



PRESS RELEASE (2023/11/14)

水素利用触媒プロセスを用いた革新的な硫黄化合物合成法

毒性の高い硫化水素を水素で代替 環境にやさしく安全性向上

ポイント

- ① 硫化水素は毒性が高く、潤滑油添加剤として有用な硫黄化合物の製造コスト増加を招く
- ② 固体金属触媒を用いることで、硫化水素の代替として水素ガスの利用に成功
- ③ 無溶媒条件や再利用可能な固体触媒を採用した環境にやさしい反応系

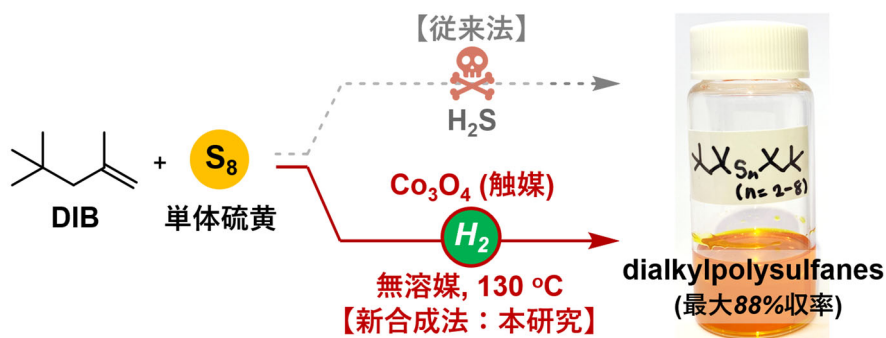
概要

九州大学大学院理学研究院の徳永信教授、山本英治助教、理学府修士課程2年高城悠太氏、福岡工業大学工学部の蒲池高志教授、DIC株式会社 松枝宏尚氏らの研究グループは、コバルト酸化物を触媒として用いることで、アルケン、単体硫黄、水素と、シンプルで安価な原料からジアルキルポリスルファン類を効率的に合成することに成功しました。

ジアルキルポリスルファン類は、二つ以上の硫黄原子が連結した化合物で、切削加工において装置の摩耗を防止する目的で使用される潤滑油の極圧添加剤として広く利用されている重要な化合物です。工作機械による金属加工などで年間数万トンの需要があります。現在、この化合物はアルケン、単体硫黄に加え、還元剤として硫化水素を原料とする触媒的合成法で製造されていますが、この硫化水素は極めて高い毒性をもつため、入手経路が限られる上、高い管理コストが必要となるなどの問題がありました。

本研究では、無溶媒条件において、コバルト酸化物触媒存在下、単体硫黄、水素加圧下(3-5 MPa)でジイソブテン(DIB)と作用させることにより、対応するジアルキルポリスルファン類を高収率で得ることに成功しました。また、反応後、生成物と触媒は容易に分離回収可能で、回収生成物は、現行法の製品とほぼ同等の性能を示し、回収触媒は何度も再利用することが可能です。

これにより、従来の工業的製造法において還元剤として利用されてきた硫化水素に代わって、毒性が無く、安価な水素ガスを活用し、効率的にジアルキルポリスルファン類の合成が可能であることが示されました。今回、開発した手法では原子効率の高い反応剤である、単体硫黄と水素ガスを組み合わせた珍しい反応系で、今後、様々な有機硫黄化合物の効率的合成の開発が期待されます。本研究はアメリカ化学会の国際学術誌「ACS Catalysis」の電子版(投稿原稿)に10月19日(現地時間)に掲載されました。



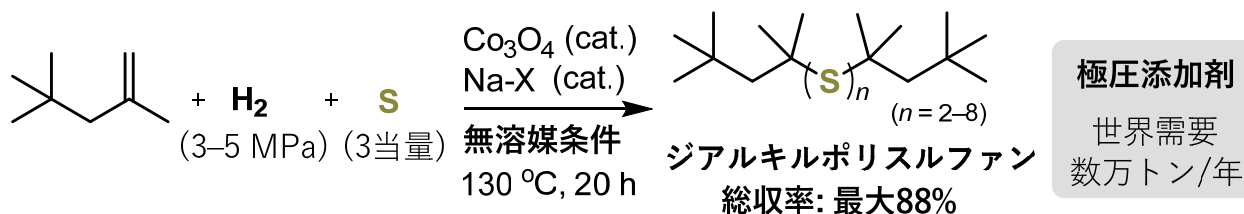
硫化水素不要なアルケン、単体硫黄、水素を原料とするジアルキルポリスルファン類の新合成法

【研究の背景と経緯】

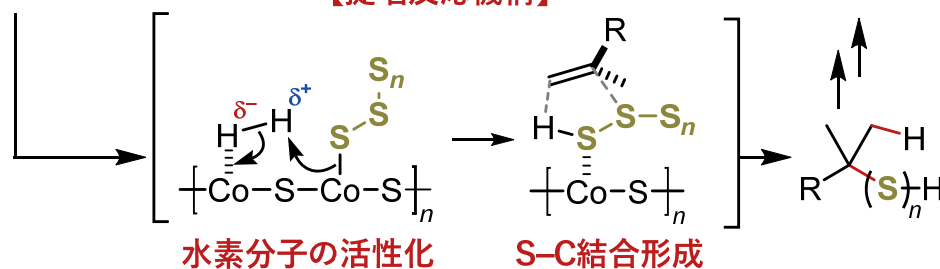
DIB 由来の脂肪族基を有するジアルキルポリスルファン類は、S 原子数の異なる混合物(S 原子数：主に 3-5)として生産され、切削加工において装置の摩耗を防止する目的で使用される潤滑油の極圧添加剤として広く利用されている重要な化合物です。現行の DIB 由来ジアルキルポリスルファンの製造では、アルケン、単体硫黄、硫化水素を原料とした塩基触媒を用いる方法が利用されています。ここで還元剤として用いられる硫化水素は、毒性が極めて高いため、入手経路が限定されることに加え、高い設備管理コストが必要となります。また、硫化水素を使わず、アルケンと単体硫黄のみを原料として用いる製造法も知られていますが、この方法は、高温でのラジカル反応を伴うため、反応溶液が赤黒色に変化し、のちの切削加工での視認性低下につながります。さらに、副生する有機硫黄化合物による悪臭の発生、使用可能期間の短縮などの欠点も抱えています。

【研究の内容と成果】

無溶媒条件において、コバルト酸化物触媒および塩基性ゼオライト(Na-X)存在下、単体硫黄、水素加圧下(3~5 MPa)で DIB と作用させることにより、極圧添加剤として有用なジアルキルポリスルファン類(下図、 $n=2-8$)を高収率(総収率：最大 88%)で得ることに成功しました。この反応は、10 グラム程度の大きなスケールでも問題無く進行します。また、触媒は大きく収率を下げることなく少なくとも 10 回の再利用が可能であることを確認しています。さらに、走査透過電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(STEM-EDX)や X 線光電子分光法、粉末 X 線回折法によって反応前後での触媒の構造や電子状態を調べたところ、コバルト酸化物が反応系中で硫化され、コバルト硫化物(Co_xS_y)が生成し、触媒活性種として機能することが示唆されました。また、計算化学的手法による反応機構解析に基づき、コバルトによる水素分子の活性化と続く環状遷移状態を経由する-S-SH 基のアルケンへの付加による C-S 結合形成機構を提唱しています。



【提唱反応機構】



【今後の展開】

単体硫黄と還元剤を組み合わせた有機硫黄化合物の合成法として、ジアルキルポリスルファン類の合成では、硫化水素が使用されていますが、他の有機硫黄化合物の合成では、しばしばヒドロシラン類や金属ヒドリド類などの原子効率の低い還元剤を使用するケースが一般的です。今回の単体硫黄と水素ガスを組み合わせた合成法は、これら既存の、異なる還元剤を利用した硫黄化合物の合成に適用することで環境にやさしい新たな硫黄化合物合成法を生み出す可能性があります。今後の課題としては、より低い水素圧で反応が行える高活性な触媒系の開発や基質適用範囲の調査などがあげられます。

【用語解説】

(※1) 原子効率

ある化学反応において、無駄にならず使用される原子の割合のこと。化学変換プロセスの効率をあらわす指標としてしばしば利用される。原子効率(%) = 目的物の分子量/反応物の分子量 × 100

(※2) 塩基性ゼオライト

ゼオライトは、三次元網目上構造をもつアルミノケイ酸塩の総称であり、陽イオンとしてプロトン(H⁺)をもつゼオライトをイオン交換によって Na や K などのアルカリ金属カチオンで置換することにより、塩基性を発現することが知られています(塩基性ゼオライト)。本研究では、Na 置換型 X 型ゼオライト(Na-X)を塩基性ゼオライトとして添加することにより、C-S 結合形成後の S-S 結合交換反応が促進されると推測しています。

【論文情報】

掲載誌：ACS Catalysis

タイトル：Heterogeneous Cobalt-Catalyzed H₂S-Reagent-Free Dialkylpolysulfane Synthesis from Alkenes, Elemental Sulfur, and Hydrogen

著者名：山本英治、高城悠太、河合靖貴、高倉 慶、木村萌水、村山美乃、長尾幸文、蒲池高志、松枝宏尚、大槻周次郎、坂田 浩、徳永 信

D O I : 10.1021/acscatal.3c03545

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院理学研究院化学部門 教授 徳永 信 (トクナガ マコト)
助教 山本 英治 (ヤマモト エイジ)

TEL : 092-802-4141

Mail : mtok@chem.kyushu-univ.jp、eiyam@chem.kyushu-univ.jp

<報道に関すること>

九州大学広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

福岡工業大学入試広報課

TEL : 092-606-0607 FAX : 092-606-7357

Mail : kouhou@fit.ac.jp