

空气中で安定で再生・再利用可能な有機合成用金属錯体触媒の開発と実用化



大学院理工学研究部(工学)
教授 会澤 宣一

研究分野

Research area

無機化学 合成化学 高分子化学 機能物質化学

研究のキーワード > 金属錯体化学, 有機金属化学, 錯体・有機金属触媒, 機能性高分子

研究内容

Research content

有機液晶や有機EL素子等の電導性有機材料の精密合成には、ホスフィンPd(0)錯体等の低酸化数金属錯体を触媒とした炭素-炭素カップリング反応が極めて有用であるが、嫌気下での反応が必要であり、触媒の再生・再利用が困難であるため、Pd(0)触媒の工業的実用化の妨げになっている。このような背景から空气中で安定に扱うことができ、再生・再利用可能な、実用的なPd(0)等の低酸化数金属錯体触媒の開発を行なっている。

研究のポイント

Research point

1. ホスフィン硫化物を配位子に用いることによって、空气中でも安定に使用できる有機合成Pd(0)触媒を開発できた。
2. 本触媒は硫黄との反応で再生可能である。
3. Pd(0)をホスフィン硫化物高分子に担持させることによって、固体触媒としてリサイクルを容易にした。
4. 他の遷移金属錯体でも実用的な有機合成錯体触媒を合成できる。

産学連携への取組、期待

現在、パラジウム触媒は有機精密合成に欠かせないものとなった。触媒がリサイクルできることによって、配位子の有機リン系化合物や高価なパラジウム塩を廃棄せずに使用できる。また、本触媒ではホスフィンの酸化による触媒の分解は、空气中でも起こらないため、嫌気条件ではなく、反応過程を低コスト化できる。(特許番号: 5135582、名称: パラジウム錯体及びその製造方法、触媒並びに反応方法、登録日: 2012年11月22日、発明者: 会澤宣一、出願人: 国立大学法人富山大学)

さらに、現在新しい触媒反応の開発を行っている。

研究 REPORT

ホスフィン硫化物Pd(0)錯体(図1)は空气中でも酸化されずに高い触媒活性を示す。反応終了後、再び反応基質を添加すると反応が再び開始したことより、基質が消費され触媒サイクルが回っていても、空气中で本Pd(0)触媒は分解しないことが判明した。

そこで、ホスフィン硫化物Pd(0)高分子錯体を合成し(図2)、反応後濾過してリサイクルを容易にした。炭素-炭素カップリング反応(鈴木-宮浦カップリング)を空气中高温(125℃)で繰り返し行なったが、ほとんど触媒活性が落ちなかった(図3)。

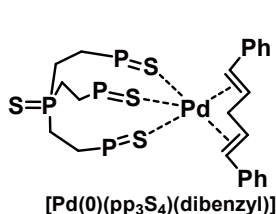


図1 ホスフィン硫化物Pd(0)錯体

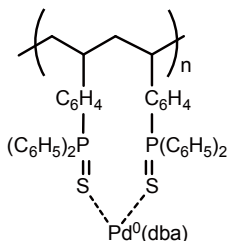


図2 ホスフィン硫化物Pd(0)高分子錯体

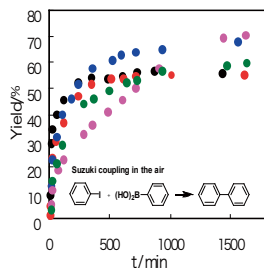


図3 カップリング反応の繰り返し実験例
(1回目●、2回目●、3回目●、4回目●、5回目●)

複雑な構造を持つ有機分子の合成



大学院理工学研究部(工学)
教授 阿部 仁

研究分野

Research area

有機合成化学

研究のキーワード > 天然物合成, 不斉合成, 合成ルート開発

研究内容

Research content

1. 生物活性を有する天然有機分子の効率的合成
2. 新しい概念に基づく新規変換反応の開発
3. 新たな医薬・農薬の開発を指向する分子設計と合成



産学連携への取組、期待

原薬メーカーや中間体メーカーとの共同研究実績あり

- ・企業内では実施しにくい反応条件の検討
 - ・原薬の類縁体合成
 - ・有機化合物を高純度を得るための合成経路開発
- など

最近受けた研究助成のテーマ

- ・吸水性カラムシに対する忌避物質の開発と活性評価
 - ・斑点米の発生を防ぐための薬剤開発に関する有機化学的研究
 - ・天然エラジタンニン類の構造を基盤とする抗菌剤の開発
 - ・芳香環間のカップリング反応を基軸としたエラジタンニン類の合成研究
- など

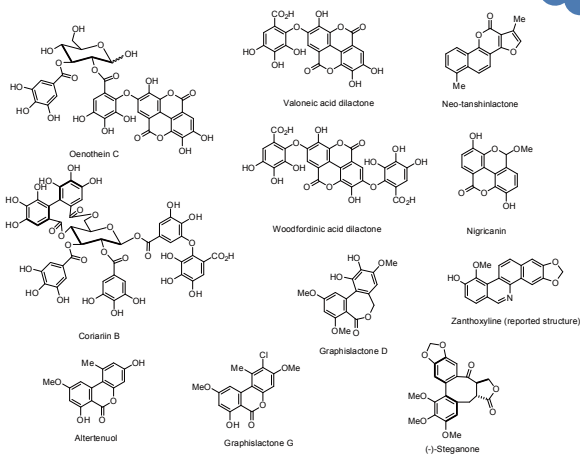
研究のポイント

Research point

- 1) 動植物や微生物が産生する有機分子を人工的に化学合成する。そのために必要な骨格構築法、不斉合成法、官能基変換法などを新規に開拓する。
- 2) 天然有機分子の部分構造を変換し、より効き目が鋭く副作用の少ない医薬品の開発を目指す。

研究 REPORT

最近全合成を達成した天然物の一例



複雑な構造を持つ有機化合物を迅速に合成します。

以下のニーズに対応可能。

- ・有機化合物の合成
- ・サンプル提供
- ・反応条件の検討
- ・精製条件の検討
- ・有機化合物の構造解析
- ・合成経路の立案、評価

お気軽にご相談ください。

含水アミン型樹脂による有機溶液からのパラジウム回収



大学院理工学研究部(工学) 教授 加賀谷 重浩

研究分野

Research area

環境技術 単位操作

研究のキーワード ▶ 廃棄物処理, 抽出, 吸着, イオン交換, 分離

研究内容

Research content

有機溶液に含まれるPdを回収する研究を行っている。水と相分離するキシレン等の有機溶媒に含まれるPdの回収において、アミン型樹脂を用いるイオン交換分離技術が有用であることを認めた。アミン型樹脂に塩化ナトリウム水溶液(pH 5.5)を保持させた「含水樹脂」を抽出に用いることで抽出量が向上することを見出した。これは 1) Pdの有機相から樹脂表面の水相へのクロロ錯体形成を伴う分配、2) Pdの水相中でのアミノ基への捕捉という二つの過程を経て抽出されるものと推定された。

研究のポイント

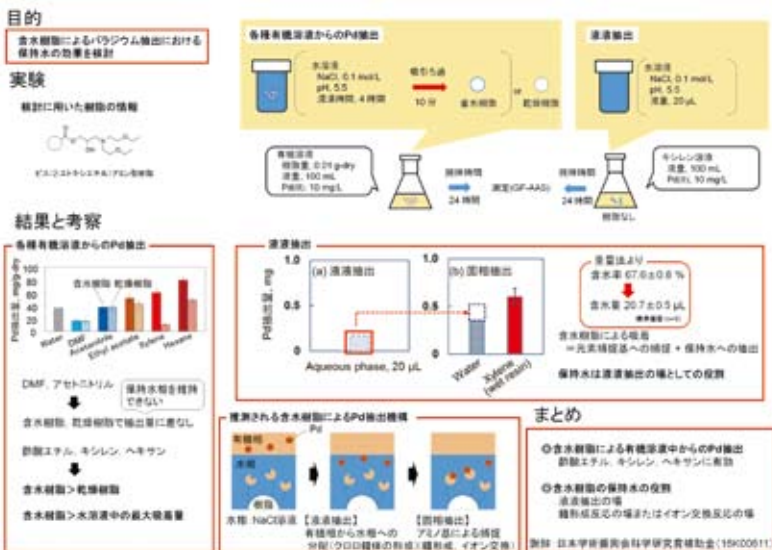
Research point

- ・ Pd 有機相から保持水相への抽出(液液抽出)と水相中での元素捕捉基への捕捉(固相抽出)の二つの原理を利用することで抽出量の増大が可能となる。
- ・ 水を保持させることにより、アミノの捕捉能力を最大限に発揮する。
- ・ アミノ基以外の親水性配位子を固定化した樹脂においても、同様の効果が期待される。
- ・ Pd以外の元素の回収へも応用可能であると考えられる。

研究への取組、今後の展望

Pdは医薬品中間体などの有機化合物の合成や太陽電池に含まれる有機薄膜などの高分子化合物の重合の触媒として広く用いられる。しかしながら、合成・重合後の有機廃液からのPd回収に関する研究例は少なく、再資源化技術の確立が課題となっている。また、医薬品中間体や有機薄膜に残存するPdはそれらの特性に影響を及ぼすことがあるため、不純物除去の観点からも分離回収が強く望まれている。効率の良いPdの分離回収技術の確立を目的とし、演者ら、水溶解度の小さい有機溶媒に溶解させたPd化合物を、水を保持させた「含水樹脂」により抽出すると、乾燥樹脂と比較してPdの抽出量が向上することを見出した。現在、Pd抽出量向上のための元素捕捉基の構造について検討している。今後、Pd以外の元素の回収の可能性について検討を進めていく予定である。

研究 REPORT



軽油の酸化脱硫のためのジベンゾチオフェン類の酸化反応系の開発



芸術文化学部
教授 村田 聡

研究分野

Research area

環境技術 軽油の酸化脱硫

研究のキーワード > ジベンゾチオフェン, 酸素酸化

研究内容

Research content

現在、軽油の超深度脱硫は、高温高圧 (350℃、100 気圧 H₂) の条件で水素化脱硫法により行われているが、硫黄分の規制値が厳しくなっていること、エネルギー多消費型プロセスであることなどから代替プロセスの研究開発が行われてきた。その一つが酸化脱硫プロセスであり、この方法では軽油中の硫黄分を酸化してスルホンとし、沸点や極性の違い、抽出などにより分離する。我々の研究室では温和な条件下での有機硫黄化合物の酸化反応系の開発を目指して研究を行っている。

研究のポイント

Research point

- 1) 温和な条件、例えば室温～100℃程度、1 気圧付近で行える反応系を開発する。
- 2) 有機過酸化物のような危険な試薬の使用を避け、酸素分子や過酸化水素のような比較的安全な酸化剤を使用する。

研究への取組、今後の展望

企業との共同研究実績あり

平成 16～17 年度 石油資源開発株式会社「水素の貯蔵および輸送に関する調査研究」

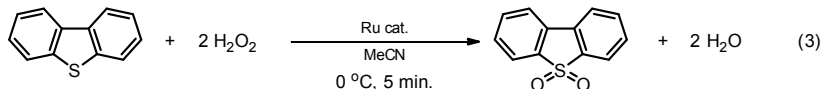
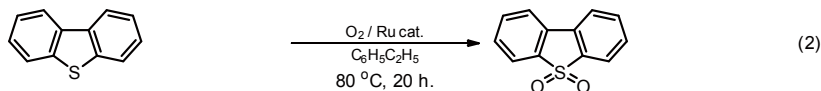
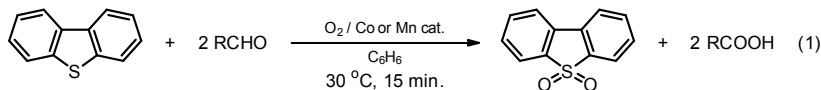
平成 14～17 年度 三菱マテリアル (株)「新規熱分解法による石油残油の超クリーン燃料化プロセスの研究」 など

特許

硫黄化合物の酸化方法および脱硫油の製造方法
特開 2004-168663

水素化脱硫及び水素化分解のための触媒並びに水素化脱硫及び水素化分解の方法 特公平 9-220473

研究 REPORT



当研究室で開発した反応系を上に表示。いずれの反応系を用いても、ジベンゾチオフェンがほぼ定量的 (99% 以上) に対応するスルホンへと酸化される。また、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのような硫黄原子周りに立体障害を持つ化合物の酸化も効率良く行える。

反応系 (1) はアルデヒドが遷移金属触媒存在下速やかに酸素酸化され過酸を生じることを利用した反応。系 (2) はまず溶媒であるエチルベンゼンが酸素酸化されて過酸化物を生じ、生成した過酸化物を利用して硫黄化合物を酸化する。系 (3) は過酸化水素を用いる系で、他の系と比較するとより低温、短時間で行え、水以外の副生成物を生じない。

1級品真珠の生産率向上のための次世代型真珠養殖業の創成



大学院理工学研究部（理字）
講師 酒徳 昭宏

研究分野

Research area

水産学一般

研究のキーワード 増養殖, 魚病, 微生物

研究内容

Research content

近年、日本全国の真珠養殖場において、母貝の斃死や低品質真珠の形成要因となる「殻の黒変化」が深刻な問題となっている。そのような中、我々は、その原因となる細菌を分離し、同定することに成功した。現在、将来的に養殖業者が使用可能な、簡便且つ安価な細菌防除法や感染検出キットの開発を目指して、本菌株の様々な細菌学的特徴と養殖環境中における分布状況を解析している。

研究のポイント

Research point

全国の真珠養殖場で深刻化している母貝の「殻の黒変化」の原因を特定！対策研究をスタート！

母貝が抱く真珠の質の劣化や死亡の原因となる「殻の黒変化」が大きな問題となっている。これまで、その原因すら不明だったことから、有効な対策が取れないでいた。そのような中、我々は黒変した殻にのみ特徴的な細菌が存在していることを明らかにし、本菌株を分離培養することにも成功した。さらに、本菌株を健全な個体へ感染させることで「殻の黒変化」を再現することにも成功した。

研究への取組、今後の展望

日本の養殖真珠は120年以上の伝統と歴史があり、地域経済にとって重要な産業であるとともに、貴重な輸出品の一つである。しかし、その生産額は1990年に885億円の最高値を記録して以降、様々な病気等の発生により大きく減少している。その一つに、原因不明の「殻の黒変化」があった。我々はこの問題の解決を目指して、真珠養殖企業や三重大とアコヤ真珠品質向上研究コンソーシアムを形成し、文部科学省科学技術振興機構の平成27年度マッチングプランナー・プログラム「探索試験」(課題番号: MP27115663151)と農林水産省の平成28年度革新的技術開発・緊急展開事業(うち地域戦略プロジェクト)(課題ID: 16790699)のご支援をいただき、原因となる細菌を特定することに成功した。今後は、養殖業者が使用可能な簡便且つ安価な細菌防除法や感染検出キットの開発を是非行いたい。

研究 REPORT

現在、真珠養殖は三重県英虞湾地域、愛媛県宇和海地域、長崎県対馬地域で主に行われており、その生産額は三重県だけでも年間20億円を超える地域経済の根幹を担う重要な水産業である。しかし近年は、最盛期と比べて経営体数は大きく減少し、生産額もピーク時と比べて40分の1にまで減少している。その原因の一つに、原因不明の「殻の黒変化」が挙げられる。重症な黒変個体は死亡し、軽症な個体でも抱く真珠に黒変様のシミができ、1級品真珠の100分の1以下の価値しかない低品質真珠「ドクス球」を形成することから(図1)、1級品真珠の安定供給が困難になっている。そのような中、我々は、アコヤガイの殻黒変化は細菌が感染することによって引き起こされるのではないかと考え、黒変殻内に生息する全細菌をPCR-DGGEを用いて網羅的に検出した。その結果、黒変殻にのみ特徴的に見られる細菌 *Tenacibaculum* sp. を検出し、重症な個体ほど強く検出されることを見出した(図2矢じり)。さらに、本菌株を分離・培養することにも成功(図3)し、健全なアコヤガイに感染させることで、黒変化を再現することにも成功した。これらの結果から、*Tenacibaculum* sp. の感染がアコヤガイ殻の黒変化を引き起こしている原因であることが強く示唆された。

本症例は、特に三重県の養殖場において被害が甚大であるが、愛媛県や長崎県など、他の真珠養殖場においても検出されている。さらに、日本産アコヤガイ(*Pinctada fucata*)だけでなく、ベトナム産アコヤガイ(*P. radiata*)やクロチョウガイ(*P. margaritifera*)、シロチョウガイ(*P. maxima*)など他国の別種母貝でも見られ始めている。これらのことから、本研究成果および今後の感染対策研究は、世界中の真珠養殖業者が求めているものであり、波及した際には、大きな経済的効果が得られると予想される。是非、お力添えをいただきたく存じます。



図1 黒変化した個体の殻と低品質真珠「ドクス球」

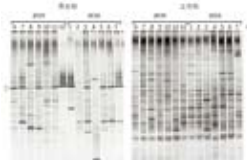


図2 黒変と正常殻の細菌群集構造



図3 黒変殻から単離した *Tenacibaculum* sp.

新規メタン転換触媒の調製



研究機構 水素利用固体化学研究センター
講師 田口 明

研究分野

Research area

触媒・資源化学プロセス, 合成化学

研究のキーワード > 化石燃料有効利用技術, 触媒設計・反応

研究内容

Research content

炭素資源バランスの変化に伴い、天然ガスの主成分やバイオマスとして得られるメタンは、今後の社会構築とエネルギー構造を支えていく上で重要な役割を担うと考えられる。すなわち、燃焼のみに用いられるメタン資源を、水素資源、炭素資源として活用する有効利用法の確立が重要である。本研究ではメタン直接分解による水素製造、ならびに直接転換反応による炭化水素生成に有効な触媒材料開発を行っている。

研究のポイント

Research point

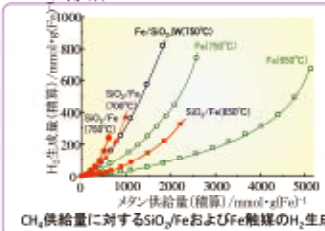
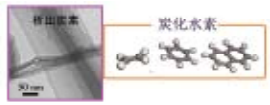
メタン転換反応には、Pt, Pd, Ni, Coなどの遷移金属・貴金属ナノ粒子が活性を示すことが知られている。本研究では従来、メタン活性化に不活性と考えられてきたSiO₂に着目し、そのメタン転換能を評価した。すなわち、Feを担体として用い、SiO₂を担持した調製し、メタン転換活性評価を行った。その結果、(1)従来のSiO₂担持Fe触媒と比較してより低い温度から反応活性があること、(2)水素生成効率が向上すること、を見出している。

研究への取組、今後の展望

メタン分解反応による水素製造は、副生成物が固体(炭素)である。したがって、従来の水素製造では必要なCOxの分離工程が省略できるなどの利点から世界的にも再び注目されている。本研究で見出したSiO₂触媒は、従来のFe/SiO₂触媒と比較して特に水素生成効率に優位性を持つ。今後は特に、SiO₂の役割を含めた反応機構の解明と本触媒の触媒寿命のさらなる向上を目指す。また、触媒、反応条件を変更することにより、メタン直接転換による炭化水素の生成が見出されている。今後は、担体金属ならびにSiO₂の担持量の最適化を行い、炭化水素の生成(選択率)の向上を目指す。

- 第120回触媒討論会 (平成29年9月, 愛媛)
- 米山優紀, 田口 明「スパッタ修飾で調製したSiO₂担持Fe触媒のメタン分解活性」
- 平成29年度 公益財団法人 日本板硝子材料工学会 田口 明「メタン直接転換反応に向けたSiOxナノ粒子触媒の開発」

研究REPORT



従来の触媒と比較して高い活性とH₂生成効率

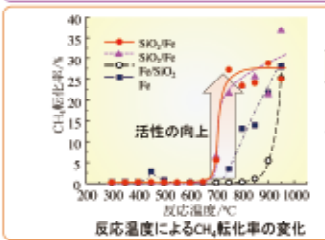


表 500°Cにおける生成物選択性(反応成分)

触媒	転換率[%]	反応: 500min, 200minに1回7分間連続			
		H ₂ [%]	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂
SiO ₂ /Fe	22.5	99.9 (99.9)	0.0 (0.0)	tr	0.0 (0.0)
Fe/SiO ₂ -IW	6.8	47.9 (16.5)	14.4 (13.2)	36.3 (18.4)	1.4 (1.3)
Fe	1.1	93.5 (72.4)	1.2 (1.5)	5.2 (18.3)	0.1 (0.9)
SiO ₂ /Fe	1.2	49.4 (61.4) ^{*)}	16.3 (14.4) ^{*)}	37.3 (23.1) ^{*)}	17.1 (1.5) ^{*)}

*2: 150min

新しい炭化水素製造触媒への展開

Au(I)触媒による付加環化反応とその応用研究



大学院理工学研究部(理学)
講師 横山 初

研究分野

Research area

有機化学

研究のキーワード > 合成有機化学

研究内容

Research content

近年、金触媒は合成化学において興味を集めている。従来、 π 軌道に配位することから、アセチレン誘導体を基質とした反応が多く報告されている。しかし、同じ π 軌道を有するアリルアルコールを基質とした反応は未開拓であった。私たちは金触媒の合成化学的ポテンシャルから、金触媒による付加環化反応に着目した。今回は、それらの研究から(1)Au(I)触媒による付加環化反応の立体選択性、(2)イェットキシン合成への応用研究、(3)アセトゲニン類合成への応用研究について検討した。

研究のポイント

Research point

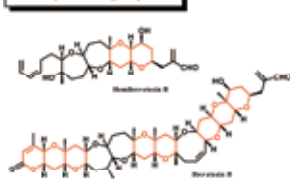
これまで、私たちはパラジウム触媒を用いた環化反応を基軸としてアルカロイド、アザ糖、テルペノイド、ポリエーテルの天然物合成研究を行ってきた。パラジウム触媒による環化反応は環状遷移状態を經由して速度論的制御が可能であり、その利点を生かした立体制御法を開発してきた。一方、金触媒は同様の速度論的制御を見出しているが、さらにアニオン機構による熱力学的制御が可能であることも見出している。つまり、速度論的制御と熱力学的制御をスイッチングして用いることができる。これが、本研究のポイントである。

研究への取組、今後の展望

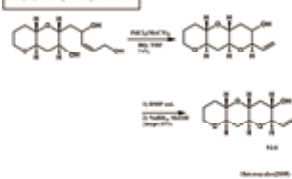
ケミカルライブラリー研究のためには、ライブラリー構築と量的供給を目的として、少量多品種を指向した天然物合成手法の開発が望まれている。私たちはそのような合成手法として、金触媒の付加環化反応に着目している。金のもつ多様なポテンシャルから、金触媒による付加環化反応は、ジアステレオ選択性だけでなく、エナンチオ選択性が見込めるからである。すなわちAu(I)触媒とPd(II)触媒を、同じ基質にそれぞれ反応させたところ、まさに相反する立体選択性を見出した。この相反する立体選択性は金触媒とパラジウム触媒の配位能の違いが遷移状態構造の差異となって生じた結果と説明できる。また、イェットキシンはポリ環状エーテル系天然物で、アセトゲニン類は種々の生理活性を有することから、創薬リード化合物として、みなされている。これらのイェットキシンやアセトゲニン類の全合成のための多環状エーテルの合成法を検討した。今後、基質、配位子、溶媒、等を詳細に検討する。これは、創薬リード化合物群のライブラリー合成に応用でき、研究シーズとなりうる興味深い結果が得られると考えられる。

研究 REPORT

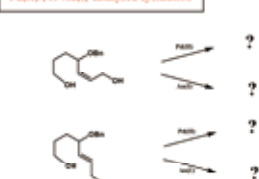
Naturally Occurring Polyethers



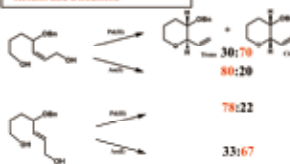
Pd(II)-catalyzed cyclization



Pd(II), or Au(I)-catalyzed cyclization



Pd(II), or Au(I)-catalyzed cyclization -Results and Discussion



Pd(II), or Au(I)-catalyzed cyclization -Results and Discussion



Pd(II), or Au(I)-catalyzed cyclization -Results and Discussion



多孔質セリウム化合物のテンプレート無し合成法と二酸化炭素吸着剤としての利用



大学院理工学研部(工学)
助教 劉 貴慶

研究分野

Research area

環境関連化学

研究のキーワード > 高効率反応設計、(セリウム化合物、多孔質粒子、二酸化炭素吸着)

研究内容

Research content

本研究では、多孔質のセリウム化合物をテンプレート無しの方法で合成し吸着剤として利用して、圧力の変更だけで、効率的に燃焼ガス中の二酸化炭素を吸着回収するプロセスを目指す。CeO₂やCe(OH)₃は多くの二酸化炭素吸着できるサイトを持った材料である。本研究では簡単なソルゲル法により多孔質セリウム化合物を合成して、その二酸化炭素に対する吸着性と脱着性の調査を行った。

研究のポイント

Research point

CO₂の回収法として、化学吸収法や物理吸着法や膜分離法などがあるが、これらの回収法ではエネルギー消費やコストなどの問題があるため改善する必要がある。CeO₂やCe(OH)₃は多くのCO₂吸着するサイトを持つ材料である。本研究では簡単なソルゲル法により多孔質セリウム化合物を合成し、結果として、市販のゼオライト吸着材1.3Xより優れた吸着と脱着性能を持つ吸着剤の合成に成功した。このような性能を持つ材料はCO₂のPSA(圧力スイング吸着法)により回収プロセスでの応用に大いに期待される。

産業連携への取組、期待

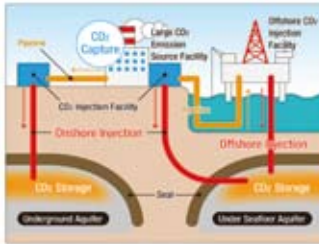
本研究で調製したセリウム化合物は高価なテンプレート材を用いることなく、高い表面積が得られた。また市販の二酸化炭素吸着剤である zeolite 13Xと比較しても、高圧状態においても高い吸着能が得られた。このセリウム化合物は優れた二酸化炭素吸着能力を持っていることがわかった。今後の展望として、実際の二酸化炭素吸着の条件として高温かつ水分を含むガス中でも実験を試みをして、産業実用化に向けて取り組む。しかし現状の実験装置は、分析機器はできることかなり限界はある。産業界と連携と研究支援を受けることは期待している。

または酸化セリウムは、自動車の排ガス処理のための触媒や工業的に重要な水性ガスシフト反応(一酸化炭素と水蒸気から二酸化炭素と水素を生成する反応)を促進する働きがあり、この反応が含まれる固体酸化物形燃料電池にも使用されている。その他にもセリアには様々な利用法があり、簡単に高表面積を持つセリアを合成できれば、更にセリウムの利用法が拡大すると期待する。

研究REPORT

【研究の背景】

下記の図1に示すCO₂回収・貯留技術(CCS:carbon capture and storage)を実現するには高効率低コストの吸収・吸着材が必要である。



【研究内容】

高効率低コストの吸着材を目指してテンプレート無しで多孔質セリウム化合物を合成した。合成方法は以下に示す。メソ多孔質セリウム化合物は硝酸セリウム(Ⅲ) 6水和物を様々な濃度のNaOH あるいはNH₃の水溶液に加えることで生成させた。

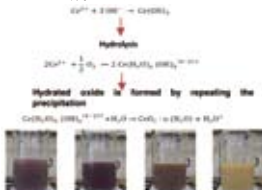


Fig.2 Changes in the colors of solution during synthesis of cerium compounds

Sample no.	Alkali	Synthesis condition	S _{wt} (wt %)	FW (wt %)	d (nm)
1	NaOH	0.11	112	0.29	5.9
2	NaOH	0.22	206	0.21	3.1
3	substituted NaOH	-	53	0.08	10.8
4	NaOH	0.33	193	0.23	4.1
4	NaOH	0.84	191	0.41	3.7
5	NH ₃	0.76	127	0.24	7.2
6	NH ₃	2.2	142	0.21	6.1
7	NH ₃	4.6	156	0.22	5.8

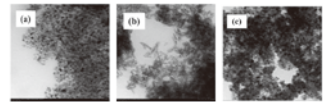


Fig.3 合成したセリアのTEM写真
(a) Sample no.2 (b) Sample no.4 (c) Sample no.5

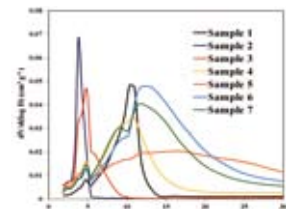


Fig.4 Pore size distribution of ceria

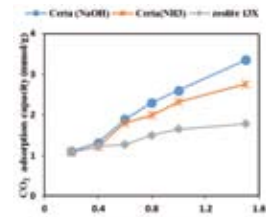


Fig.5 Results of the adsorption experiments