

卑金属錯体を固定相に担持した 新規触媒系の構築

大阪市立大学大学院理学研究科
物質分子系専攻

特任教授 中沢 浩



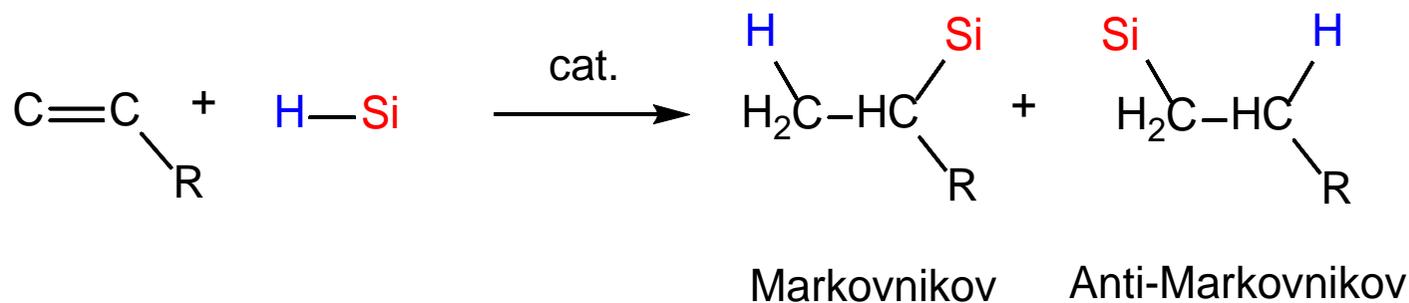
令和2年11月10日

不飽和結合へのヒドロシリル化反応

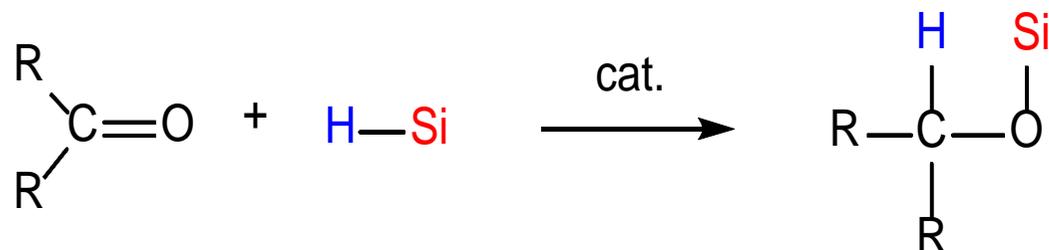


アトムエコノミカルなシリル基導入反応

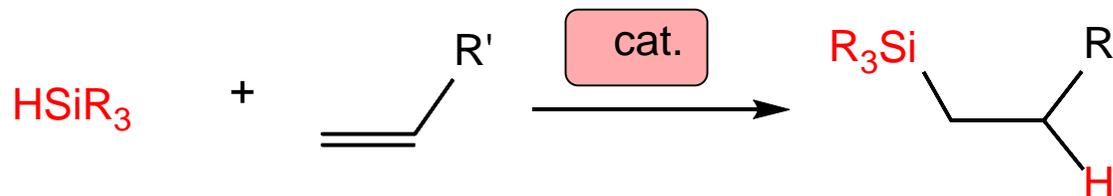
オレフィンのヒドロシリル化反応



ケトンのヒドロシリル化反応



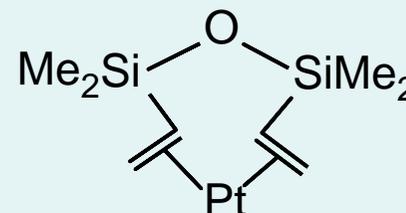
オレフィンのヒドロシリル化反応



ヒドロシリル化触媒

Speire's Catalyst H_2PtCl_6

Karstedt's Catalyst



Pt 貴金属

限定的埋蔵量、高価、採可地の限定

Fe 卑金属

豊富な埋蔵量、安価、採可地が限定されない

白金と鉄の価格 (1 mol 当たり)

Ptの価格

約 10^5 倍

Feの価格

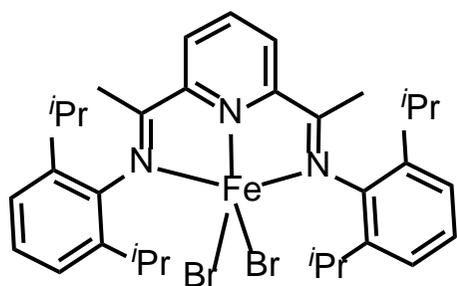
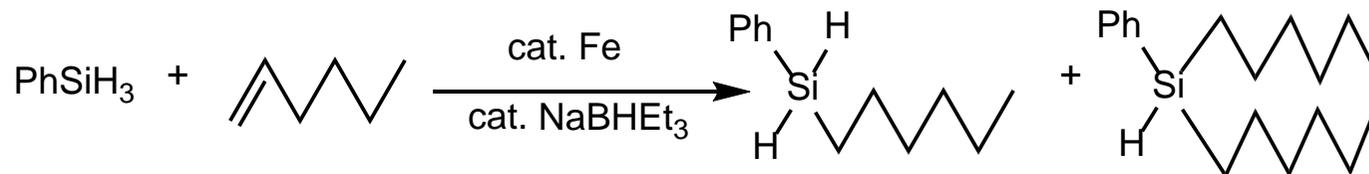
ヒドロシリル化触媒能

Pt TON = $10^6 \sim 10^7$

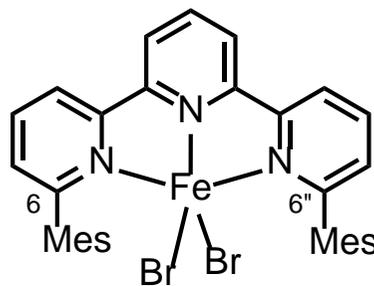
約 10^5 倍

Fe TON = 10^2

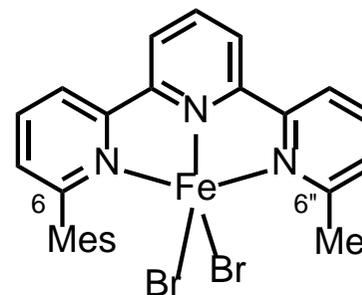
オレフィンのヒドロシリル化鉄触媒(経緯)



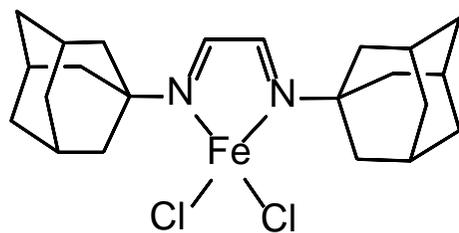
TON = 121
(Chirik catalyst)



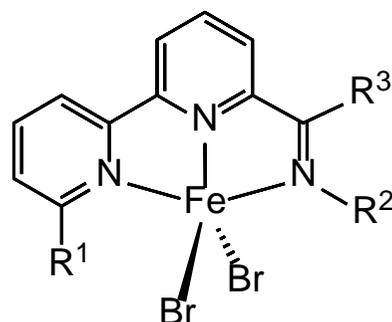
TON = 70



TON = 435



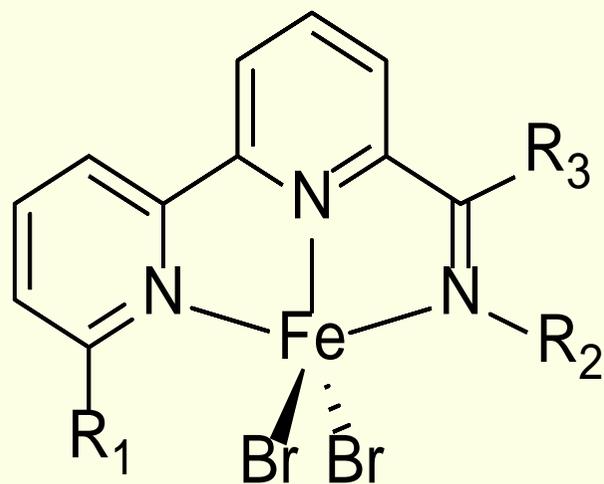
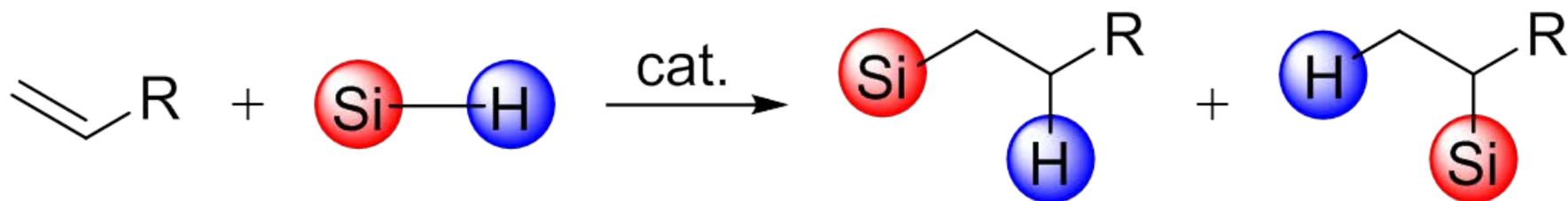
TON = 4200



TON = 12680
TON = 16040
TON = 4520

鉄錯体触媒 0.001 mol% 使用 \Rightarrow TON = 42000

鉄錯体触媒では世界最高の触媒活性



- 1級及び2級シラン (0.008-0.01 mol%)
- 3級シラン, 内部オレフィン (0.1-1.0 mol%)
- 温和な条件 (r.t.)
- 空気下で安定 (Precursor)
- 還元剤(NaBH₄)による活性化が必要
- 空気に不安定 (Real catalyst)

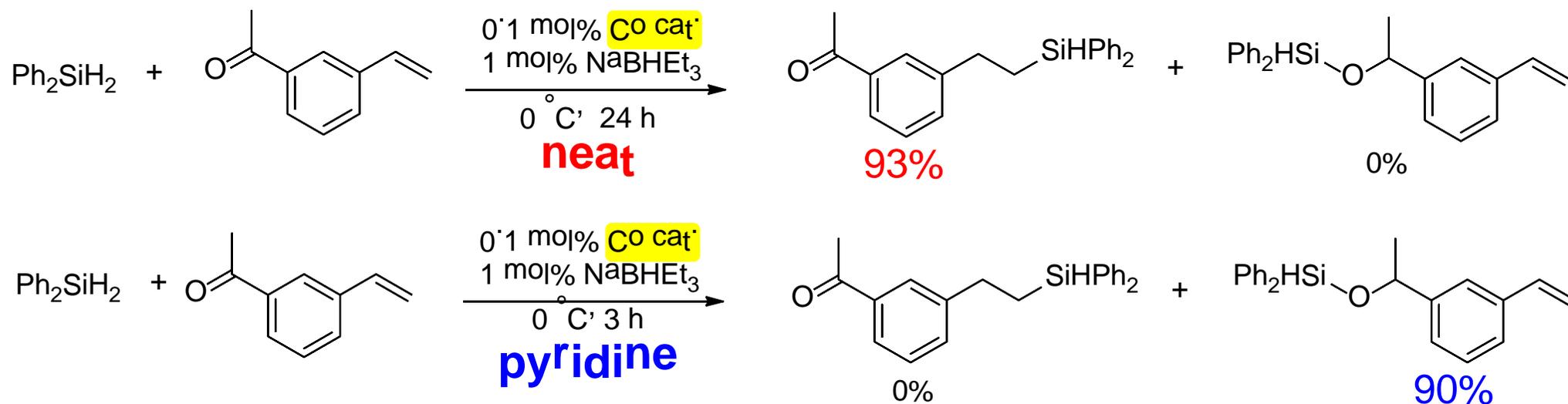
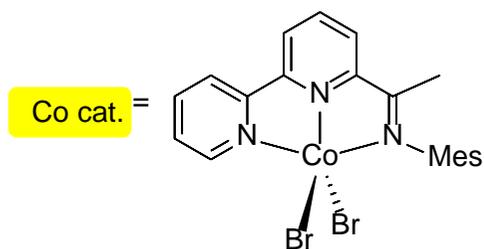
オレフィンのヒドロシリル化: TON = 42000

Bull. Chem. Soc. Jpn., **2016**, 89, 394.

Organometallics, **2017**, 36, 1727.

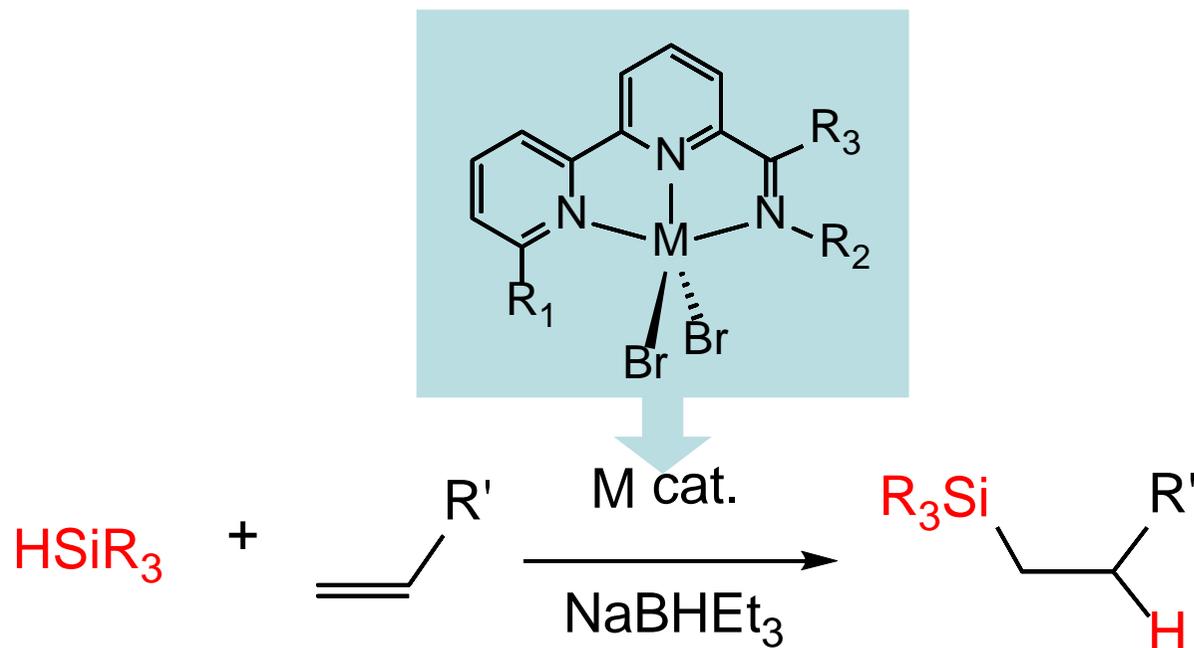
国際特許 PCT/JP2016/068329

Co錯体におけるオレフィン/ケトンの選択的ヒドロシリル化反応



単一のコバルト触媒を用いて、反応溶媒を変化させるだけでオレフィン・ケトンの選択性の切り替えを初めて可能にした

ChemCatChem, **2020**, 12, 736
特願2019-113966



解決すべき課題

★生成物から触媒を完全に取り除く

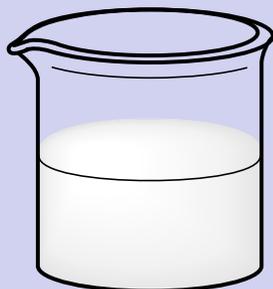
★触媒を再利用する

★助触媒 (NaBHET₃) を用いない触媒系の構築

不均一系触媒

均一系触媒と不均一系触媒

均一系触媒



単一

高い

難しい

難しい

狭い

触媒活性点

選択性

触媒の分離

触媒の再利用

適応性

不均一系触媒



複数

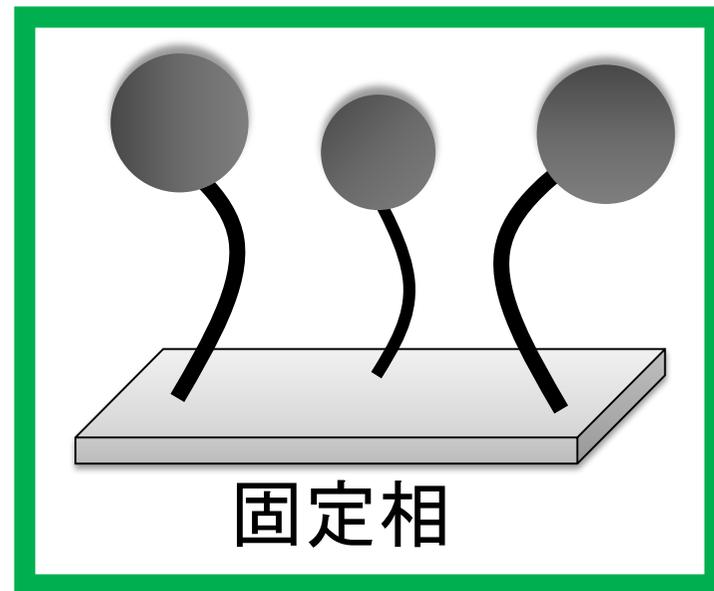
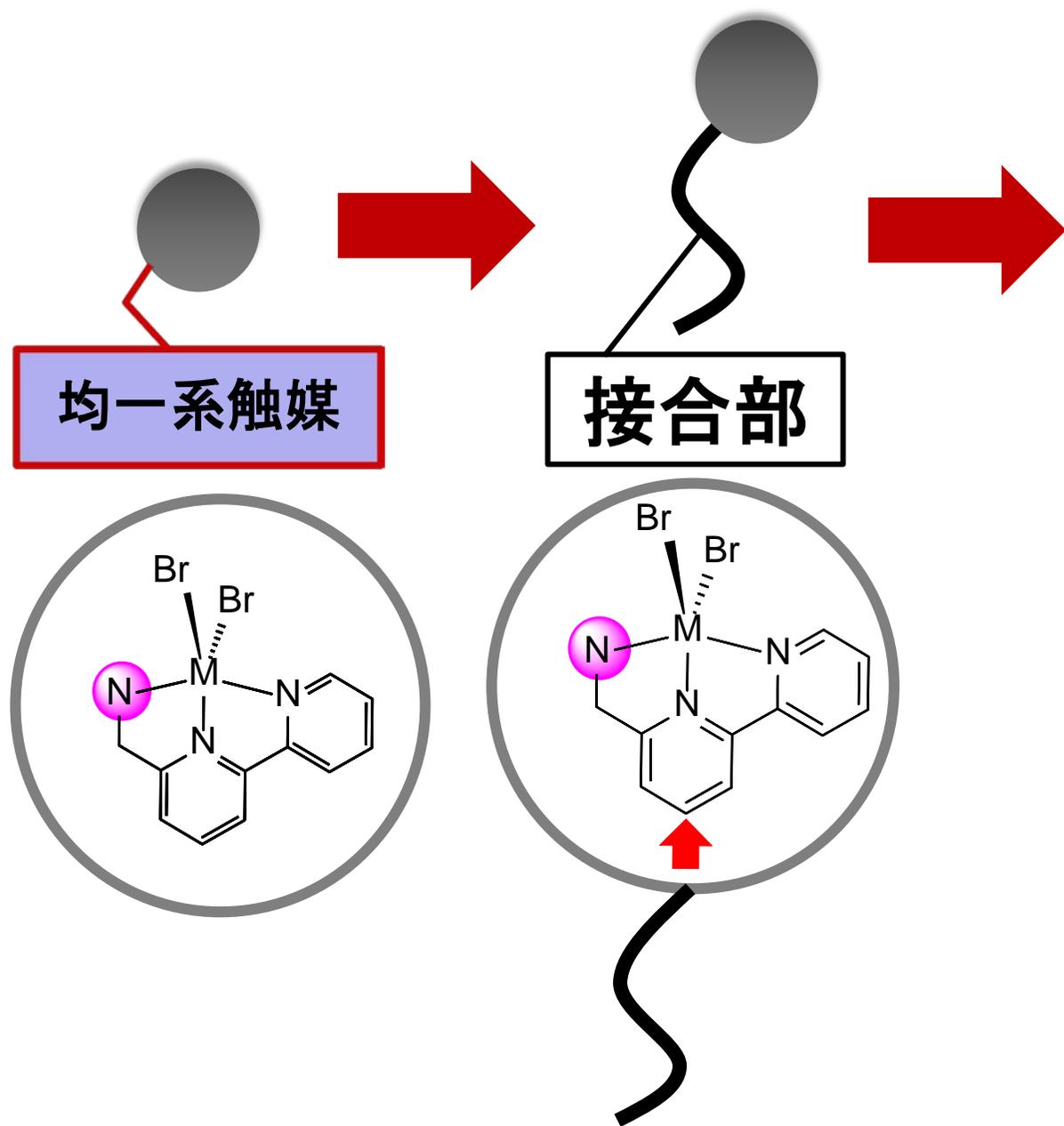
低い

容易

可能性有

広い

均一系触媒と不均一系触媒の長所を組み合わせる



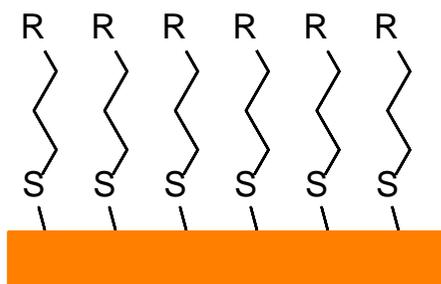
固定化触媒

取扱が容易
分離が容易
再利用が可能
分子設計が可能

固定相と接合部の組み合わせ

固体の材質と分子のアンカー基の組み合わせ

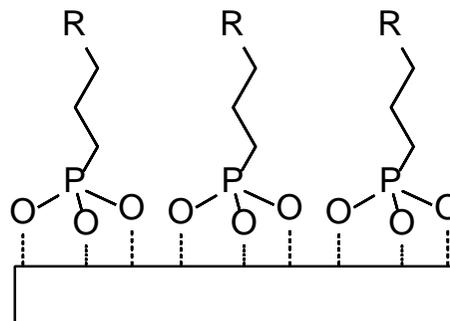
Au-チオール系



- ・良く確立されている
- ・合成が比較的簡単
- ・材質がAuに限られる
- ・良く剥がれる

Chem. Rev. **2005**, 105, 1103 など多数

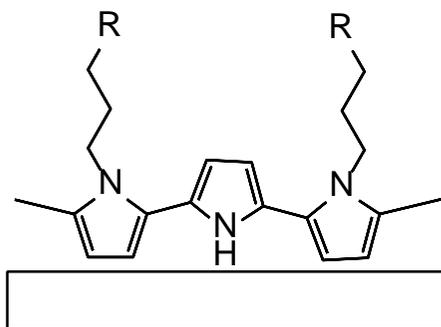
酸化物—ホスホン酸系



- ・合成が簡単
- ・酸化物なら何でもよい
- ・固体との結合が弱く
とても剥がれやすい

ACS Appl. Mater. Interfaces, **2017**, 9, 26786 など多数

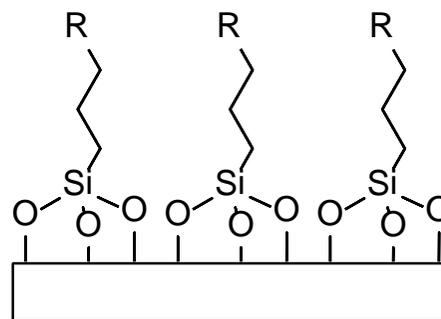
ポリピロール系



- ・合成が比較的簡単
- ・材質を選ばない
(疎水表面が有利)
- ・剥離の抑制に工夫
が必要

Inorg. Chem. **2015**, 54, 5105 など

酸化物—SiO系

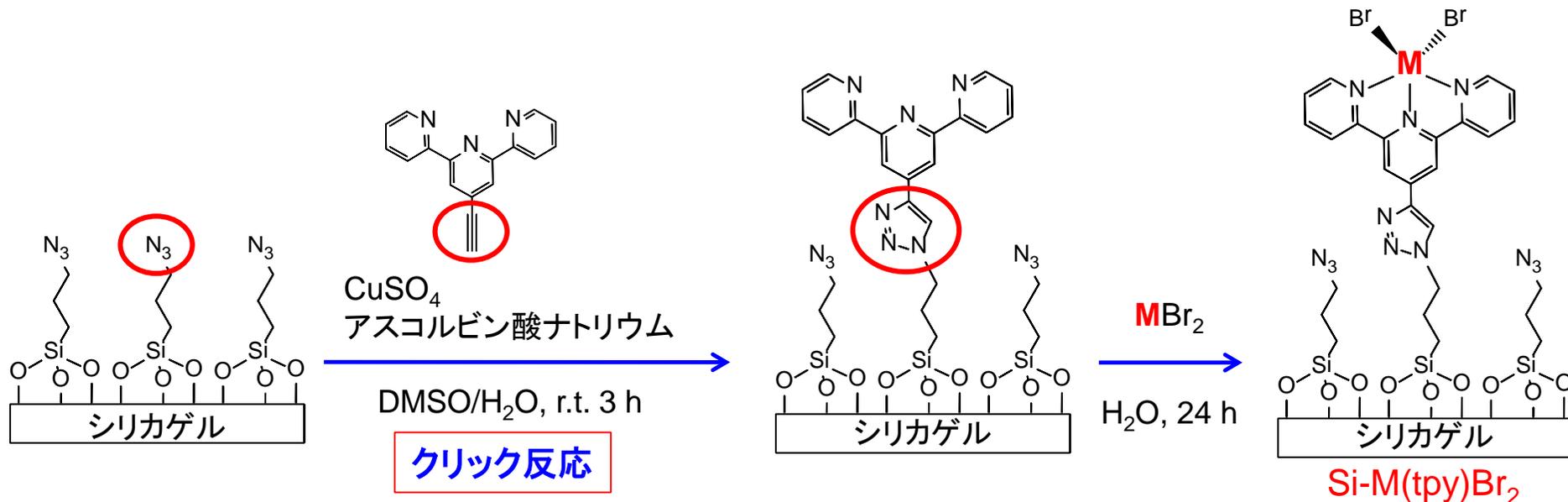


- ・合成が困難
- ・酸化物なら何でもよい
- ・固体との結合が極めて
強く剥がれ難い

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 2750 など

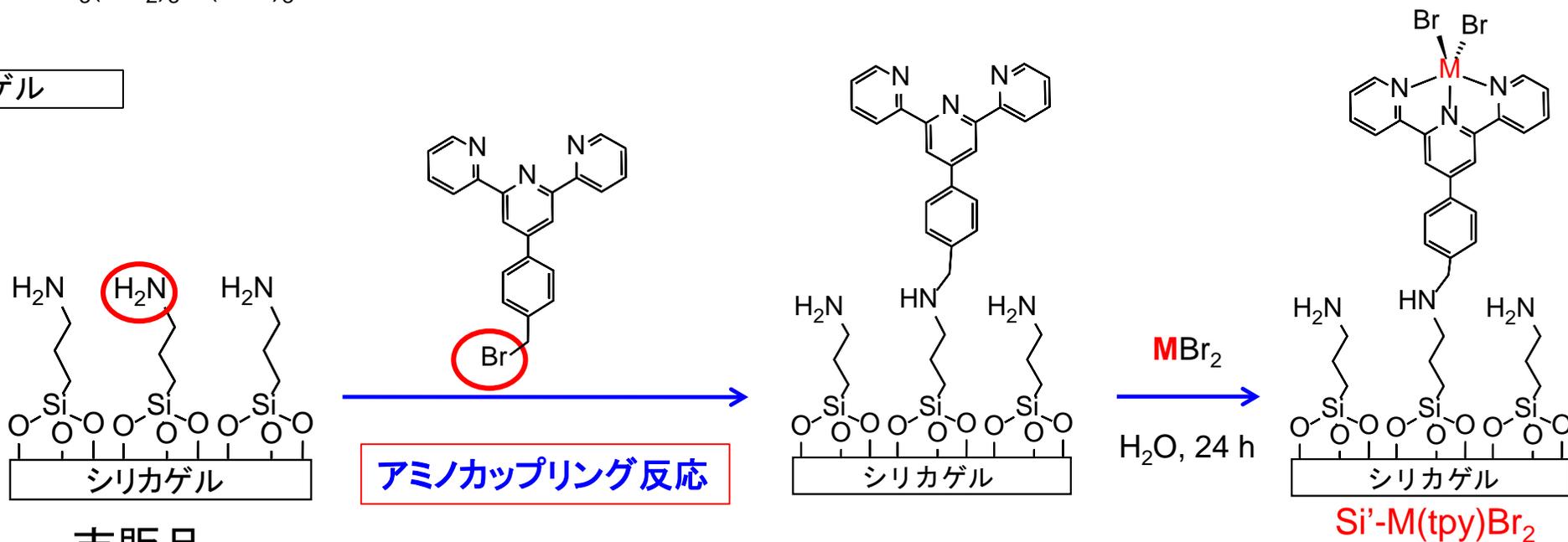
方針： 酸化物の担体表面へSiO結合を介して触媒を固定化する

tpy錯体のシリカゲルへの固定化 特願 2019-156873



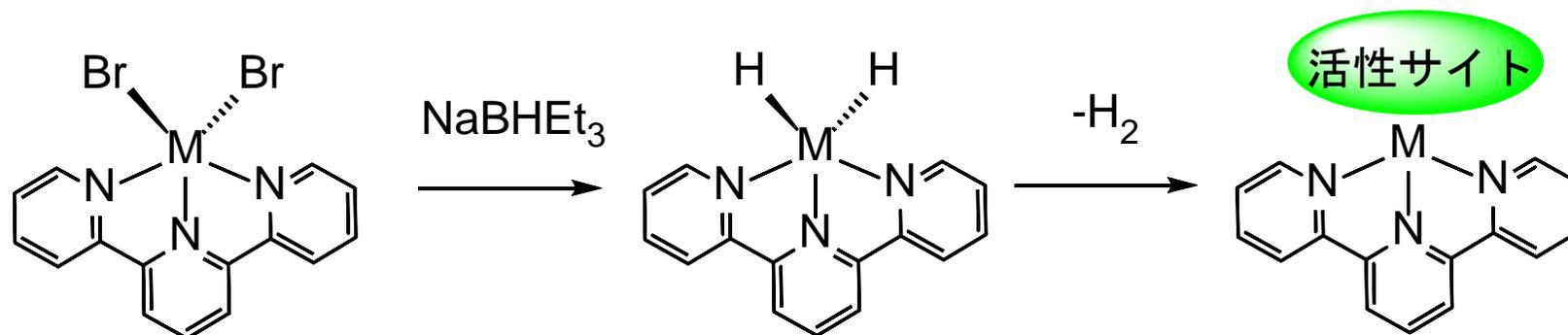
1% N₃(CH₂)₃Si(OEt)₃

シリカゲル



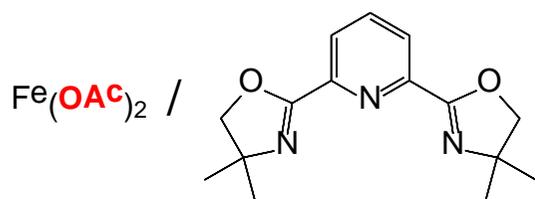
市販品

還元剤 (NaBH₄) の役割

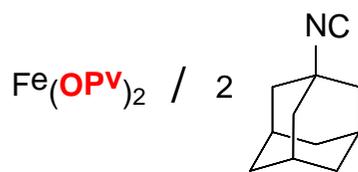


還元剤を用いない触媒系

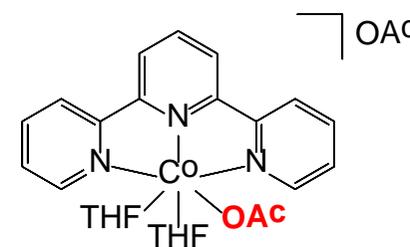
2価の第一遷移金属を用いた、還元剤不要な触媒的ヒドロシリル化反応系



Chem. Comm., 2007



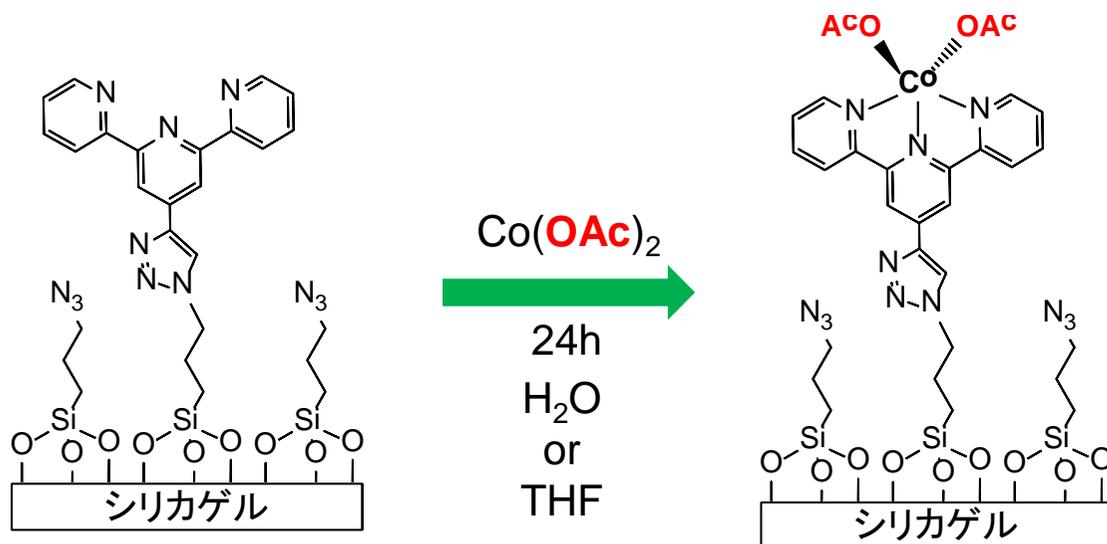
J. Am. Chem. Soc., 2016



Eur. J. Inorg. Chem., 2018

いずれも酢酸イオン(OAc)やピバル酸イオン(OPv)などの
カルボン酸イオンを単座配位子として有する

酢酸イオン配位子を導入したSi-Co(tpy)触媒の性能評価



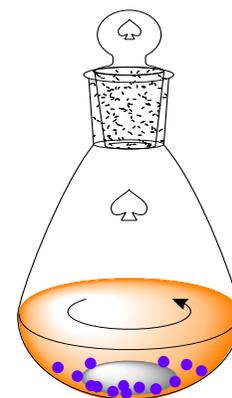
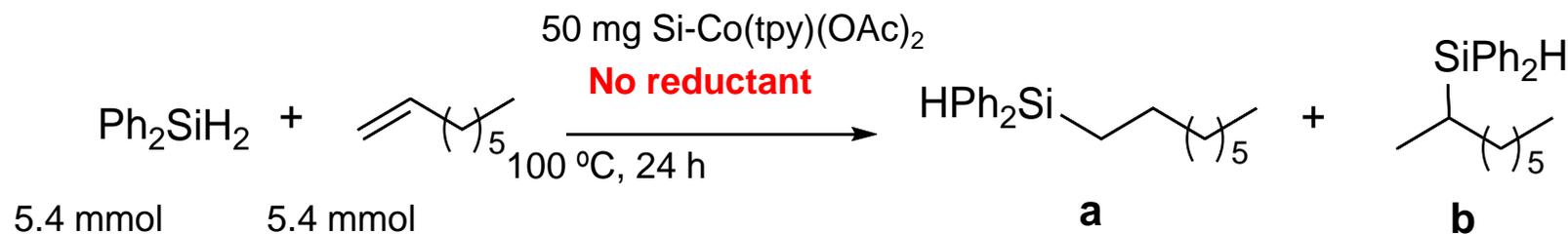
Si-Co(tpy)(OAc)₂ (in aq)

水中で錯形成

Si-Co(tpy)(OAc)₂ (in THF)

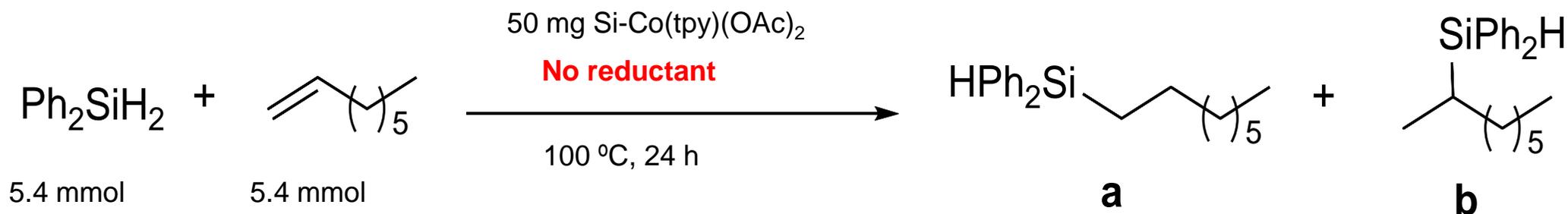
THF中で錯形成

Si-Co(tpy)(OAc)₂を用いたオレフィンのヒドロシリル化反応



固定化触媒	収率 (%)	
	a	b
Si-Co(tpy)(OAc) ₂ (in aq)	96	1.9
Si-Co(tpy)(OAc) ₂ (in THF)	90	5.0

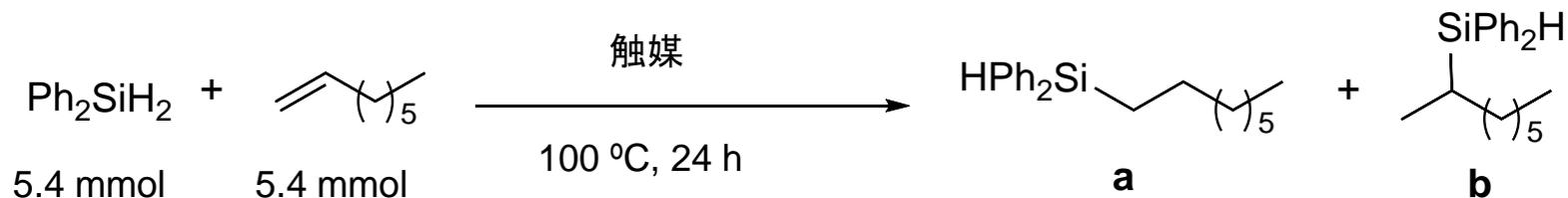
Si-Co(tpy)(OAc)₂ 触媒を用いた繰り返し反応



固定化触媒	反応回数	収率 (%)	
		a	b
Si-Co(tpy)(OAc) ₂ (in aq)	1	96	1.9
	2	95	4.1
	3	96	4.0
Si-Co(tpy)(OAc) ₂ (in THF)	1	90	5.0
	2	88	3.7
	3	74	3.2

・繰り返し使用しても活性を維持

Si-Co(tpy)Br₂触媒を用いたヒドロシリル化反応(還元剤無し)



触媒	錯形成条件 (固定化触媒)	触媒量	還元剤	収率(%)	
				a	b
Si-Co(tpy)Br ₂ (in aq)	CoBr ₂ /H ₂ O	50 mg	—	96.1	2.6
Si-Co(tpy)Br ₂ (in aq)	CoBr ₂ /H ₂ O	30 mg	NaBHET ₃	92.8	7.0
Si-Co(tpy)Br ₂ (in THF)	CoBr ₂ /THF	50 mg	—	97.9	0.5
Si-Co(tpy)Br ₂ (in THF)	CoBr ₂ /THF	30 mg	NaBHET ₃	74.3	4.0
Si-tpy		50 mg		N.D.	N.D.
[Co(tpy)Br ₂]		0.1 mol%	NaBHET ₃	51.6	2.4
[Co(tpy)Br ₂]		0.1 mol%	—	< 2	N.D.
[Co(tpy) ₂](PF ₆) ₂		0.1 mol%	NaBHET ₃	49.6	1.1

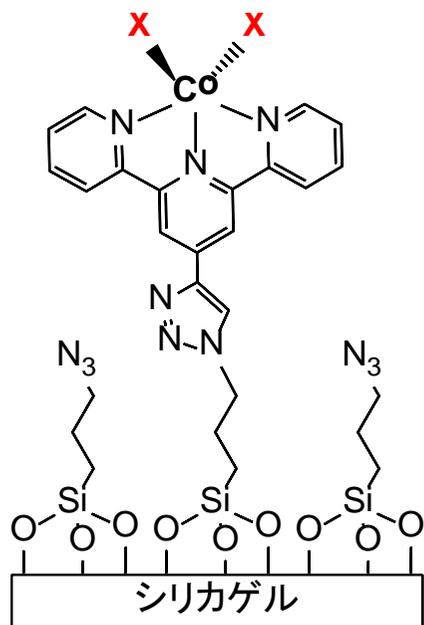
画期的

画期的

- ・ Si-Co(tpy)Br₂ でも還元剤無しで触媒活性を発揮
- ・ CoBr₂の錯形成は水中でもTHF中でも可
- ・ 固定化していない[Co(tpy)Br₂]は還元剤無しでは反応しない

特願 2019-156873

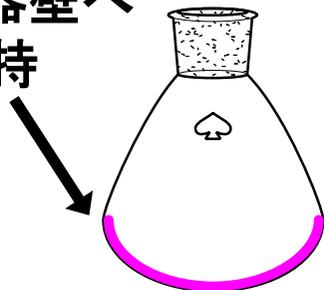
(注)ヒドロシランが HSi(OR)₃ の場合は還元剤が必要



Si-Co(tpy)X₂

- ・ Si-Co(tpy)X₂ は単座配位子であるXによらず、還元剤フリーな反応条件でもヒドロシリル化活性を示す
- ・ Si-Co(tpy)X₂ は繰り返し使用に耐える

ガラス容器壁へ
触媒を担持



・ガラス容器触媒への展開



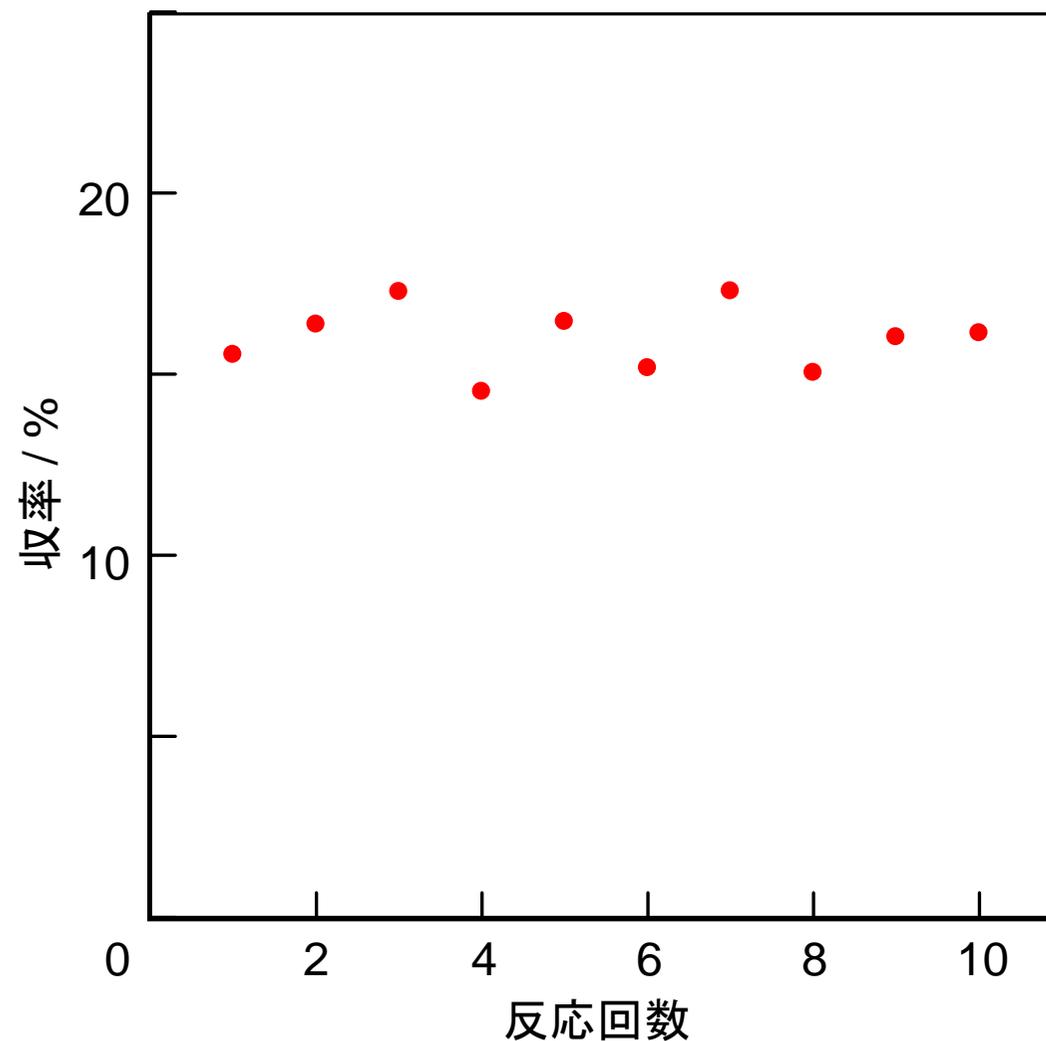
・フローリアクターへの展開

ガラス容器触媒への展開

触媒を担持した
ガラス容器



触媒担持ガラス容器の
繰り返し使用状況

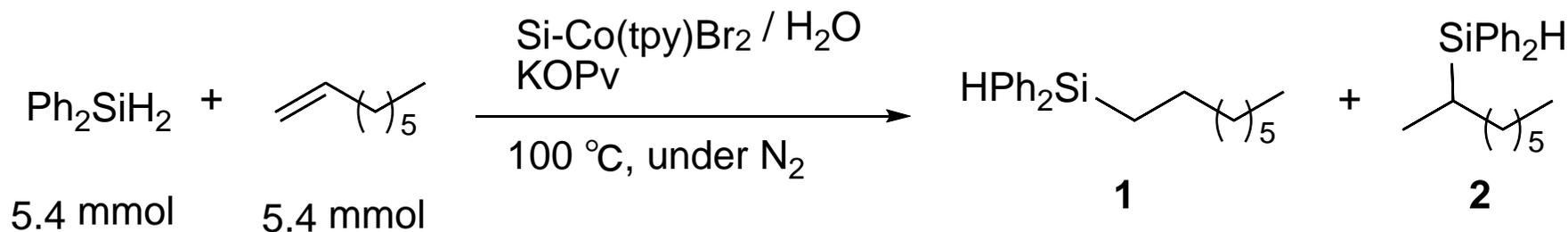


フローリアクターへの展開

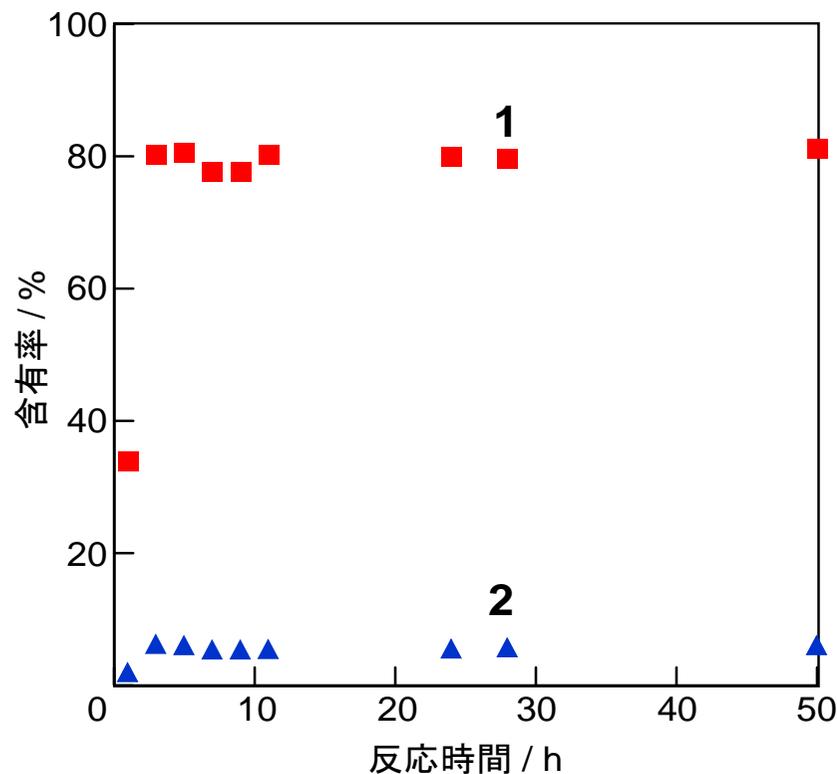
カラム : $\Phi 5.0$ mm, 100 mm

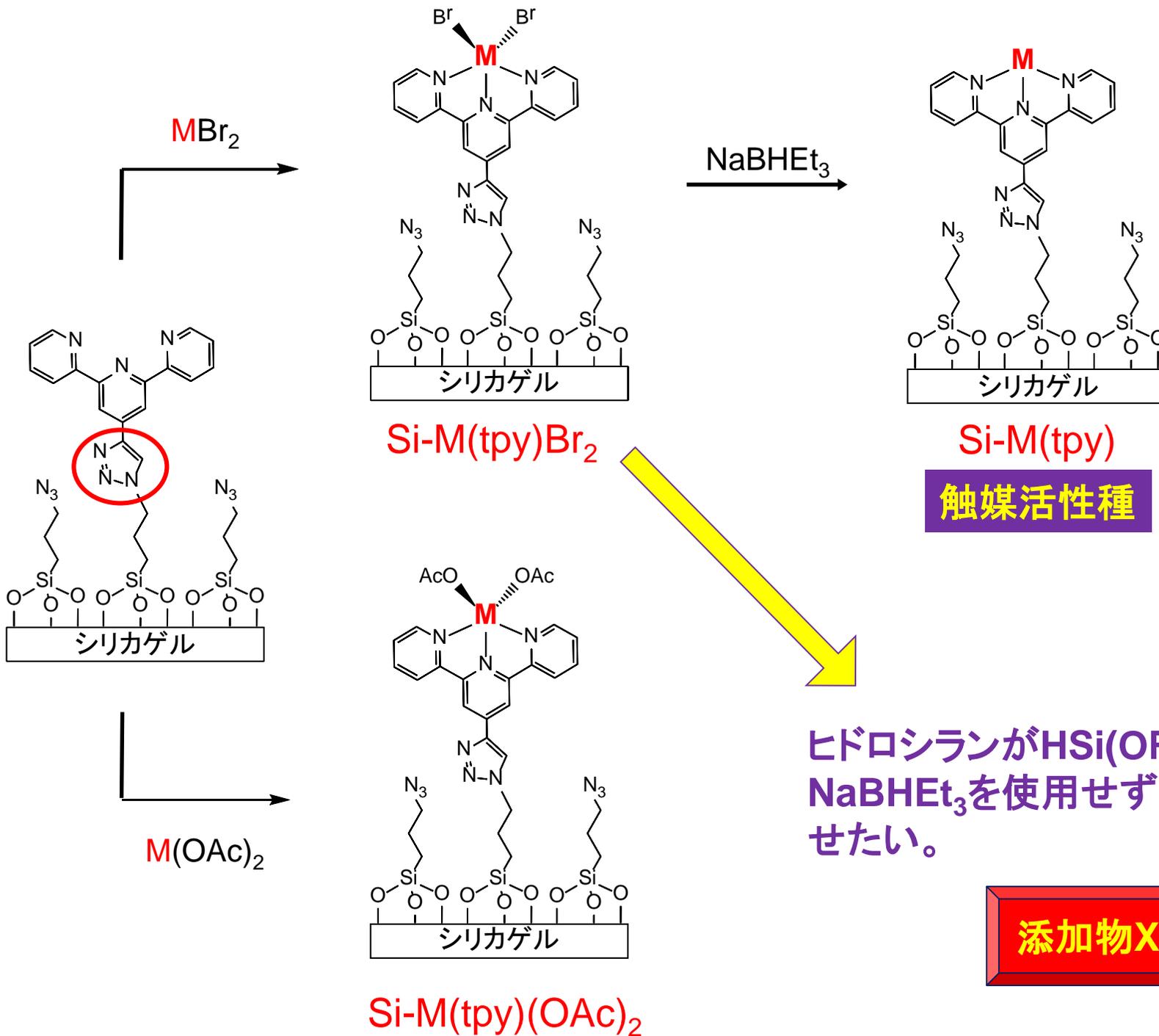
流速 : 0.05 mL / min

基質 \rightarrow  \rightarrow 生成物

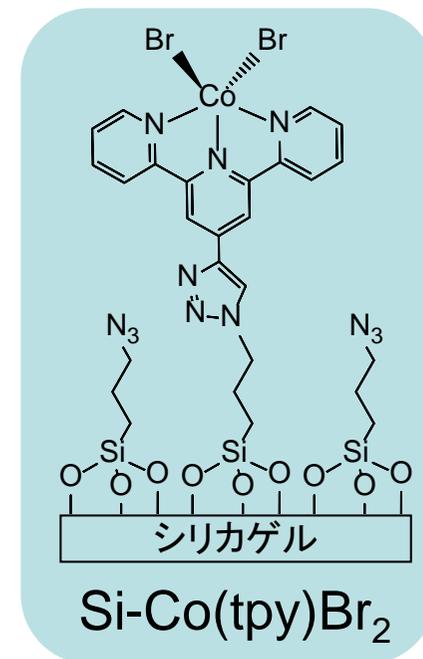
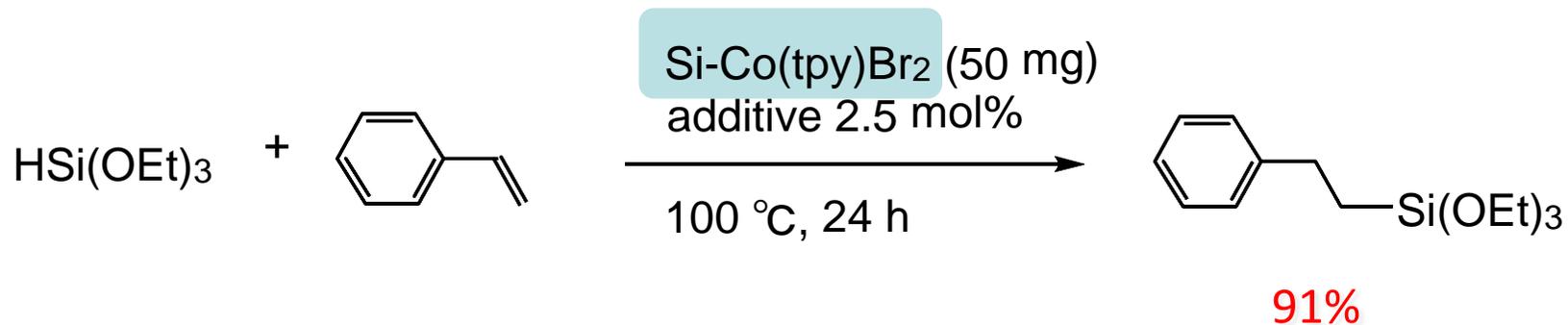


生成物含有率の時間変化





添加物X：市販品、非常に安価、空气中で安定、取扱いが容易



添加物Xの量と生成物の収率

添加物Xの量 (mol%)	収率 (%)
none	N.D. ^a
0.5	87
1.0	88
1.5	88
2.0	91
2.5	91

^a Not detected

反応回数と生成物の収率

反応回数	収率 (%)
1	86
2	85
3	84

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 錯体固定化触媒
- 出願番号 : 特願2019-156873
- 出願番号 : 特願2020-170757
- 出願人 : 公立大学法人大阪、
国立研究開発法人産業技術総合研究所
- 発明者 : 中沢浩、小林克彰、
中島裕美子、佐藤一彦

本技術は

NEDOプロジェクトで開発

ヒドロシリル化反応に有用な触媒開発
卑金属錯体触媒の固定化技術の開発

産学連携、実用化を目指している

特殊なヒドロシリル化反応や
他の触媒反応への適応を検討したい

ライセンス契約、共同研究の可能性探求

産学連携の経歴

- 1992年-1993年 旭硝子財団奨励研究助成
- 1993年-2001年 宇部興産と共同研究実施
- 1998年-2000年 出光石油化学と共同研究実施
- 2003年-2006年 旭硝子ウレタンと共同研究実施
- 2007年-2008年 信越化学と共同研究実施
- 2009年-2010年 NEDOイノベーション推進事業
大学発事業創出実用化研究開発事業に採択
- 2012年- 経済産業省(後にNEDO)有機ケイ素
機能性化学品製造プロセス技術開発に採択
- 2015年-2017年 日本触媒と共同研究実施

お問い合わせ先

大阪市立大学

URAセンター 三村 忠昭

TEL 06-6605-3550

FAX 06-6605-2058

e-mail ura@ado.osaka-cu.ac.jp

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものです。