

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：23701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26670005

研究課題名(和文) ステンレス鋼のメカノケミカルの活性化法を基盤とする無機・有機複合型反応の開拓

研究課題名(英文) Development of inorganic and organic reactions using stainless steel-mediated mechanochemical activation

研究代表者

澤間 善成 (Sawama, Yoshinari)

岐阜薬科大学・薬学部・講師

研究者番号：80552413

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)：水素は、次世代エネルギーとして注目されており、有機反応においては古くより還元剤として用いられる。我々は、遊星型ボールミルを用いたステンレ製ボールの衝突エネルギーを利用することで、水ならびに炭化水素から水素が効率的に生成することを見出した。この反応では、ステンレスの構成金属であるクロムが重要な役割を担っていることを明らかとした。また、発生する水素の有効利用法として、ステンレスが含有するニッケルを触媒とした有機化合物への接触水素化へと応用した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen is the important energy source and utilized as a reductant in organic synthesis. We have developed the efficient hydrogen generation method by the mechanochemical degradation of water or alkanes using stainless steel balls. Among the components (Fe, Cr, Ni) of stainless steel, Cr was found to be most important to degrade the water or alkanes to generate hydrogen. Ni metal could be a catalyst in the reduction of organic compounds using in situ-generated hydrogen.

研究分野：有機合成化学

キーワード：水素発生 水 炭化水素 メカノケミカル ボールミル ステンレス

### 1. 研究開始当初の背景

クリーンなエネルギー源の開発は、全世界共通の課題である。その中でも水素ガスは、燃焼により水のみに変換されるため次世代型のエネルギーとして注目されている。また、重水素ガスは現在精力的に開発研究が進められている核融合発電の必須原料となるが、戦略物質であるため日本国では製造されておらず、輸入に制限があり高価であることが問題である。更にメタンハイドレード(メタンガスの包接水和物)も天然ガスと同様に良いエネルギー源となるが、海底深くに埋蔵されており採掘に課題が残されている。一方、ボールミルは粉体の微細化を目的として開発された機械であり、薬学領域では薬剤の微細化による吸収性の向上などに利用される。その中でも遊星型ボールミルは、天板と容器が自転・公転の関係で回転するため、容器内に封入したボールを効率良く衝突させることができる。この場合、生成物へのコンタミを避けるため、通常は硬度が高いジルコニア( $ZrO_2$ )製のボールと容器が使用されることが多い。我々は、0 価の鉄(Fe)・ニッケル(Ni)・クロム(Cr)で構成されるステンレス鋼、中でも最も安価で汎用される SUS304 製のボールを遊星型ボールミルで衝突させるのみで、水( $H_2O$ )が分解され水素( $H_2$ )が発生することを見出した。また、重水 ( $D_2O$ : 水中に 150 ppm 含まれているため無尽蔵に得られる)を原料とした重水素( $D_2$ )ガス発生にも応用できる。また、炭化水素からも水素を取り出すことができることを明らかとしていた。ステンレス鋼は錆びにくい素材として生活の中で汎用されるが、無機あるいは有機反応の触媒として利用された例は無い。そこで、これら水素発生法の効率化と共に、ステンレス鋼の構成金属の特性を活かした反応開発に取り組むこととした。

### 2. 研究の目的

(1) 水からの水素発生法と有機化合物への水素固定化への応用

SUS304 製の容器に水と SUS304 ボールを入れ、遊星型ボールミル装置を用いて回転すると水素が発生する。この時、酸素ガスは発生しない。そこで、水素発生を効率化し、SUS304 の構成成分である Fe, Cr, Ni の金属特性を明らかとする。

(2) 炭化水素を原料とした水素発生法の開発と応用

上記水素発生法と同様の操作で、炭化水素が分解され水素が発生することを見出した。そこで、水素の取り出しにおける最適炭化水素を決定するとともに、用事調製した水素を用いた有機化合物への水素固定化反応へと応用する。

### 3. 研究の方法

—水素発生検討—

遊星型ボールミル専用容器に水もしくは炭化水素を添加し、各種ボール(素材、サイズ、個数の異なるものなど)を添加し、各回転数で回転した。内温・内圧を経時的に測定可能な専用容器(80 mL)を用いることで、水素の発生速度を観測した。また、得られたガスを GC/MS を用いて分析した。遊星型ボールミル機としては、密封性の高い容器が装着可能で、高回転数(1,100 rpm)が獲得できるフリッチュ製遊星型ボールミル(Fritsch Pulverisetle Premium Line 7: PLP-7)を用いた。また、SUS304 の構成金属の特性検討では、 $ZrO_2$  製の容器(20 mL)とボールを使用した。

—有機化合物への水素固定化—

有機反応には、簡易化型遊星型ボールミル(Fritsch Pulverisetle Classic Line 7: P-7)を用いた。専用容器に水(もしくは炭化水素)と有機化合物ならびに SUS304 製ボール(直径 ca. 5 mm)を添加し、800 rpm で回転した。反応後、濾過し  $^1H$  NMR を用いて反応性を解析した。

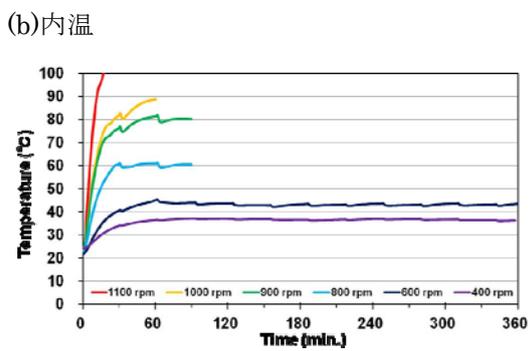
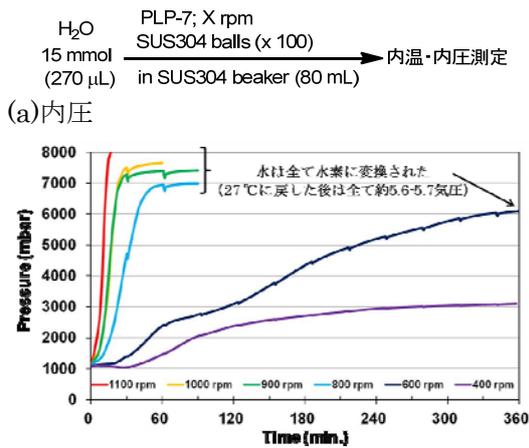
### 4. 研究成果

(1) 水からの水素発生法と有機化合物への水素固定化への応用

① SUS304 製ボールを用いた水素発生効率の比較検討

内温・内圧が測定可能な SUS304 製専用容器に、水(15 mmol)と SUS304 製ボール(100 個、直径 ca. 5 mm)を加え、各回転数における内温・内圧変化(水素発生効率)をモニタリングした(図 1 (a) 内圧, (b) 内温)。800 rpm 以上の回転数では、1 時間以内に水は全て分解された(図 1 (a))。一方、600 rpm では水の分解に長時間を必要とし、400 rpm では殆ど反応は進行しなかった。600-1,100 rpm での最終内圧は異なるが、それは各回転数における内温の違いによる気体の膨張に起因している(図 1 (b))。反応後、27 °C まで冷ますと、全て約 5.6-5.7 気圧を示しており、理論計算上約 15 mmol の気体が発生したことになる。GC による発生気体の組成を分析したところ、水素が主として観測され、酸素は全く観測されない。すなわち、水 15 mmol から水素 15 mmol が定量的に生成したことになる(式 1)。水由来の酸素原子は、SUS304 構成成分である鉄などにトラップされ、黒色粉末が副生している。更に、異なる金属組成を持つ各種ボールを用いて内圧変化を観測した(図 2)。その結果、SUS304 と同金属成分を持つ SUS316 でも同様に水素が効率良く発生し、Ni や Cr の含有率が低い SUJ-2 や Carbon steel 製ボールを用いた場合には全く水素が発生しないことが明らかとなった。すなわち、水から水素発生には SUS304 の構成金属の内、Cr もしくは Ni が必要であることが示唆された。

図1：SUS304 製ボールを用いた水の分解における内温・内圧変化



式1：GC/MSによるガス組成分析結果

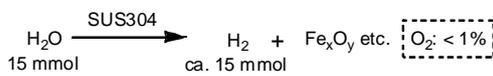
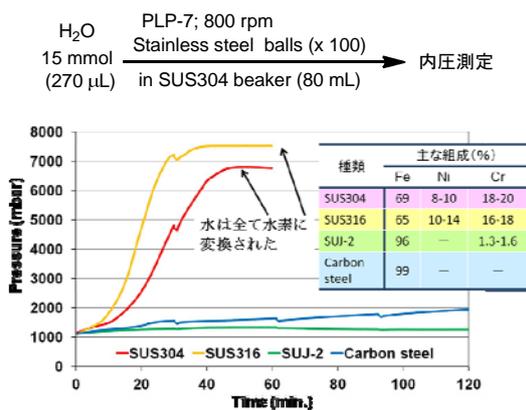


図2：各種ボールによる水の分解効率

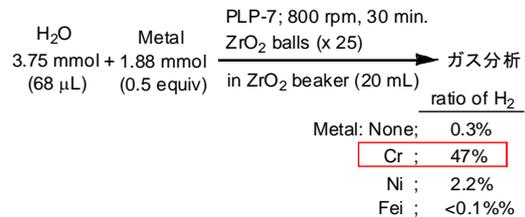


②必須金属の同定

水からの水素発生における必須金属を同定するために、 $\text{ZrO}_2$  製の容器とボールを用いて水素発生効率を比較した。SUS304 製容器を用いた水素発生実験では 80 mL の容器を用いたが、 $\text{ZrO}_2$  製容器は 20 mL サイズしか保有していなかったため、水やボールの添加

量を全て 1/4 スケールで検討した (式2)。 $\text{ZrO}_2$  製の容器やボールを用いた際には、水素は全く発生しないことを確認している。そこで、水に対して 0.5 当量の Fe, Cr もしくは Ni を添加し反応したところ、Cr を添加した場合のみ水素が効率良く発生することを、GC で確認した。

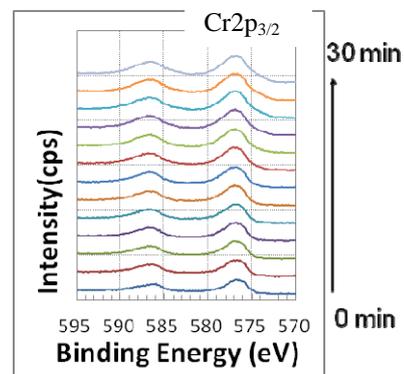
式2：水分解における必須金属



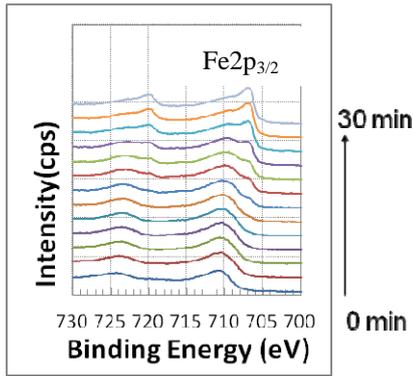
続いて、SUS304 製ボールを用いた水の分解において副生する黒色粉末を X 線光電子分光法 (XPS) を用いて解析した (図3)。黒色粉末の表面は空気中の酸素により容易に酸化されるため、Fe, Cr, Ni 全ての金属が酸化物として観測された。これは未使用の SUS304 粉でも同様の結果が得られる。そこで、Ar スパッタリングにより金属表面を徐々に削っていく、内部金属の酸化状態を観測した。SUS304 粉の場合は、掘削により内部は全て 0 価の金属で構成されていることが明らかとなったが (未記載)、水分解後の黒色粉末においては、Cr は内部まで酸化クロムであり (図3 (a))、Fe は酸化鉄と 0 価の Fe の混合物として観測された (図3 (b))。すなわち、式2示した金属添加効果の結果も併せて考察すると、Cr に水から電子移動することで水の分解が開始され、その後 Cr—Fe 間で電子授受を経由し、水の効率的な分解が促進されるものと考えられる。

図3：水分解における副生物の XPS 測定

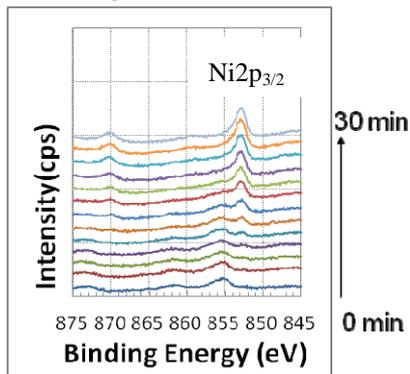
(a) 570-595 eV range



(b) 700-730 eV range



(c) 845-875 eV range



### ③ 水から発生する水素を用いた有機反応への応用

図3に示した XPS の結果から、水の分解において、Ni は 0 価を維持していることが示唆された (図 3 (c))。有機反応において、Ni は接触水素化の触媒として使用されている (例えば、ラネーニッケルなど)。そこで、SUS304 を用いることで、水から水素が発生すると同時に、構成成分の 1 つである Ni(0) を触媒とした接触水素化が進行すると考えた (図 4)。種々反応を精査した結果、基質に対して 30 当量の水を加え攪拌するのみで、アルキン・アルケン・芳香族ハロゲン・ニトロ基・ケトン・アジド基の還元が円滑に進行し、対応する還元体が得られることを見出した。

図 4 : 水を還元剤とした接触水素化

Substrate (0.5 mmol)  $\xrightarrow[\text{in SUS304 beaker (12 mL)}]{\text{H}_2\text{O (30 equiv), SUS304 Balls (x 50), P-7; 800 rpm, 12 h}}$  Product

Substrate	Product	Substrate	Product
	 69 %		 78 %
	 100 %		 76 %
	 95 %		 70 %
	 53 %		 88 %
	 70 % 1: 85 %		 70 %

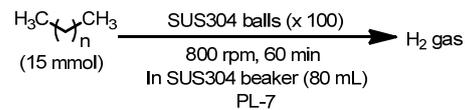
ちなみに、これら反応を実現するには直径 ca. 3-5 mm の SUS304 製ボールを用いることが重要であり、800 rpm で回転することで収率良く水を還元剤とした接触水素化が進行する。また、水の代わりに重水を用いることで、水分解とほぼ同等の効率で重水素ガスが発生することも確認しており、還元性官能基を持つ有機化合物を共存させることで、重水素原子導入を伴った還元 (重水素原子の固定化) が進行することも明らかとした。

### (2) 炭化水素を原料とした水素発生法の開発と応用

#### ① 炭化水素の分解による水素発生

炭化水素 (アルカン) は安定な化合物であり、炭素-水素結合の切断を伴う水素発生には多大なエネルギーが必要である。しかし、遊星型ボールミルを用いた SUS304 の衝突エネルギーを利用することで、水の分解と同様に炭化水素の分解が進行し、水素が発生することを見出した (図 5)。炭素数 5-7 のペンタン・ヘキサン・ヘプタンを原料とすることで水素ガスが発生すること明らかとなり、炭素数 10 のデカンからは全く水素発生が確認されなかった。またペンタン・ヘキサン・ヘプタンの分解では、メタンが同時に観測されており、炭素-炭素結合切断反応も同時に進行していることが判明した。すなわち、この反応は低級炭化水素を原料としたメタンや水素の混合エネルギー源の調製法と見なすことができる。水素発生効率に改善が必要であるが、有機化合物の水素固定化反応にも応用できる。また、炭化水素においても水の分解同様に、Cr が重要金属であることも確認した。

図 5 : 炭化水素の分解による水素発生



alkane	pentane <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	hexane <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	heptane <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	decane <i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
gas amount <sup>a)</sup>	230 mL	125 mL	115 mL	80 mL
N <sub>2</sub>	21% (2.16 mmol)	46% (2.57 mmol)	44% (2.26 mmol)	—
O <sub>2</sub>	2.8% (0.29 mmol)	2.1% (0.12 mmol)	1.5% (0.08 mmol)	—
CH <sub>4</sub>	23% (2.36 mmol)	15% (0.84 mmol)	12% (0.62 mmol)	—
H <sub>2</sub>	9.1% (0.93 mmol)	19% (1.06 mmol)	40% (2.05 mmol)	—

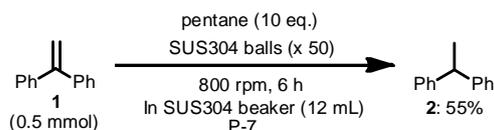
#### a) 内部ガスと発生ガスの総ガス量

#### ② 炭化水素を原料とした有機化合物への水素固定化反応

詳細に反応条件を検討した結果、水素発生量の多いヘプタンを用いるよりも (図 4)、水素発生量が最も少ないペンタンを水素源

とすることで有機化合物の水素固定化（接触水素化）が効率良く進行した（式3）。

式3：ペンタンを用いた接触水素化



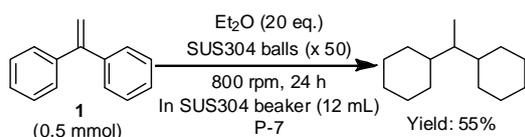
また、炭化水素を酸素原子で介して連結した構造を持つエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ : ジエチルエーテル) からも効率良く水素が発生した (図6)。興味深いことに、芳香属化合物が共存すると、芳香核還元反応が進行する (式4)。芳香環は共鳴安定化されており、接触水素化には過酷な反応条件が必要である。また、シクロヘキサン化合物は3分子の水素源として利用可能であり (有機ケミカルハイドライド法)、芳香環からの効率的合成法 (還元) の開発が望まれている。すなわち、エーテルを添加して遊星型ボールミルで回転するのみで、核還元反応が進行することは、水素とは異なるエネルギー源の合成法として注目に値する。

図6：エーテルの水素源としての利用

reagent	gas amount <sup>a)</sup>	gas component		
		$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$
pentane	230 mL (2.16 mmol)	21% (0.29 mmol)	2.8% (0.29 mmol)	9.1% (0.93 mmol)
$\text{Et}_2\text{O}$	135 mL (1.93 mmol)	32% (0.12 mmol)	2.0% (0.12 mmol)	50% (3.01 mmol)

a) 内部ガスと発生ガスの総ガス量

式4：エーテルを用いた芳香核還元反応



以上本研究では、水素ならび炭化水素を原料とした水素の効率的発生法を確立し、SUS304を構成する金属効果を明らかとした。得られた知見を活かし、より効率的に水素を取り出せるステンレス様合金の製造に活かしていきたい。また、前述した反応のみならず、類似手法により窒素からのアミン類合成や、他の有機反応にも応用可能であることも明らかとしている。まさに萌芽的な研究を遂行し、様々な無機・有機反応への発展が期待される成果を挙げることができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- (1) Yoshinari Sawama,\* Miki Niikawa, Yuki Yabe, Ryota Goto, Takahiro Kawajiri, Takahisa Marumoto, Tohru Takahashi, Miki Itoh, Yuuichi Kimura, Yasushi Sasai, Yukinori Yamauchi, Shin-ichi Kondo, Masayuki Kuzuya, Yasunari Monguchi, Hironao Sajiki\*  
Stainless-Steel-Mediated Quantitative Hydrogen Generation from Water under Ball Milling Conditions  
*ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 683-689.  
DOI: 10.1021/sc5008434
- (2) Yoshinari Sawama,\* Takahiro Kawajiri, Miki Niikawa, Ryota Goto, Yuki Yabe, Tohru Takahashi, Takahisa Marumoto, Miki Itoh, Yuuichi Kimura, Yasunari Monguchi, Shin-ichi Kondo, Hironao Sajiki\*  
Stainless-Steel Ball Milling Method for Hydro-/Deutero-generation using  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  as a Hydrogen/Deuterium Source  
*ChemSusChem* **2015**, *8*, 3773 – 3776.  
DOI: 10.1002/cssc.201501019

[学会発表] (計2件)

- (1) ○ Yoshinari Sawama, Miki Niikawa, Takahiro Kawajiri, Ryota Goto, Yasunari Monguchi, Hironao Sajiki  
Stainless steel-mediated hydrogen generation from water under ball milling and its application  
The international chemical congress of pacific basin societies 2015 (Pacificchem 2015), 2015年12月15-20日、Honolulu, Hawaii, USA
- (2) ○ 後藤諒太、澤間善成、新川美紀、本田彬恵、門口泰也、佐治木弘尚  
有機分子を水素源としたメカノケミカル的水素発生法と還元反応への応用  
第40回反応と合成の進歩シンポジウム、2014年11月10-11日、仙台

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤間 善成 (SAWAMA YOSHINARI)

岐阜薬科大学・薬学部・講師

研究者番号：80552413