



アルケンのヒドロシリル化用鉄・コバルト触媒の開発に成功 ～工業的にシリコン製造に用いられている白金触媒を汎用金属で代替、資源問題に貢献～

概要

九州大学先導物質化学研究所の永島英夫教授の研究チームは、工業的なシリコン製造の鍵反応とされる、アルケンのヒドロシリル化反応（※1）に活性を持つ、貴金属を含まない新触媒（※2）の開発に成功しました。従来用いられている稀少資源で高価な白金触媒を、安価な非貴金属触媒で代替する、「元素代替」を実現した研究成果です。この研究成果を受けて平成 28 年 2 月より 1 年間、九州大学と信越化学工業株式会社は産学共同で本触媒の本格的な実用化検討に入ります。

本成果は、アメリカ化学会誌「Journal of the American Chemical Society」の「JACS Spotlights」で、注目される論文としてオンライン速報版に掲載され、近日中に正式掲載されます。

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」研究領域（研究総括：玉尾皓平（理化学研究所 研究顧問・グローバル研究クラスタ長））における研究課題「有機合成用鉄触媒の高機能化」（研究代表者：永島英夫教授）による支援を受けて実施しました。

背景

貴金属に代表される希少な元素を豊富に存在する元素で代替する元素代替研究は、日本発の研究概念である「元素戦略」（※3）の柱として提唱され、現在様々な科学技術分野で活発な研究が行われています。均一系触媒分野における元素戦略研究は、有用な有機物質の精密合成を可能にすることから、注目されています。

シリコン工業の重要性

ケイ素は地球上に豊富に存在し、低毒性、低環境負荷という優れた性質をもつ元素です。その化合物は同族の炭素やスズとは異なる性質を示すため、材料として社会に広く使われています。例えば、ケイ素と酸素が交互に並んだ有機化合物はシリコン（※4）と呼ばれ、優れた性質を持つケイ素材料として、電気・電子、自動車・航空機、機械、化学、建築から、化粧品、ヘルスケアにいたる幅広い製品に利用されています。代表例は、耐熱性、耐寒性、絶縁性、難燃性、気体透過性、接着性に優れたシリコンオイル、シリコンゴムやシリコン樹脂で、我々の身近に存在します。

現行プロセスは白金触媒が必須

シリコンの工業的製法の鍵反応として、白金触媒を用いるアルケンのヒドロシリル化反応があります。現在、この用途での世界の白金使用量は 1 年間で 5600kg、日本円にして 200 億円以上に上り、使われた白金の回収はほとんどおこなわれていません。白金は地球上の存在量が少ない貴金属であり、価格が高い上に、産地が偏在しています。また、燃料電池の普及時には、白金触媒の需要が大幅に増加する可能性が指摘され、白金（※5）を他の金属、とくに、安価な鉄やコバルト（※5）のような非貴金属で代替する触媒の開発が求められています。この白金代替触媒研究は、世界中の研究者の夢であり、世界的な激しい研究競争の中にあります。

ヒドロシリル化は、ヒドロシランと呼ばれるケイ素と水素の結合を持つ化合物を原料とし、触媒でケイ素-水素結合を切断して、その間に、アルケンの炭素-炭素二重結合を挿入する反応です。シリコン製造用には、ケイ素-水素結合を持つシロキサン（ヒドロシロキサン）のヒドロシリル化が必要で、ヒドロシリル化用白金代替触媒の開発には、ヒドロシロキサンに適用できる高い触媒活性を持つこと、触媒の取り扱いが容易であり、多様な構造を持つヒドロシロキサンの化学変換に対応できること、といった現行の白金触媒が持つ性質を非貴金属で実現するという難しい課題が存在します。

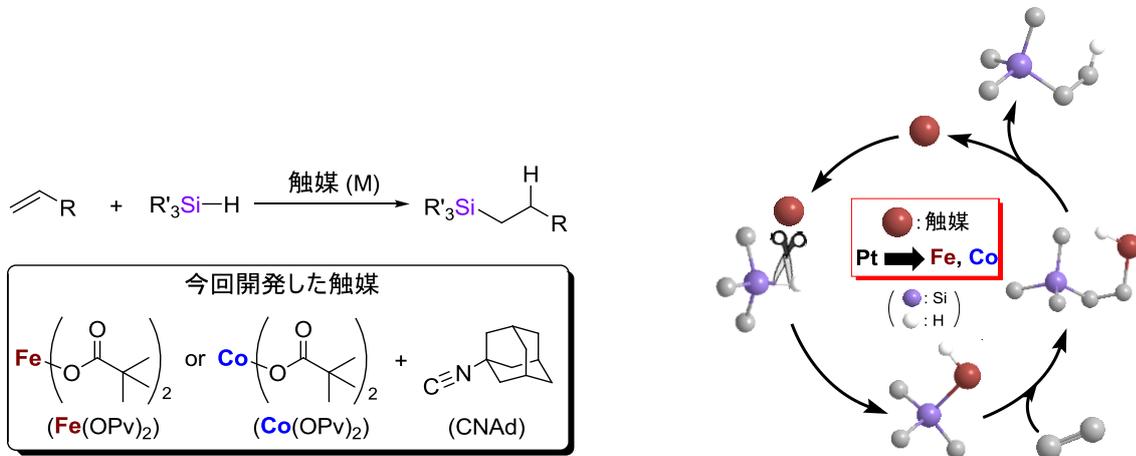
白金触媒の鉄、コバルト代替の課題

シリコーン製造に展開可能なヒドロシリル化触媒開発には、ケイ素化合物、とくに、シロキサンやシリコーンの特性を理解する必要があります。また、貴金属触媒と異なり、鉄やコバルト触媒は一般に不安定であり、しばしば反応解析が難しい常磁性となることから、触媒開発が困難であるため、従来の貴金属を用いる触媒開発手法とは異なる研究方法の開発が必要です。このため、ケイ素および触媒として用いる金属元素の性質を究める基礎研究でこれのブレークスルーを図るとともに、工業的なシリコーン製造の専門的な知識を研究に活用する必要があります。

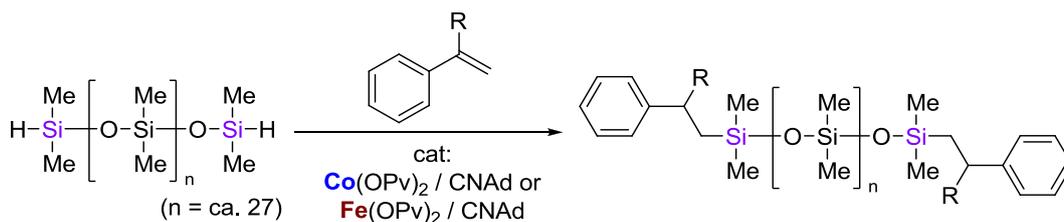
■内 容

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業チーム型研究 (CREST) における研究課題「有機合成用鉄触媒の高機能化」(研究代表者：永島英夫教授) による支援を受けて実施しました。

アルケンのヒドロシリル化反応は、ケイ素-水素結合をもつヒドロシランと呼ばれる分子の、ケイ素-水素結合を触媒で活性化し、炭素-炭素二重結合に付加させる反応です (式 1)。シリコーンの製造に適用するためには、ヒドロシロキサンと呼ばれる、ケイ素-酸素-ケイ素結合を持つヒドロシランを効率的に活性化する必要があります。本研究グループでは、鉄の電子状態を貴金属に類似した電子状態にする触媒設計研究を行ってきましたが、今回開発した触媒は、鉄またはコバルトのカルボン酸塩 (※6) と、イソシアニド (※7) と呼ばれる炭素と窒素からなる化合物を混合したもので、反応容器内で活性種を発生し、高い触媒効率で目的とするシリコーンの化学変換を達成します。鉄、コバルトのカルボン酸塩は、安価であるだけでなく、安定で取り扱いやすく、イソシアニドは安価な工業原料であるアミンから容易に合成することができます。また、触媒は様々な構造を持つアルケン、構造や分子量の異なるヒドロシロキサンに適用する汎用性を示す必要がありますが、鉄とコバルトを使い分けることにより達成することが出来ます。シリコーン変性と呼ばれるシリコーンの化学変換 (式 2)、二成分系シリコーン硬化 (式 3、図(1)) への応用も可能です。



(式 1) : アルケンのヒドロシリル化反応



(式 2) : シリコーン変性の反応例

■効果

本研究の成果は、ヒドロシロキサンを用いるヒドロシリル化に優れた活性を示し、工業的に製造されているシリコーンの化学変換に利用できる可能性があります。触媒活性を示す金属として、鉄とコバルトを使い分けることにより、多様なアルケンを化学変換に用いることができます。このため、世界的な競争になっているアルケンのヒドロシリル化触媒開発研究の中で、工業的応用の可能性がある新しい触媒を提供します。最近 5 年間で、鉄、コバルト、ニッケルを触媒とするヒドロシリル化反応の研究が、世界中で活発におこなわれましたが、ヒドロシリル化が選択的に進行し、シリコーン製造に応用した学術論文は、空気、水に非常に不安定な鉄触媒を用いる反応に関する 1 報しかありません。今回開発した触媒は、安定な金属塩と安定な添加物により活性種を発生させるため、取り扱いが容易で実用性に優れています。

工業的にシリコーン製造に使用されるヒドロシリル化用白金触媒の効率のひとつの目安として、触媒回転数 (TON) 100,000,10ppm (白金あたり) という数値が論文に報告されています (L. N. Lewis、アメリカ化学会誌、1986 年)。実際のプロセスで使用される触媒量は、製品により異なり、これよりも少ない場合も多い場合もあります。一方、2012 年の Science 誌に報告された Chirik らの鉄触媒では、最高値で触媒回転数 25,000,20ppm (鉄あたり) という数値が報告されています。本研究での最高の触媒回転数は 9,700,22ppm (鉄あたり) であり、白金と比較するとまだ低いものですが、最も活性 (TON) の高い例で現行の白金触媒の 10 分の 1 程度まで達しており、触媒や反応条件の最適化により活性向上が期待できる数値となっており、将来白金触媒の代替となる可能性が期待できます。

■今後の展開

シリコーン工業では、実際に白金触媒を用いるヒドロシロキサンとヒドロシリル化が、シリコーン変性や二成分系シリコーン硬化に利用されています。今回開発した触媒は、工業的な白金代替触媒として機能する可能性があります。本 JST-CREST 研究では、信越化学工業株式会社からアドバイザーを招聘し、本触媒の開発を企業の視点からのアドバイスを受けてきましたが、この基礎研究成果を受けて、平成 27 年 2 月から 1 年間、九州大学と共同で、JST-A-STEP (科学技術振興機構・研究成果展開事業研究成果最適化支援プログラム) シーズン在化タイプで本触媒の実用性の検証をおこないました。その結果、この新しい触媒が実際のシリコーン製造に適用できるかについての基盤的な成果が得られたため、平成 28 年 2 月から 1 年間の予定で、産学共同研究で実用化検討に入ります。

【用語解説】

(※1) ヒドロシリル化：

ケイ素-水素結合をもつ有機ケイ素化合物をヒドロシランといい、シリコーンに応用されるヒドロシロキサンもその 1 種である。ヒドロシランのケイ素-水素結合は、触媒により活性化され、炭素-炭素二重結合や、炭素-酸素二重結合に付加する性質を持つ。シリコーン製造に用いられるアルケンのヒドロシリル化は、炭素-炭素二重結合への付加反応であり、シリコーンオイルやゴムの性質を変えたり (変性シリコーン)、液状シリコーンを固めて樹脂にする反応に用いられる。

(※2) 触媒：

触媒は少量の添加で活性化エネルギーを下げる物質で、触媒自体は反応の前後で変化しないため、少ない資源で省エネルギーを達成する、触媒なしでは達成できない反応が達成できる、といった効果を持つ。自動車排ガス浄化から医薬品合成まで、社会のすみずみで触媒は利用されている。触媒のうち、金属を含む分子 (錯体) を触媒とし、触媒、反応基質を溶液に溶解しておこなう触媒反応を均一系触媒反応という。触媒の効率は、触媒回転数 (1 モルの製品を作るのに、触媒が何度繰り返し作用したかの数値、大きいほど効率がよい) で表される。製品重量あたりの触媒重量で触媒効率を見積もることもあり、その場合は、ppm (パーツパーミリオン) という尺度が使われる。

(※3) 元素戦略：

世界的な経済発展のもとで元素としての資源の枯渇が問題となっている中で、貴重な元素資源を有効に活用し、その元素としての特性を社会で活用していくことを目指した日本発の概念である。この目的のためには、元素を深く理解する元素科学としての基礎研究と、元素を駆使したものづくりの応用研究の 2 本の柱が連携して進化していく必要がある。JST-CREST 事業での元素戦略は、貴重な金属を汎用な金属に代替する「元素代替」、使用する元素を最小にする「元素減量」、元素を回収再利用する「元素循環」、および、安全な元素を利用する「元素規制」の 4 つの目標が提示され、それらを達成する研究が実施されている。

(※4) シロキサン・シリコーン：

シリコーンはケイ素と酸素が交互に結合してつながった化合物で、ケイ素上には通常 2 つの炭化水素基 (炭素と水素からなる置換基) が結合している人工的に合成される高分子である。液状のシリコーンオイル、ゴム状のシリコーンゴム、

プラスチックであるシリコン樹脂があり、耐熱性、耐寒性、絶縁性、難燃性、気体透過性、接着性、安全性等の優れた性質を持つ材料として、広く電気・電子、自動車・航空機、機械、化学、建築材料から、化粧品やソフトコンタクトレンズのようなヘルスケアにいたる幅広い製品に利用されている。ケイ素と酸素が交互に結合してつながった低分子化合物は、シロキサンと呼ばれる。

(※5) 白金と鉄、コバルトの比較：

白金は、元素番号 78 の稀少元素（レアメタル）で、古くから金とならんで装飾品として用いられてきた。工業触媒としても重要で、ディーゼル車の排気ガス浄化触媒や化成品製造プロセスに用いられ、レアメタルと認定されている。地殻 1 トン中の存在量は 3~5 ミリグラムとされ、レアメタルの中でもとくに稀少である。現在の市場価格はグラムあたり 4000 円程度である。産地が南アフリカとロシアに偏在しているため、工業原料としては、地政学リスクがある。レアメタルの中では、比較的資源枯渇までには余裕があるとされるが、物質・材料研究機構によれば、現行の使用を続けると 2050 年には枯渇すると予想されている。一方、周期表全体では第 4 周期にあたるチタンから亜鉛にいたる 10 の元素は、遷移金属群の中でもっとも上の周期にあたり、第 1 周期遷移金属と呼ばれる。この元素の多くは地殻中に多く存在し、資源として豊富である。地殻 1 トン中の存在量は、コバルトで 45 ミリグラム、鉄は 90 グラムである。市場価格はコバルトがグラム 40 円程度、鉄は製品によって違うため単純比較が難しいが、例えば鉄スクラップでキログラムで 5~20 円程度である。

(※6) カルボン酸塩：

カルボン酸は酢酸や蟻酸のような有機酸の総称である。金属との間で塩を形成する。鉄やコバルトの酢酸塩は市販されており、他のカルボン酸塩も容易に合成できる。

(※7) イソシアニド：

窒素と炭素の 3 重結合をもつ化合物で、窒素上に炭化水素基が結合している。容易に入手可能な窒素化合物（アミン）から 1~2 段階で合成可能である。

<本研究に関するお問い合わせ>

九州大学先導物質化学研究所 教授／国立研究開発法人科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）「有機合成用鉄触媒の高機能化」研究代表者

永島 英夫（ナガシマ ヒデオ）

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Tel : 092-583-7819 Fax : 092-583-7819

E-mail : nagasima@cm.kyushu-u.ac.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部

グリーンイノベーショングループ

鈴木 ソフィア沙織（スズキ ソフィアサオリ）

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3531 Fax : 03-3222-2066

E-mail : crest@jst.go.jp

<報道担当>

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

九州大学広報室

Tel : 092-802-2130 Fax : 092-802-2139

E-mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

