究方針にならぬ疑念を抱いていない。

しかしながら「科研費が獲得できない者は人にあらず」かのごとくの圧力が学内外から高まっていることはいうまでもなく、科研費を申請すること自体が、その組織にとって重要らしい。10 年間に渡り私は科研費は不採択であり、配属学生もゼロなので全く気が進まないものの、まだやったことのない領域の研究を進めるきっかけにする意味合いも込めて、申請することにした。

具体的には、これまで自らが研究を深めてきた錯体触媒から、固体触媒の領域へ踏み込む第 1 歩となる研究計画を着想した。高活性、高選択性の錯体触媒の特性を活かしたまま、錯体化学者の視点から固体触媒表面を捉え、触媒回収などで優位性をもち、かつ産業上の観点からも重要な固体酸触媒の開発に取り組むことにした。

2. 研究の目的

中性条件下、水中で機能する新たな固定化錯体触媒の開発は、①環境対応性、②錯体触媒の高選択性、③回収容易な固体触媒、の観点から、社会的にも重要な課題である。本研究では、独自に開発した水中機能型ルテニウム錯体触媒を、類似官能基を有するメソポーラス有機シリカへ固定する。触媒構造と活性相関を解明し、ニトリル水和反応において長寿命な触媒の創製を目指した。

さらに、新たに合成した固定化錯体触媒(固体酸)について、酸が触媒する他の有用な反応(ベックマン転位等)への適用性を探索し、硫酸を代替する環境調和型固体酸触媒の新領域を開拓することを目指した。

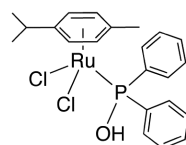
3. 研究の方法

本研究計画では、下記の 2 つの項目を並行して行う。

- (1) 芳香環交換反応によるメソポーラス有機シリカへのルテニウム錯体触媒 A の固定化
- (2) 活性向上につながるルテニウム錯体の電子状態の制御

私はこれまでに、芳香環(シメン)と水酸基を有する錯体触媒 A の高活性ニトリル水和触媒としての機能を研究してきた。水中で機能する錯体触媒 A は、分子内の水酸基が中性条件下で水分子を活性化し、水和反応を加速する特長を持つ。本研究では、メソポーラス有機シリカに錯体触媒 A 等を固定化し、高活性かつ長寿命の固定化触媒を創製する。この触媒の性能と担体の表面構造の相関性を明らかにし、新たな固体酸触媒としての適用可能

性を明らかにする。



錯体触媒 A

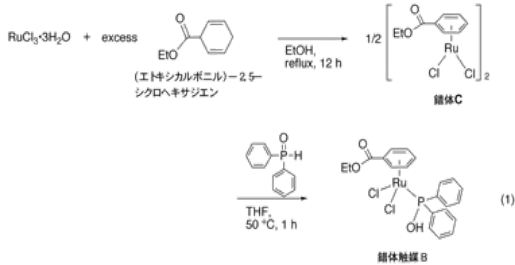
メソポーラス有機シリカは、拡散律速が起こらない理想的な触媒担体であることが実証され始めており、その表面の規則性からも構造制御された固体触媒系として期待が高い物質系である。

4. 研究成果

当初計画どおりに研究は進まなかった。事前の文献調査でわかった、研究の端緒となった論文の実験項に、ことごとく再現性の問題があった。固定化触媒の鍵となるルテニウム錯体の合成でさえも、多くの試行錯誤を繰り返して、当初目標とした固体酸触媒の開発には至らなかった。

しかしながら、下記に記すとおり試行錯誤の中でさまざまな知見は得られており、さらには本研究で新たに取り組んだ有機シリカについて極めて有用な助言を得るとともに、個人的には非常に重要と確信する研究課題をみつけた。すでに研究期間は終了したが、これらの得た知見を活かして、今後も固体酸触媒の研究は継続する。

(1) 芳香環交換反応によるメソポーラス有機シリカへのルテニウム錯体触媒 A の固定化
錯体触媒 A 相当で、メソポーラス有機シリカに担持可能な、ルテニウム錯体触媒 B (新規化合物)は、THF 溶媒中、50 °C で 1 時間、リン化合物と反応させることにより、収率 99% で合成することができた。このルテニウム錯体触媒 B は当初、文献(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 262)を参考にして合成を試みた。錯体 10 数ミリグラムまでは合成できたが、100 ミリグラム程度に量を増やしただけで実験に全く再現性がなくなった。OH 基を有するホスフィン特有の現象なのか、うまくいかない原因の切り分けを進めたが、抜本的に合成条件を見直すことにした。錯体触媒 B の熱安定性の問題なのか当初は不明であり(新規化合物のため)、この解明が触媒性能の向上にもつながるとは思ったが、とにかく錯体触媒 B を得ないと先に進めないで、合成条件の検討を急いだ。さまざまな極性反応溶媒を用いて試行錯誤し(錯体触媒 B の溶解性が想像よりはるかに悪い)、溶解性が低い理由はエトキシカルボニル基であることを突き止めた。最終的には、THF 中で短時間反応させる方法に到達した。より長時間(あるいは高温)の反応では、配位性の THF がルテニウム中心に配位することにより、目的錯体の分解が起こることも明らかになった。すなわち錯体触媒 B が得られる反応条件は非常に限られていることがわかった。



なお、錯体触媒 B の配位子であるエトキシカルボニル)-2,5-シクロヘキサジエンの合成も極めて難航した。さまざまな条件(特に攪拌条件)を検討した結果、丸底フラスコで -40 °C 付近で反応することにより、5 グラムの配位子を収率 67% で再現性よく得ることに成功した。難航した原因は、フラスコ形状の違いによる金属ナトリウム粒子(反応剤)の分散状態の変動である。筒型のフラスコ(セパラブル)では目的の配位子の収率は 0% である。原因究明のためモデル実験を繰り返し、フラスコ形状を変えたときの粒子の分散状態も調べた。その結果、丸底フラスコでないと、金属ナトリウムが均一に分散しないことが初めて明らかとなった。

メソポーラス有機シリカへ錯体を担持するため、メソポーラス有機シリカの合成を進めた。芳香環を有するメソポーラス有機シリカを、公知文献に従い合成したが、再現性がとれず、さまざまな条件を変えた繰り返し実験でも均質なメソポーラス有機シリカが得ることができなかった。

メソポーラス有機シリカの第一人者である稲垣博士が鳥取大学で講演する機会があり、直接相談してみた。率直な疑問を述べたところ、稲垣博士はたいへん丁寧に応じてくださり、エマルション系で合成されるメソポーラス有機シリカには、その合成法にさまざまな工夫があり、必ずしも再現性が確実に取れるわけではないことがわかった。いくつかの注意点があり、また有力な研究者も紹介いただき、たいへん有意義な議論ができた。

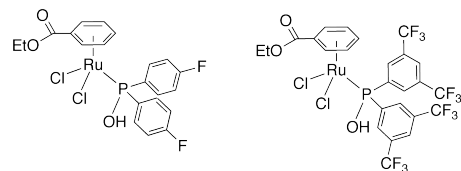
もう一点、メソポーラス有機シリカの合成では、リットルクラスのフラスコを用いても目的とするメソポーラス有機シリカは 1 グラム以下しか得られないことも、自ら実験したことにより、よく実感できた。メソ孔をもつ多孔体(メソポーラス物質)を扱う研究者にいろいろ聞いてみたところ、メソポーラス有機シリカのような界面活性剤をテンプレートとする水溶液中での懸濁合成では、再現性が低く、さらには多量の水を使いながら、得る目的物質は極めて少量にとどまるなど、多くの問題点があることが顕在化してきた。すなわち、環境・エネルギー分野への利用展開で注目を集めているメソポーラス物質は、そもそもその製造プロセス(特に大量製造法)に多くの課題を残していることが、本研究を

進めることにより判明した。

とにかく 1 バッチで大量につくれないので、メソポーラス有機シリカの調製段階を分けてとらえて、各段階の反応から均質な粒子を確実に得るための条件探索を開始した。適切な知財確保の観点から詳細は省くが、調製条件を変えることにより、比較的均質な相から粒子生成が可能なることを実験的に確認できた。細孔の鑄型となる分子の分子構造を変えることにより、相の形成条件が大幅に変わること、特に、これまでほとんど着目されていないであろう現象を確認することに成功した。

そして、さまざまな条件下でのメソポーラス有機シリカの調製を試み、従来よりも空時収率(特に濃度)を高めて目的物を得るための目処をつけた。

(2) 活性向上につながるルテニウム錯体の電子状態の制御



錯体触媒 B の誘導体に相当する 2 種類の錯体を合成した。合成収率はどちらも 99% だった。右の錯体についてアクリロニトリルの水和触媒としての機能評価をしたが、錯体触媒 B の活性と差は認められなかった。このような電子吸引性置換基を導入して電子状態を制御することで触媒活性の向上を予測したが、結果は芳しいものではなかった。リン配位子の立体的な因子についての検討が必要と思われる。

これらとは別に、中性条件下で水を活性化しうる概念として新しい P,N-ハイブリッド配位子を新たに設計した。この新たな配位子を合成し、分光学的に構造を決定した。さらにあるルテニウム錯体と混合して、アクリルアミド製造試験を実施したが、このルテニウム錯体は不適であった。

また、これまであまり使われたことのない酸素系多座配位子に着目した。その結果、この酸素系多座配位子を有する錯体(イリジウム系を含む)でニトリルの水和反応が、水の沸点以下の 100 °C 以下で進行することを見出した。この成果については、PacifiChem2015 での発表を申し込んだ。並行してルテニウム系触媒による中性条件下でのベックマン転位反応にも取り組んだ。

以上、論文の再現性の問題に始まり、研究は難航を極めた。また最終年度まで学生ゼロのまま、ひとりで研究を進めたので進行度も非常に遅かった。

右顧左眄して科研費を申請することは、やはり人の本筋としておかしいことを痛感したので、周囲に惑わされずに今後は自らの得

意とする産業界と連携する研究を進めていきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

1. 押木俊之: "産業界と連携した革新的な錯体触媒プロセスの開発" ケミカルエンジニアリング, 査読無, 65. 93-100 (2014)

[学会発表](計 10 件)

1. 押木俊之: "耐熱・高絶縁性 C5 樹脂を製造するルテニウム触媒のキログラム規模合成" 岡山大学新技術説明会. (20131217-20131217) JST 東京本部別館ホール
2. 押木俊之: "低炭素社会を先導する革新的触媒技術開発" 中国地域国立 5 大学連携事業「化学分野における大学研究シーズ説明会」(招待講演). (20121116-20121116). 岡山大学工学部
3. 押木俊之, 川上由起子, 村中誠: "アクリロニトリルの水和反応を触媒するイリジウム錯体" 秋田大会(第 42 回石油・石油化学討論会). (20121011-20121012). 秋田キャッスルホテル
4. 押木俊之, 川上由起子, 村中誠: "アクリルアミド製造用のルテニウム錯体触媒" 第 110 回触媒討論会. (20120924-20120926). 九州大学伊都キャンパス
5. Toshiyuki Oshiki, Yukiko Kawakami, Makoto Muranaka: "Homogeneous Hydration Catalysts for the Production of Acrylamide Using a Minimum Amount of Water Under Neutral Conditions" 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis. (20120709-20120713). Toulouse, France
6. 押木俊之, 川上由起子, 村中誠: "ニトリルヒドラーゼと、アクリルアミド製造用錯体触媒の作用機構の関連性" 第 22 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム(SRM2012). (20120531-20120602). 金沢大学宝町キャンパス

7. Toshiyuki Oshiki: "Toward Industrial Applications of Homogeneous Catalysts" HANNOVER MESSE 2012. (20120423-20120427). ドイツ、ハノーバー

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cc.okayama-u.ac.jp/~oshiki/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

押木 俊之 (Toshiyuki Oshiki)

岡山大学・大学院自然科学研究科・講師

研究者番号: 80311794

(2)研究分担者

なし ()

研究者番号:

(3)連携研究者

なし ()

研究者番号: