

プレスリリース



大阪市立大学
OSAKA CITY UNIVERSITY



国立研究開発法人
新エネルギー・産業技術総合開発機構

2020年12月14日

報道関係各位

高機能な有機ケイ素材料の製造に適した 鉄錯体触媒の開発に成功 —空气中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売—

北里大学理学部 神谷昌宏助教、大阪市立大学大学院理学研究科 中沢浩特任教授らの研究グループは、NEDO プロジェクトのもと、有機ケイ素材料の高機能化と安価提供に向け、実用性に優れた鉄錯体触媒を開発しました。安価な金属資源である鉄を材料に使いながらも、空気に対する高い安定性を備えるとともに、少量でも高い活性を有します。このため、有機材料と無機材料を結ぶシランカップリング剤をはじめ、さまざまな有機ケイ素材料の製造に欠かせない合成触媒としての利用が見込めます。また、高価な希少金属を用いる従来の白金触媒を代替できることから、有機ケイ素材料の製造プロセスにおいて大幅な省エネルギー化とコスト低減を可能にします。今後、有機ケイ素材料の製造に必要なヒドロシリル化反応のスケールアップ実験を行い、さらに高機能で安価な有機ケイ素材料の提供に寄与します。

研究の概要

シランカップリング剤^{注1}やシリコーン^{注2}といった有機ケイ素材料は、汎用的な炭素系ポリマー材料に比べ耐熱性や耐寒性、耐光性、電気絶縁性、離型性、撥水性に優れています。このためシャンプーや化粧品、キッチン用品、コンタクトレンズ、低燃費タイヤ、LED電球といった身近な製品から、絶縁性グリースや剥離剤、シーリング剤、コーティング剤などの工業製品まであらゆる場面で使用されています。この有機ケイ素材料の製造には白金触媒を使用するのが一般的ですが、白金が高価な希少金属であること、供給が不安定であること、そして残留した白金によって材料の性能が低下してしまうことなどを理由に、用途が制限される課題がありました。

これを踏まえ、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）のプロジェクト「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」^{注3}において、学校法人北里研究所（北里大学）と公立大学法人大阪（大阪市立大学）は2017年から有機ケイ素材料の高機能化と安価提供を実現する革新的な触媒技術の開発に取り組んできました。そしてこのたび、高機能な有機ケイ素材料を製造するための鉄錯体触媒を開発することに成功しました。

今回開発した鉄錯体触媒は、空気に対する高い安定性を備えるとともに、少量でも高い活性を有します。このため、例えば自動車の低燃費タイヤ用添加剤向けなど、さまざまな種類のシランカップリング剤の製造に欠かせない合成触媒として高い実用性を備えています。また従来の白金触媒を代替することにより、大幅な省エネルギー化とコスト低減を可能にします。本研究内容の詳細はNEDO有機ケイ素プロジェクト中間成果報告会（2020年12月16日）で報告する予定です。

研究成果のポイント

- ◆希少で高価な貴金属触媒の代替として、豊富で安価な資源である鉄の触媒を開発
- ◆空気中の酸素や水（湿気）による分解がなく、簡便に取り扱うことが可能
- ◆ヒドロシリル化反応や C-H ホウ素化反応に対して従来の触媒を凌駕する性能

研究内容と成果

北里大学神谷助教らの研究グループは、PNN 型ピンサー配位子^{注4}を有する鉄触媒に着目し、安定性と高活性の両立を目指して検討を進めることで空気下でも安定な鉄錯体触媒を開発しました（図 1）。さらに、大阪市立大学と北里大学の共同研究開発により、鉄錯体が適切な塩基の添加によってオレフィンのヒドロシリル化反応^{注5}に対して白金触媒に匹敵する極めて高い触媒活性を示すこと、空気中で取り扱いが可能なこと、反応開始剤として使用してきた NaHBET₃^{注6}などの還元剤を使用することなく触媒活性を発現できることを明らかにし、合成触媒としての実用性を向上させました。空気への耐性については、空気下と空気を取り除いた不活性ガス（窒素ガス）下で溶解させる対照実験（図 2）と、空気下で 2 カ月間保存した鉄錯体構造の分析結果に差異がないことを検証し、鉄錯体触媒の安定性を確認しました（図 3）。鉄錯体触媒によるヒドロシリル化反応について、シランカップリング剤を合成した場合に重要となる反応選択性が白金触媒よりも優れていることが明らかになりました。現在利用されている白金触媒はヒドロシリル化反応の反応選択性が乏しいため、ヒドロシリル化を行った際に目的のシランカップリング剤に加えて不要な化合物を同時に与えます。今回開発した鉄触媒によるヒドロシリル化反応では白金触媒に比較して残留成分が少ないため、これまで多大なエネルギー消費の要因になっていた有機ケイ素材料の蒸留分離が不要となり、大幅な省エネルギー化と製造コストの低減が可能になります。

また、北里大学では文部科学省科学研究費補助金の支援のもと、開発した鉄錯体触媒が芳香族炭化水素化合物の C-H ホウ素化反応^{注7}に対しても高い活性を示すことを明らかにしました（図 4）。有機化合物中の C-H 結合は他の様々な結合に比べて不活性であるため、活性化は困難とされてきました。一方で、不活性な C-H 結合を活性化して新しい結合（今回の場合は C-B 結合）へと触媒的に変換することができれば、高原子効率かつ低コストに様々な化合物を合成することが可能であるため、新しい反応経路として近年注目を集めています。従来から芳香族化合物の C-H ホウ素化反応に利用されてきたイリジウム触媒は、空気に加えて温度にも敏感でした。保存が容易かつ同様の活性を示す本鉄触媒は、次世代 C-H ホウ素化用触媒として有機合成化学を利用した学術的研究、医薬品開発への利用が期待されます。今回の成果で得られた鉄触媒の空気への安定性、触媒活性、反応選択性などの触媒性能が貴金属触媒と同等以上の性能を示す点が高く評価され、東京化成工業株式会社から試薬として発売されました。

参考 製品名：Dichloro[8-(diisopropylphosphino)-5-fluoro-2-(2-pyridinyl)quinoline]iron(II)
URL：<https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/D5886> 【東京化成工業株式会社 HP】

【謝辞】

アルケンのヒドロシリル化反応の開発については、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「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発（プロジェクトリーダー：佐藤一彦）」のもと、北里大学、大阪市立大学、産業技術総合研究所が共同で研究開発を行いました。

芳香族化合物の C-H ホウ素化反応の開発については、科学研究費補助金若手研究（キノリン骨格 PNN 鉄錯体による C-H ボリル化反応の開発、課題番号：19K15592、研究代表者：神谷昌宏）の支援のもとに行われました。

今後の展開

本成果により得られた鉄触媒は今後様々な分野で有機ホウ素化合物ならびに有機ケイ素化合物（シリコン等）の合成、製造過程へ利用されることが期待されます。一方で、貴金属触媒を一部凌駕する性能を示すことから代替触媒としての有用性が認められたものの、貴金属触媒にも未だ優位性が残されています。鉄触媒の試薬としての販売開始により、幅広いユーザーに利用されると共に、多くのフィードバックを得ることでより実用的な高性能鉄触媒の開発を進めていきます。

論文情報

《鉄触媒の合成に関して》

【掲載誌】 Bulletin of the Chemical Society of Japan (日本化学会誌)

【題名】 Facile Entry to Iron Complexes Supported by Quinoline-based PNN Pincer Ligand

【著者】 神谷昌宏 (北里大学助教)、日下晴貴 (北里大学大学院生)、鳥谷部拓海 (北里大学大学院生)、弓削秀隆 (北里大学教授)

【DOI】 10.1246/bcsj.20180124

《アルケンのヒドロシリル化に関して》

【掲載誌】 Chemistry Letters (日本化学会誌)

【題名】 Development of Activator-free Iron Pincer Complexes for Alkene Hydrosilylation and Elucidation of Its Activation Mechanism

【著者】 神谷昌宏 (北里大学助教)、日下晴貴 (北里大学大学院生)、弓削秀隆 (北里大学教授)

【DOI】 10.1246/cl.190521

【掲載誌】 Organometallics (アメリカ化学会誌)

【題名】 Hemisphere and Distance-dependent Steric Analysis of PNN Iron Pincer Complexes using SambVca 2.1 and its Influence on Alkene Hydrosilylation

【著者】 神谷昌宏 (北里大学助教)、湯尻浩太 (北里大学大学院生)、弓削秀隆 (北里大学教授)

【DOI】 10.1021/acs.organomet.0c00512

《芳香族化合物の C-H ホウ素化反応に関して》

【掲載誌】 Chemistry Letters (日本化学会誌)

【題名】 Iron-catalyzed Versatile and Efficient C(sp²)-H Borylation

【著者】 神谷昌宏 (北里大学助教)、日下晴貴 (北里大学大学院生)、弓削秀隆 (北里大学教授)

【DOI】 10.1246/cl.190345

用語解説

注1 シランカップリング剤

分子内に有機材料と反応結合する官能基と、無機材料と反応結合する官能基とを同時に有する有機ケイ素化合物で、一般的な構造式は $Y-R-Si-(X)_3$ で示される。Yは有機材料と反応結合する官能基で、ビニル基、エポキシ基、アミノ基などが代表例として挙げられる。Xは無機材料と反応する官能基でアルコキシ基、アセトキシ基、クロール原子などが挙げられる。シランカップリング剤は有機材料と無機材料の界面における接着性の改良に効果的であることから、ガラス繊維強化プラスチックの強度向上や性能改良などに利用されている。

注2 シリコーン

シロキサン結合 ($-Si-O-Si-$) を主骨格とし、ケイ素原子にさらにアルキル基、アリアル基などの有機基が結合した高分子化合物の総称。一般的な炭素同士の $C-C$ 結合や炭素と酸素の $C-O$ 結合よりも結合のエネルギーが大きく、化学的に安定な構造であり、これがシリコーンの持つ耐熱性、耐候性につながっている。重合度、有機基、高次構造などにより、オイル、グリース、ゴム、樹脂などの形態をとる。

注3 「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」

概要：有機ケイ素工業が抱えるエネルギー面、コスト面の問題を解決し、安定的に高機能な有機ケイ素部材を提供するための革新的触媒技術と触媒プロセス技術の確立を目的として、砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発と、有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発を実施する。

実施期間：2012年度～2021年度（2012年度～2013年度は経済産業省、2014年度からNEDOプロジェクトとして実施中）

実施先：国立研究開発法人産業技術総合研究所、公立大学法人大阪 大阪市立大学、学校法人早稲田大学、国立大学法人群馬大学、学校法人関西大学、昭和電工株式会社、コルコート株式会社、信越化学工業株式会社

注4 PNN型ピンサー配位子

錯体の金属原子あるいは金属イオンを取り巻く他の原子、イオン、小分子を「配位子」という。ピンサー型配位子は、3つの元素が金属に配位する三座配位子の一種で、同一平面上の3方向から配位子が結合するため他の三座配位子と比較して強固に結合し、安定な錯体を与える。PNN型ピンサー配位子は1つのリン(P)と2つの窒素(N)が金属に配位するピンサー配位子を意味する。

注5 ヒドロシリル化反応

不飽和結合（アルケンやアルキンは炭素間不飽和結合をもつ化合物）部位にヒドロシランの $Si-H$ 結合が付加し、 $C-Si$ 結合ならびに $C-H$ 結合が形成する反応。この反応は通常は触媒を必要とする。代表的な遷移金属触媒として白金錯体である Speier 触媒や Karstedt 触媒が知られている。

注6 $NaHBET_3$

鉄、コバルト、ニッケルなどの卑金属を用いたヒドロシリル化反応において汎用される還元剤（反応開始剤）で、空気や湿気との接触により直ちに分解する取り扱いの難しい化合物。原料であるシランと反応して副生成物の増加や発火性化合物の発生を引き起こすため、工業スケ-

ルでの利用には向かず、 NaHBEt_3 を用いない卑金属触媒の開発が望まれている。

注7 芳香族炭化水素化合物の C-H ホウ素化反応

鈴木-宮浦クロスカップリング反応などに利用される有機ホウ素化合物を芳香族化合物から直接合成する化学反応。学術、産業の両分野で利用され、市販品としてはイリジウム触媒などが販売されているが、低温かつ不活性ガス下でのみ保存が可能である。

問い合わせ先

《研究に関すること》

北里大学 理学部

神谷 昌宏 助教

e-mail : kamitani@kitasato-u. ac. jp

大阪市立大学 大学院理学研究科

中沢 浩 特任教授

e-mail : nakazawa@sci. osaka-cu. ac. jp

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 材料・ナノテクノロジー一部

山田 浩 プロジェクトマネージャー／主査、久保 公弘 主査、尾畑 英格 主任研究員

e-mail : green@ml. nedo. go. jp

《報道に関すること》

学校法人北里研究所 総務部広報課

〒108-8641 東京都港区白金 5-9-1

TEL : 03-5791-6422

e-mail : kohoh@kitasato-u. ac. jp

公立大学法人大阪 法人企画部広報課

〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

TEL : 06-6605-3411

e-mail : t-koho@ado. osaka-cu. ac. jp

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 広報部

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町 1310

TEL : 044-520-5151

e-mail : nedo_press@ml. nedo. go. jp

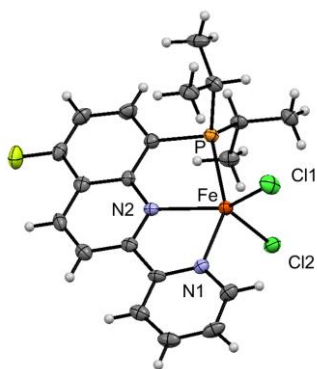


図1 製品化される鉄触媒の構造図(ORTEP 図)



図2 鉄触媒を空気下および窒素下で溶解させた際の様子

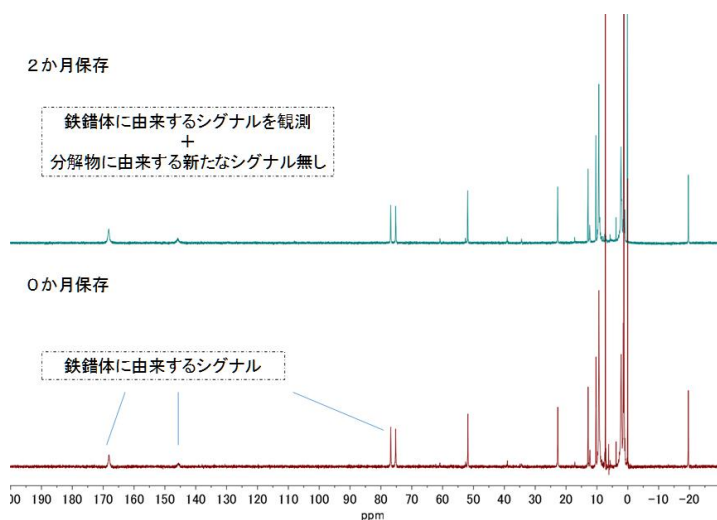
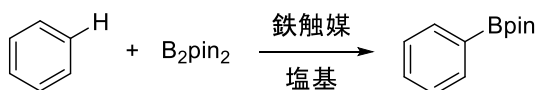


図3 空気下で2か月保存した鉄触媒の¹H NMR スペクトル

芳香族化合物のC-Hボウ素化 (例:ベンゼン)



アルケンへのヒドロシリル化

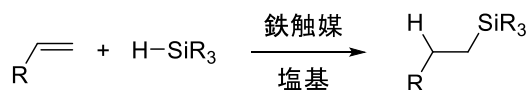


図4 C-H ボウ素化反応およびヒドロシリル化反応