

# 有機分子変換用Ti合金触媒と その工業的機能性

関西大学

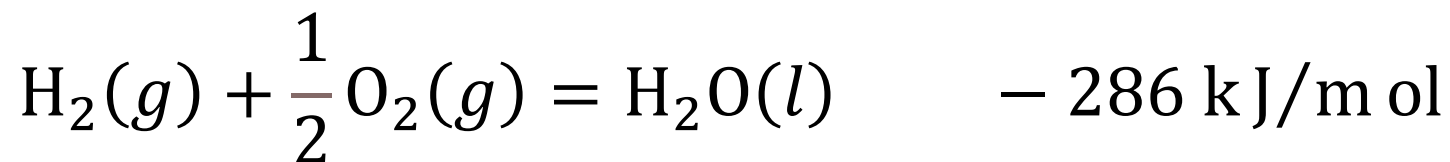
化学生命工学部 化学・物質工学科

准教授 近藤 亮太

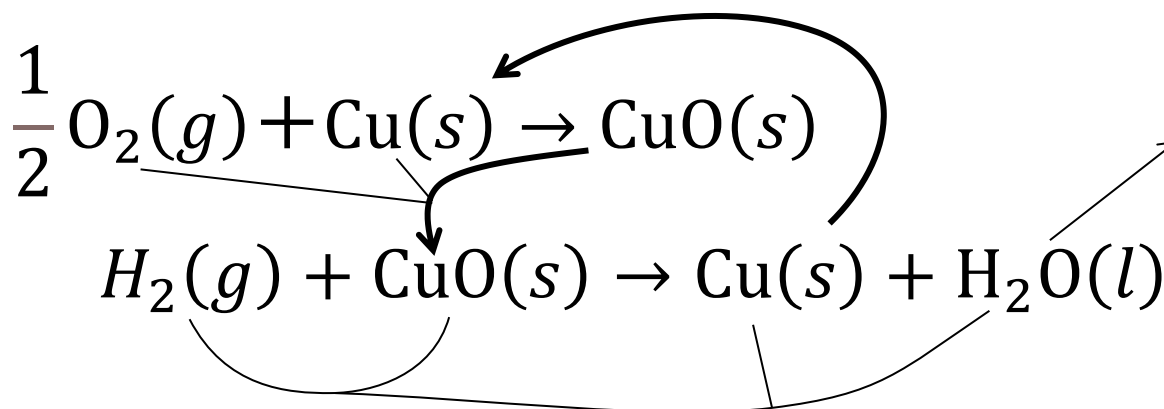
2024年9月17日

- 触媒とは

- 熱力学的にみて化学反応の進行が可能である物質系に、比較的少量添加して反応を促進させ、あるいはいくつかの可能な反応のうちで特定のものを選択に進行させる物質<sup>1)</sup>



熱力学的には発熱反応であり、自発的に進む条件でも室温では反応が進まない

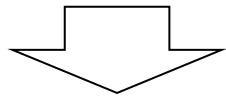


Cu, CuOを反応場として速やかに反応が進む

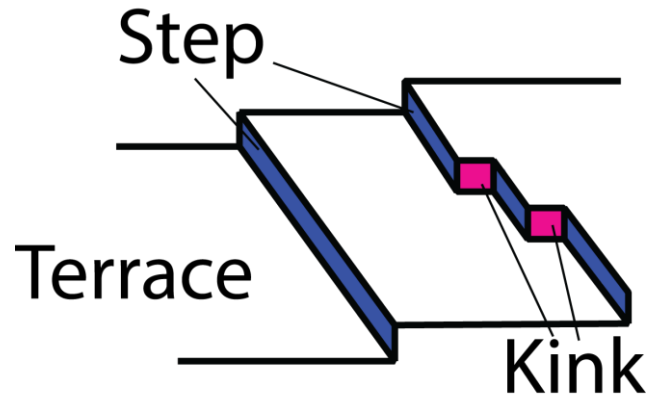
1) 久保 亮五, 長倉 三郎, 井口 洋夫, 江沢 洋, 岩波理化学辞典 第4版, 岩波書店, 1987.



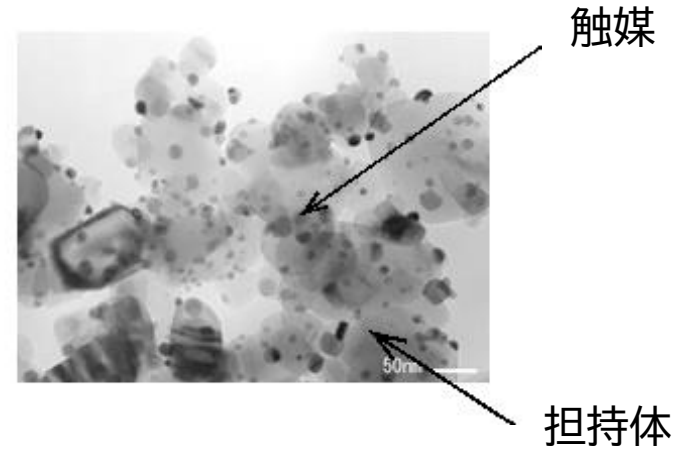
- 固体触媒(不均一系触媒)
  - 担体に触媒の微粒子を担持
  - 生成物との分離が容易
  - 反応の制御が困難
  - 反応性に劣る
- 均一系触媒
  - 酸触媒や錯体など溶液中に均一に分散
  - 生成物に触媒が混じる可能性がある
  - 選択制に優れる
  - 反応性が高い



リサイクル性や生産性の観点から、  
工業的には固体触媒が使用されるケースが多い

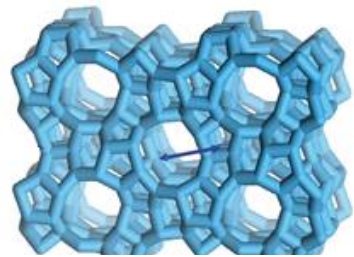
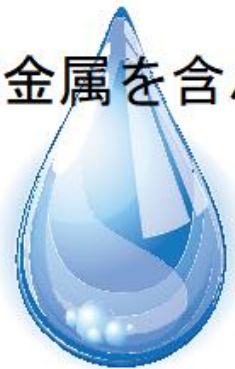


合金表面の欠陥を起点に  
反応が進行

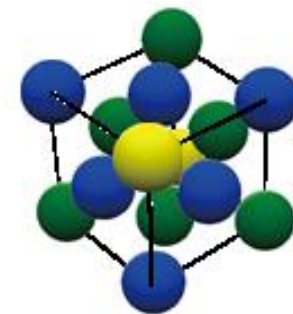


## 【従来の作製方法】

遷移金属を含んだ塩



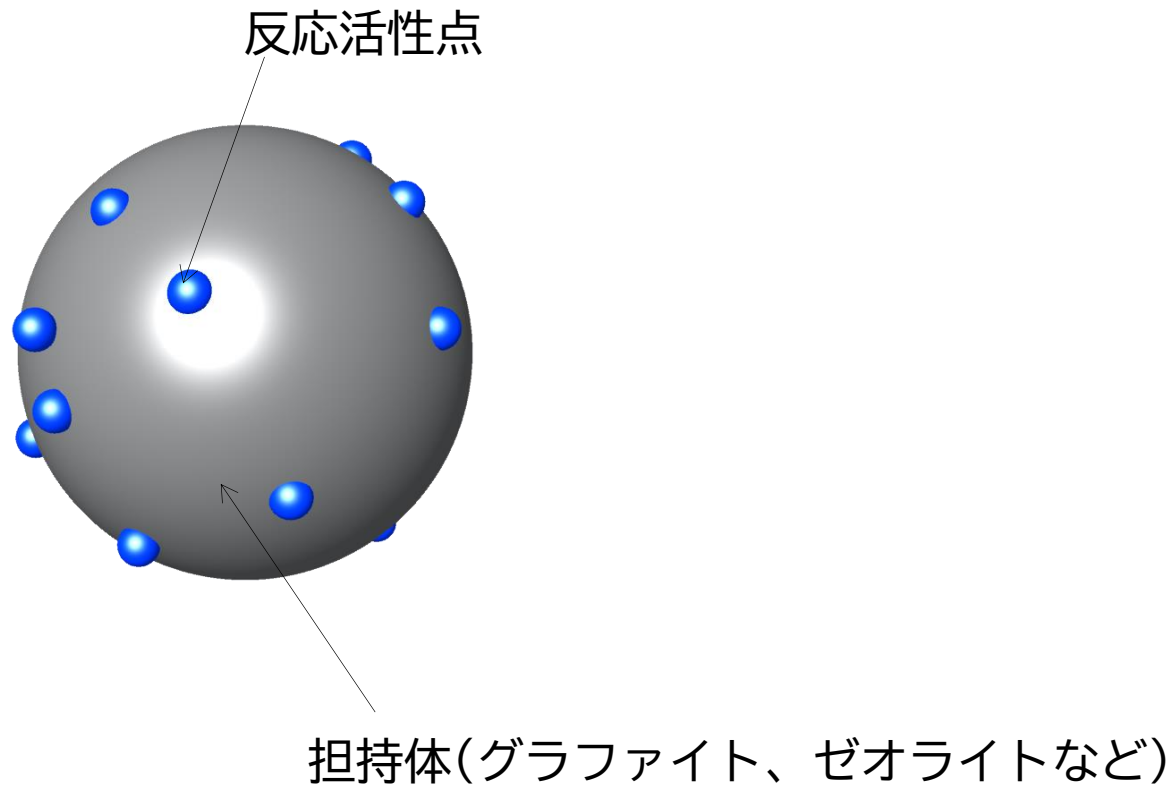
担持体  
多孔質無機酸化物  
(ゼオライトなど)



Ru-Cu、Pt-Fe、Pd-Fe

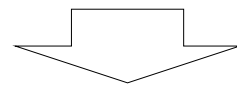
生成系へ触媒が含まれないために、  
如何に強固に遷移金属を担持体に保持させるかが重要  
⇒複雑な工程が必要

固溶体を形成し、触媒活性を示す元素を均一に分散  
⇒金属なので微粉末化が困難



## 【方法】

共析沈殿法、共沈殿法、析出還元法、含浸担持など



担体に結合させているだけなので、触媒の反応生成物中へのリーチングなどの問題

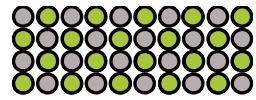
# 合金の自己酸化を利用したPd触媒(Ti-Pd合金)

酸素に対して  
活性な金属

触媒活性を示す  
遷移金属

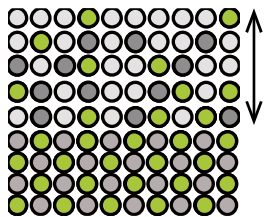
Ti, Zr, Hf, Cr, V, Ta, Nb

Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Cu,  
Co, Ru, Os, Fe, Cu



合金化

酸化処理



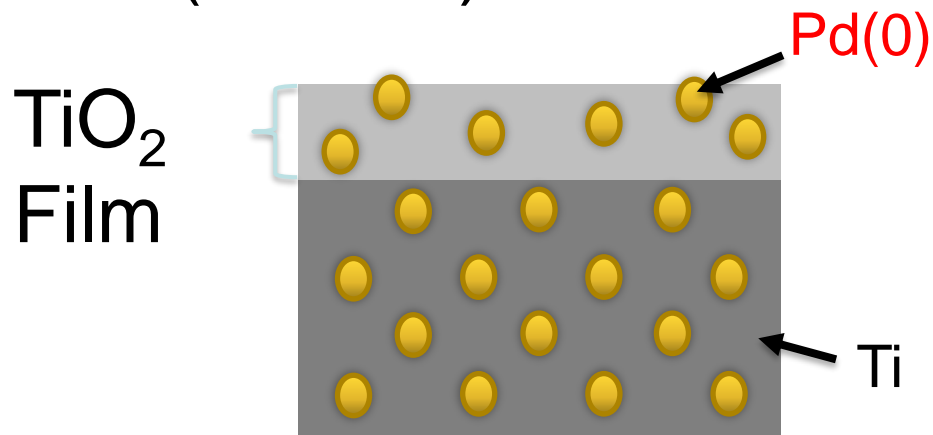
酸化物層中に  
触媒活性を示す金属を  
均一に分散

合金作製

自発的酸化



Ti-(0.2-1.0)mol%Pd

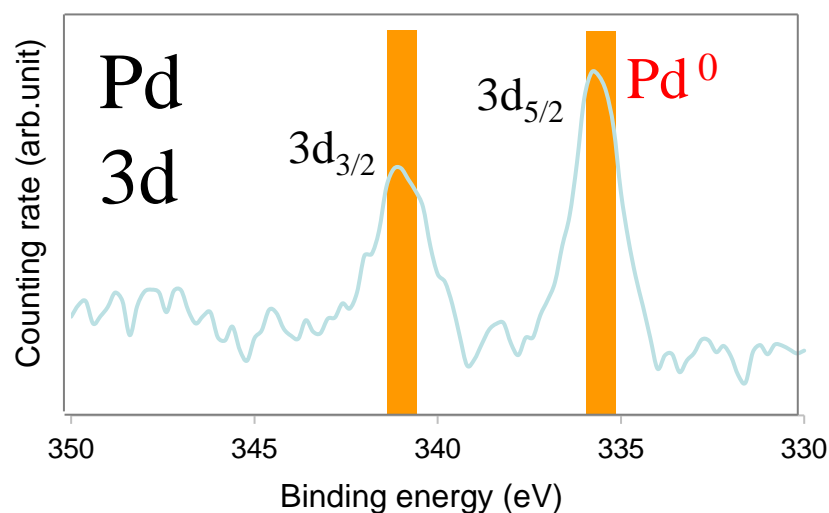


Ti

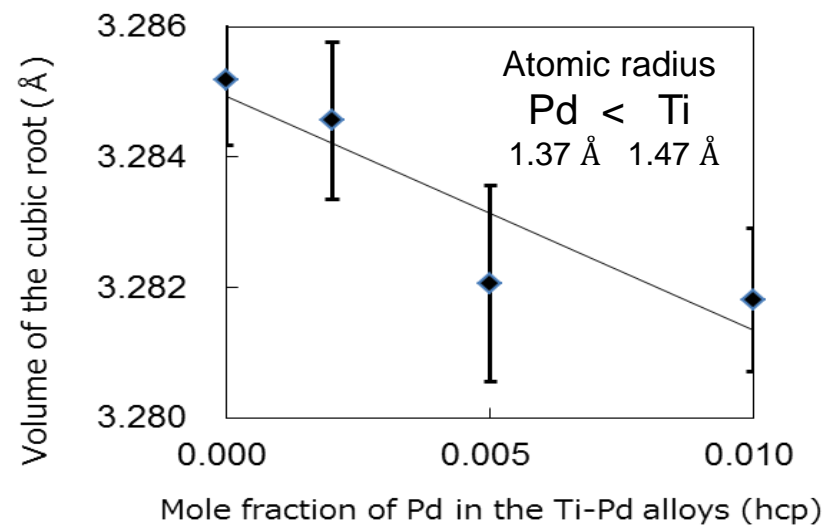
- 酸素活性金属

Pd

- 触媒活性種
- 水素分子解離触媒



X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



X-Ray Diffraction (XRD)



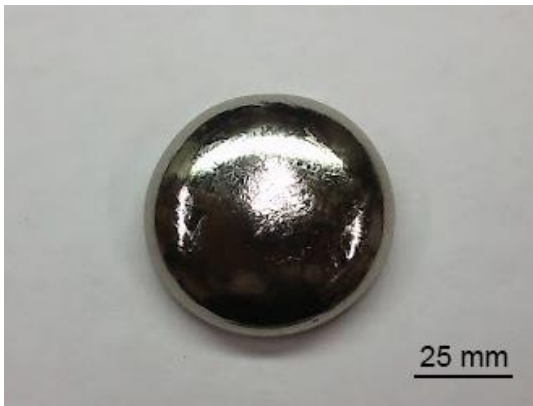
合金溶製

非消耗タングステンアルゴンアーク溶解炉

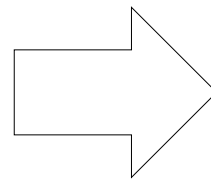
$Ti_{1-x}Pd_x$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01$ )

フレーク状試料の作製

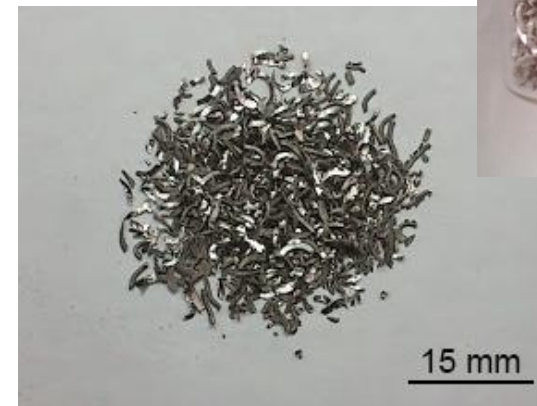
✓ 縦型フライス盤



ボタン状インゴット



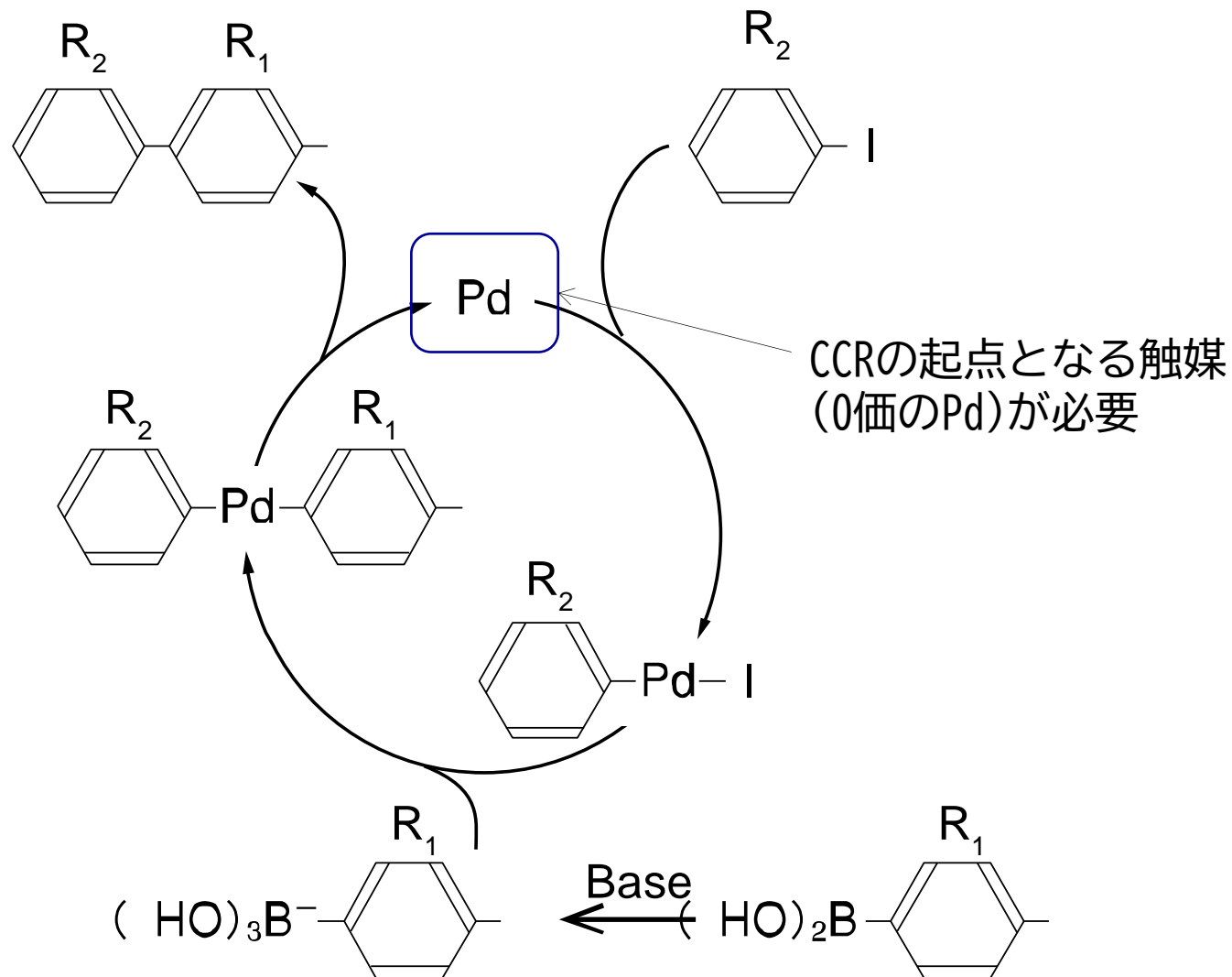
研削



ターニングス状試料

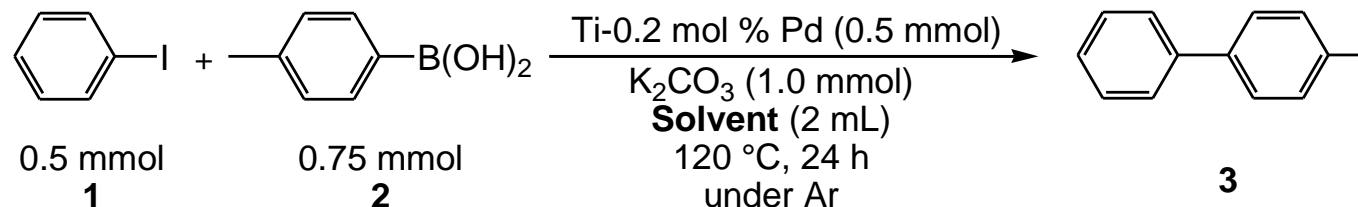


# クロスカップリング反応 (CCR; Cross Coupling Reaction) 新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!



鈴木-宮浦クロスカップリング反応における触媒の反応機構

# CCRに対する触媒活性(溶媒の検討)



**Table 3**

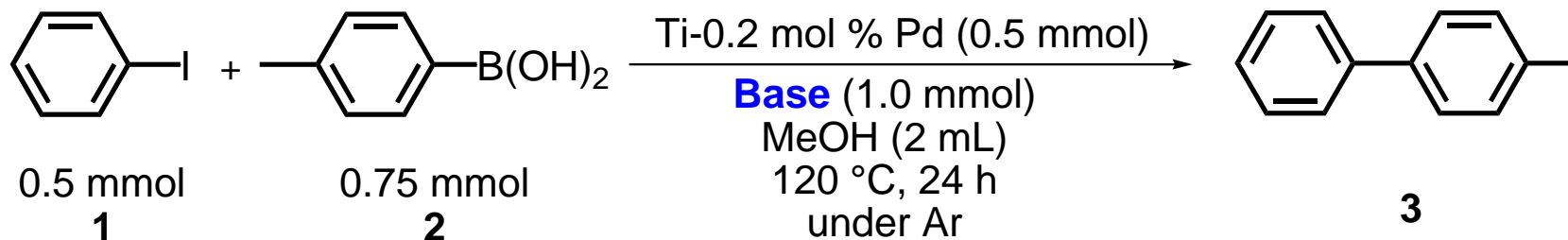
Run	Solvent	Conv. (%) <sup>a,b</sup>	Yield (%) <sup>b,c</sup>
		<b>1</b>	<b>3</b>
1	MeOH	>99	>99
2	EtOH	10	1
3	iPrOH	1	n.d.
4	H <sub>2</sub> O	86	2
5	DMA	16	12
6	DMF	25	22
7	MeCN	16	15
8	THF	5	2
9	Dioxane	44	39
10	Toluene	<1	<1
11	MeOH/H <sub>2</sub> O(1:1)	80	6
12	EtOH/H <sub>2</sub> O(1:1)	37	4
13	DMF/H <sub>2</sub> O(1:1)	87	n.d.

特にMeOH溶媒中で  
CCRが進むことがわかった

a)  $\alpha = 2.65$  b) GC Yield based on **1**. c)  $\alpha = 0.882$



# CCRに対する触媒活性(塩基の影響)

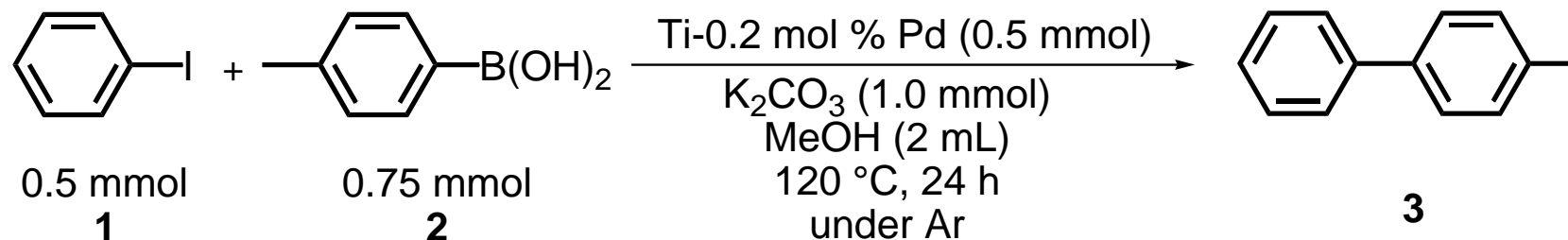


Entry	Base	Conv. (%)	Yield (%) <sup>a</sup>
		<b>1</b>	<b>3</b>
1	NaHCO <sub>3</sub>	>99	98
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	>99	92
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99	98
4	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	>99	96
5	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	>99	99
6	NaOH	>99	>99
7	Et <sub>3</sub> N	9	3

a)GC Yield based on **1**.

11

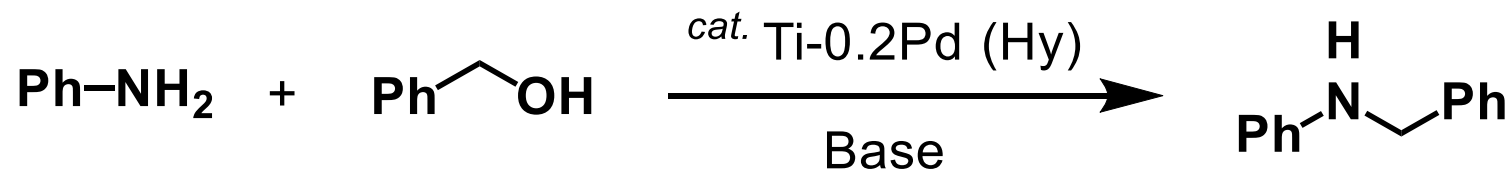
# CCRに対する触媒活性(反応条件の差)



Entry	Conditions	Conv. (%)	Yield (%) <sup>a</sup>
		<b>1</b>	<b>3</b>
1	MeOH (1 mL)	94	95
2	80 °C	16	n.d.
3	100 °C	>99	95
4	under Air	99	99
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.5 mmol)	>99	>99

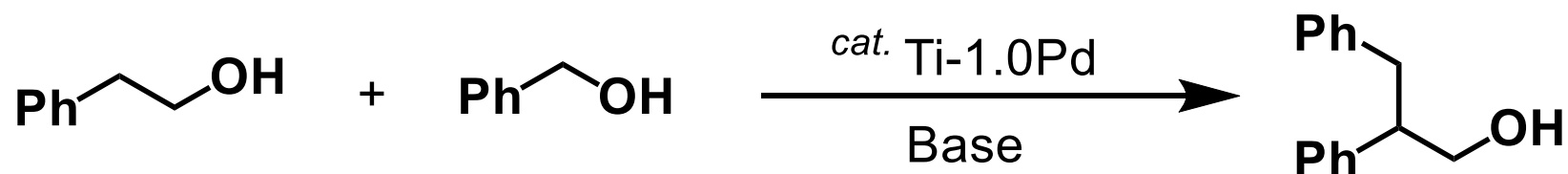
a)GC Yield based on **1**.

## ■ N-Alkylation



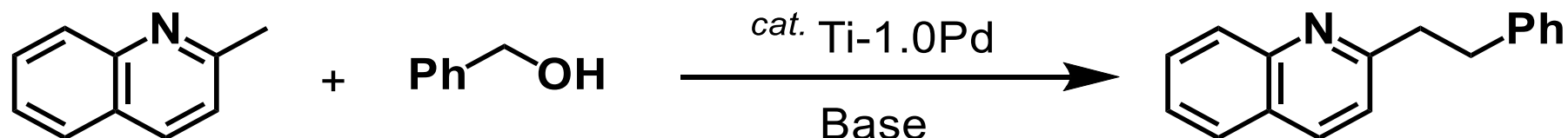
Y. Takahashi, R. Kondo, M. Utsunomiya, T. Suzuki, H. T. Takeshita, Y. Obora, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 2432.

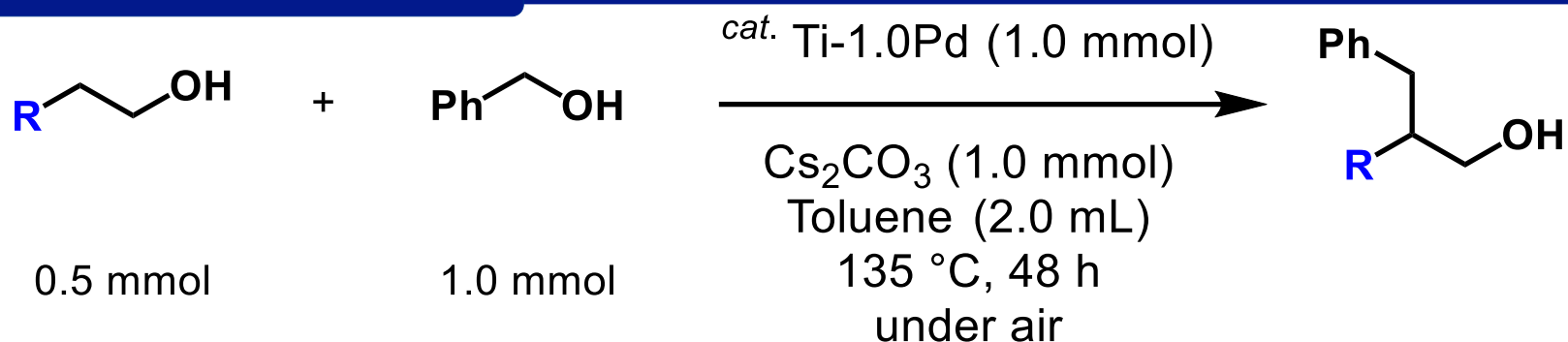
## ■ $\beta$ -Alkylation of Alcohols



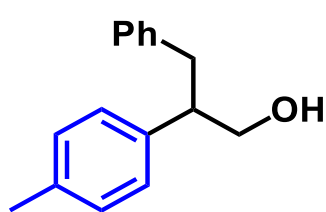
M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T. Suzuki and Y. Obora, *Chemical Communications*, **2021**, *57*, 5139-5142.

## ■ Alkylation of Methylquinolines

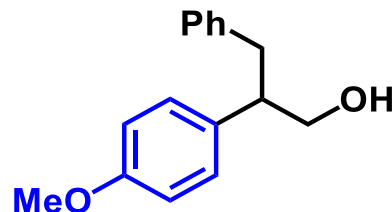




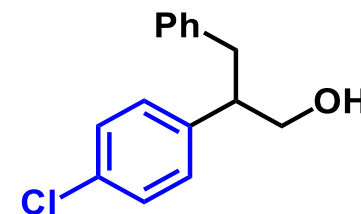
## Product / Isolated Yield



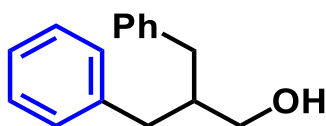
72%<sup>a</sup>



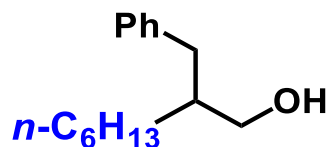
71%



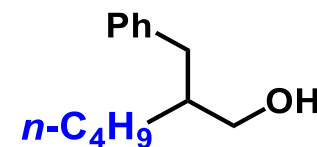
48%



40%

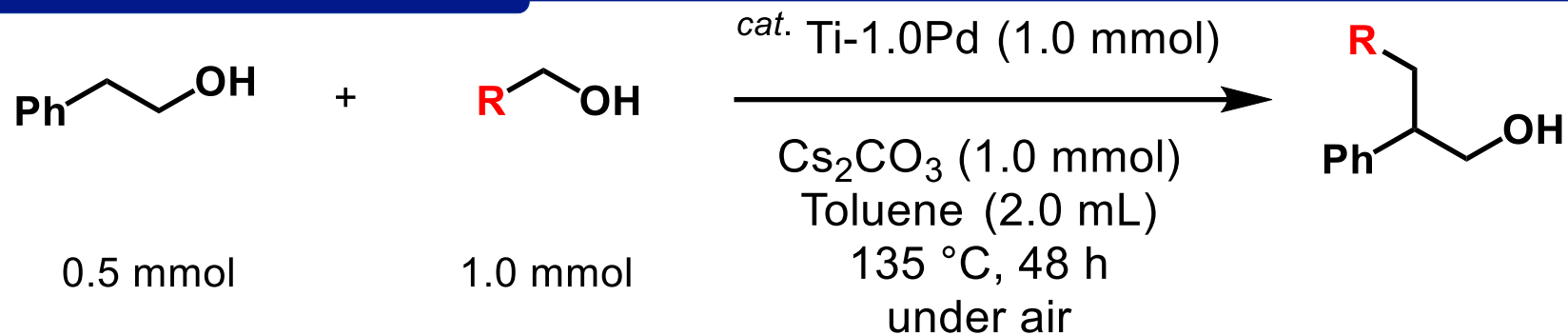


64%

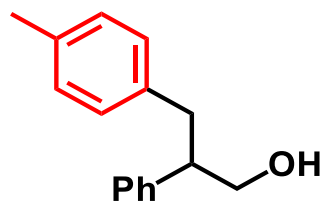


61%<sup>b</sup>

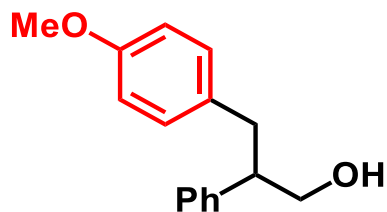
a) Reaction for 72 h. b) Reaction using 0.5 mmol of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 150 °C.



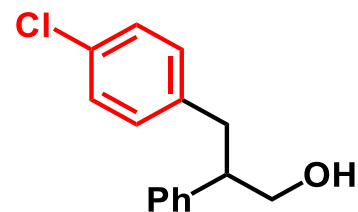
## Product / Isolated Yield



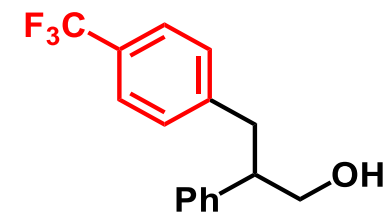
45%



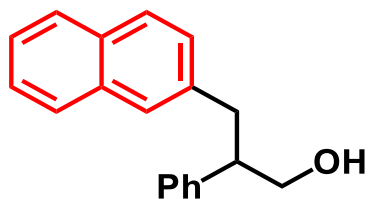
58%



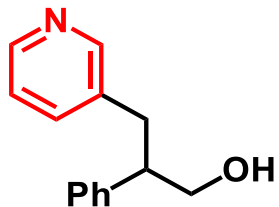
62%



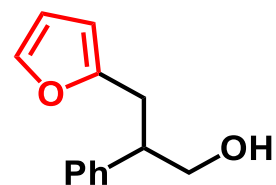
46%



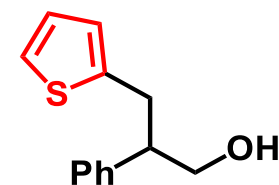
53%



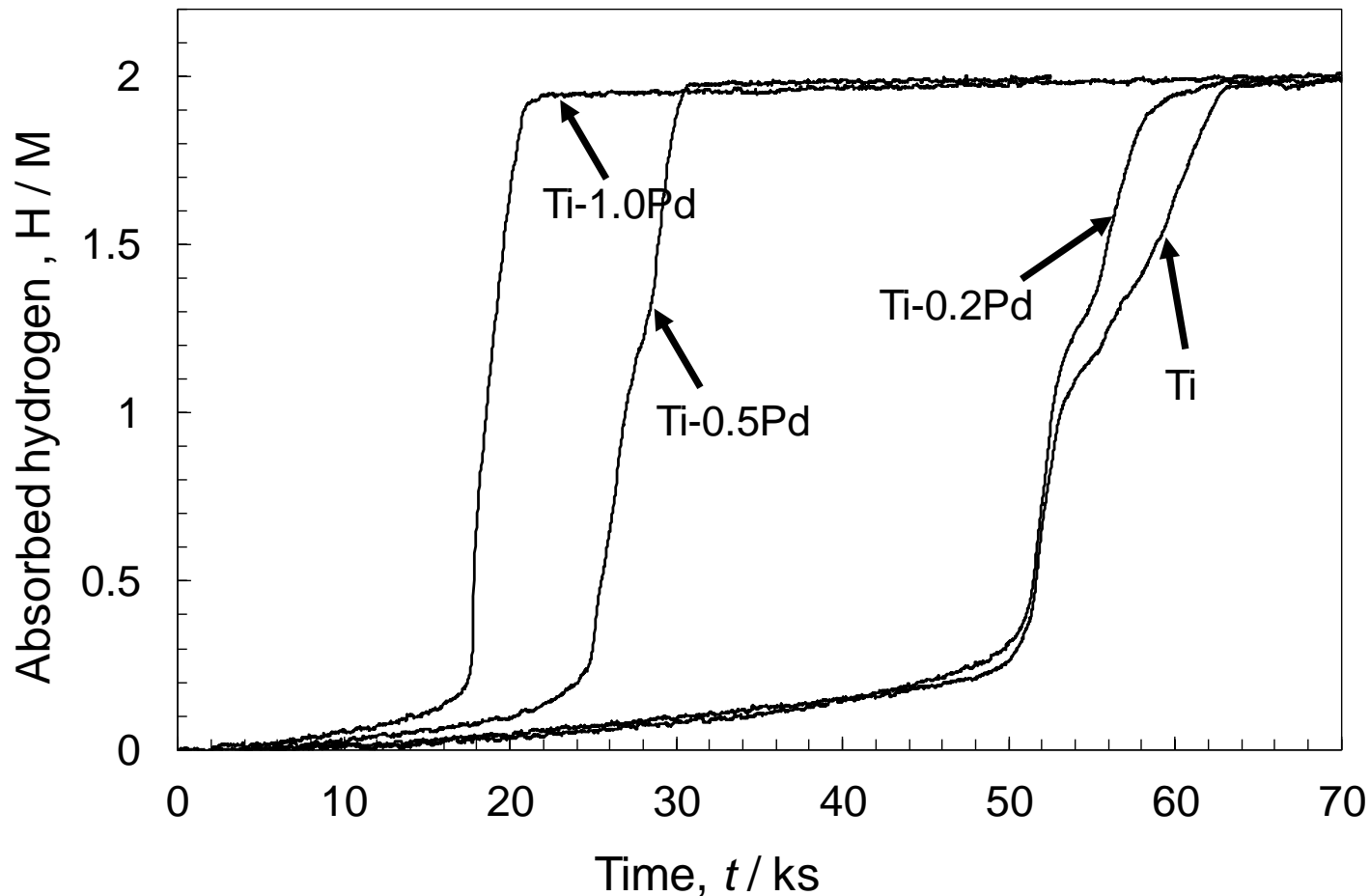
61%



58%



69%



Pdを添加することでTiの水素化を促進することが確認され、水素移動反応の触媒能を持つこととも相関があった





## BET比表面積

**Table S3** Specific surface area of Ti-Pd alloys ( $S / \text{m}^2\text{g}^{-1}$ )

Ti-1.0Pd	Ti-0.5Pd	Ti-0.2Pd	Ti
0.0233	0.0530	0.0354	0.0531

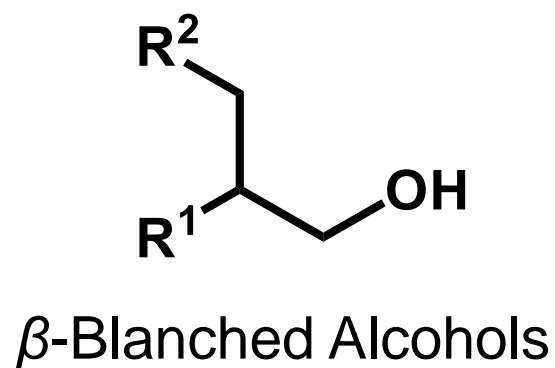
M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T. Suzuki, Y. Obora, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 5139.

表面に存在している極わずかのPdを触媒として利用できている  
リサイクル可能である

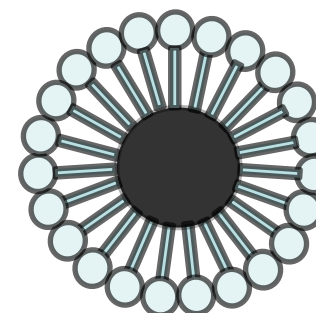
ICP-AES分析によってPdのリーチングは検出限界以下に抑えられている



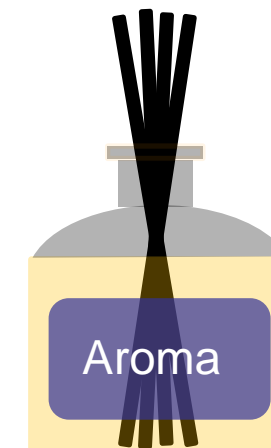
## □ 使用例



Cream

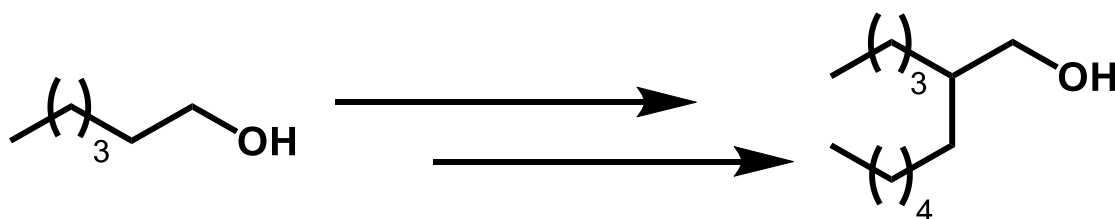


Surfactant



Fragrance

## □ 従来法



高級アルコールの合成

- 回収が容易
  - 固体触媒(不均一系触媒)
  - リサイクル性に優れる
  - 安価に触媒サイクルが回せる
- 様々な形状で得られる
  - ターニングス状、細線、粉末、メッシュに加工できる
- 芯線が金属なので、自己発熱が可能
  - 抵抗加熱によって触媒自体を加熱することが可能
  - 温度場が触媒周囲に限定されるため、省エネルギー化
  - 電流で制御できるようになる
- 触媒設計が可能
  - 表面金属種の化学状態を設計できる



本合金触媒はフロー合成に向いているが、研究室での研究が中心であるため、バッチ式での研究結果しか得られていない。

実際の使用環境に応じた検討が不十分である

- 本合金触媒を利用した共同研究、開発を希望します  
(素材メーカー様、試薬メーカー様)
- サンプルは提供可能です
- 企業様からのニーズに合わせて、本触媒が利用可能な  
のか打ち合わせの上、検討させていただきたい
- 触媒を使った反応系には応用可能だと思われるので、  
まずはご相談いただきたい



- 発明の名称 : 活性金属酸化皮膜中の合金化元素を不均一化触媒として用いた有機合成法
- 出願番号 : 特願2015-009546
- 特許番号 : 特許第6403330号
- 出願人 : 学校法人関西大学
- 発明者 : 近藤亮太、大洞康嗣、竹下博之、中道星也



# お問い合わせ先



**関西大学**  
KANSAI UNIVERSITY

**社会連携部**

<https://www.kansai-u.ac.jp/renkei/>

**産学官連携センター・知財センター**

<https://www.kansai-u.ac.jp/renkei/industry/>



[sangakukan-mm@ml.kandai.jp](mailto:sangakukan-mm@ml.kandai.jp)