



Tokyo Tech

平成 29 年 6 月 19 日

報道機関各位

東京工業大学広報・社会連携本部長
岡 田 清

触媒活性指標の回転数が一桁高い 190 万回を実現

ー極めて高い活性を示す固定化ロジウム触媒を開発ー

【要点】

- シリカにロジウムとアミンを同時に固定した触媒によってオレフィンのヒドロシリル化反応における 190 万回の触媒回転数を達成
- 貴金属触媒量の大幅な低減に成功し、シリコーンの持続的供給に貢献
- 固体表面におけるロジウムとアミンの「協奏効果」によって反応が促進

【概要】

東京工業大学 物質理工学院の本倉健講師と前田恭吾大学院生らは、オレフィンのヒドロシリル化反応に極めて高活性を示す固定化ロジウム触媒を開発しました。この触媒では、活性・安定性の指標となる触媒回転数（触媒 1 分子が目的とする反応を進行させた回数）が 190 万回に達することを発見しました。この値は従来よりも一桁高い値です。

ヒドロシリル化反応の生成物である有機ケイ素化合物は、シリコーン製造工業で用いられる重要な化合物です。本触媒の発見により、有機ケイ素化合物の合成反応における貴金属の使用量を大幅に低減することが可能となります。世界中で広く利用され需要が高いシリコーンの持続的な供給につながる発見です。固体表面でのロジウムとアミンの「協奏効果」によって反応が促進されることも明らかにしました。

本研究成果は米国科学誌「エーシーエス・キャタリシス (ACS Catalysis)」オンライン速報版に 2017 年 6 月 19 日に公開されます。

●研究成果

ロジウム錯体と第三級アミンをシリカの表面に固定した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{Rh-NEt}_2$) を開発し、この触媒がオレフィンのヒドロシリル化反応^[用語 1] に極めて高い活性を示すことを発見しました。触媒 1 分子が何回目的の反応を進行させたかを示し、活性の指標となる触媒回転数 (TON)^[用語 2] を計測したところ、24 時間で最大 1,900,000 回に達することがわかりました。この値は、これまでに報告されている他の固定化ロジウム触媒と比較して、一桁高い値です (表 1)。

表 1 本研究で開発した触媒と既報との活性比較

触媒	反応時間 (h)	触媒回転数 (TON)
$\text{SiO}_2/\text{Rh-NEt}_2$ (本研究)	24	1,900,000
MOF-Rh (論文 1)	72	820,000
SiO_2/Rh (論文 2)	10 ※	200,000

※1 時間の触媒反応を 10 サイクル実施

(論文 1) Sawano, T.; Lin, Z.; Boures, D.; An, B.; Wang, C.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 9783-9786.

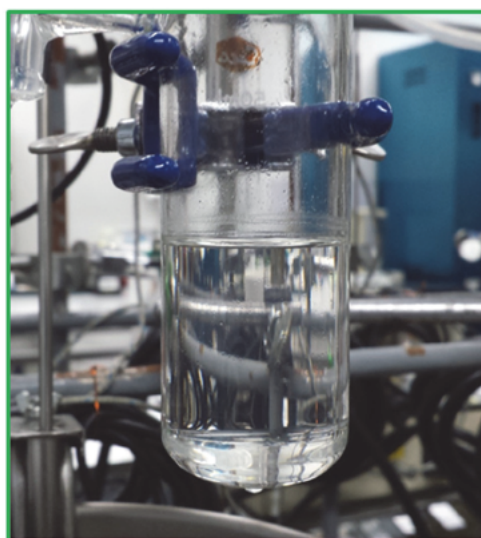
(論文 2) Szubert, K.; Marciniak, B.; Dutkiewicz, M.; Potrzebowski, M. J.; Maciejewski, H. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014, 391, 150-157.

この発見によって、有機ケイ素化合物の合成に必要な貴金属触媒の量を大幅に低減することができます。反応には溶媒が不要であり、図 1 に示すように、生成物/触媒比=1,900,000 の条件では液体の生成物以外にわずかに触媒が存在するのみとなります。生成物/触媒比=260 と比較すると、ロジウムに由来するオレンジ色が目視では確認できないほど触媒量が少ないことがわかります。

オレフィンのヒドロシリル化反応では、原料となるオレフィンとヒドロシランの構造を様々に変えることで、必要に応じた構造の有機ケイ素化合物を合成することができます。本研究で開発した触媒を用いて様々なオレフィンとヒドロシランの反応を行ったところ、いずれも高収率で対応する生成物が得られることがわかりました (図 2)。例えば、シリコーン骨格 (ケイ素-酸素-ケイ素結合) を有するヒドロシロキサンや、生成物からの官能基変換が可能なシアノ基 (CN 三重結合) やエポキシ基 (炭素-酸素-炭素の三員環) をもつオレフィンの反応も良好に進行しました。



生成物/触媒 = 260/1



生成物/触媒 = 1,900,000/1

図 1 生成物/触媒比=260 および 1, 900, 000 での反応溶液の様子。触媒が極微量でも十分に生成物が得られるため、クリーンな状態（右）となる。

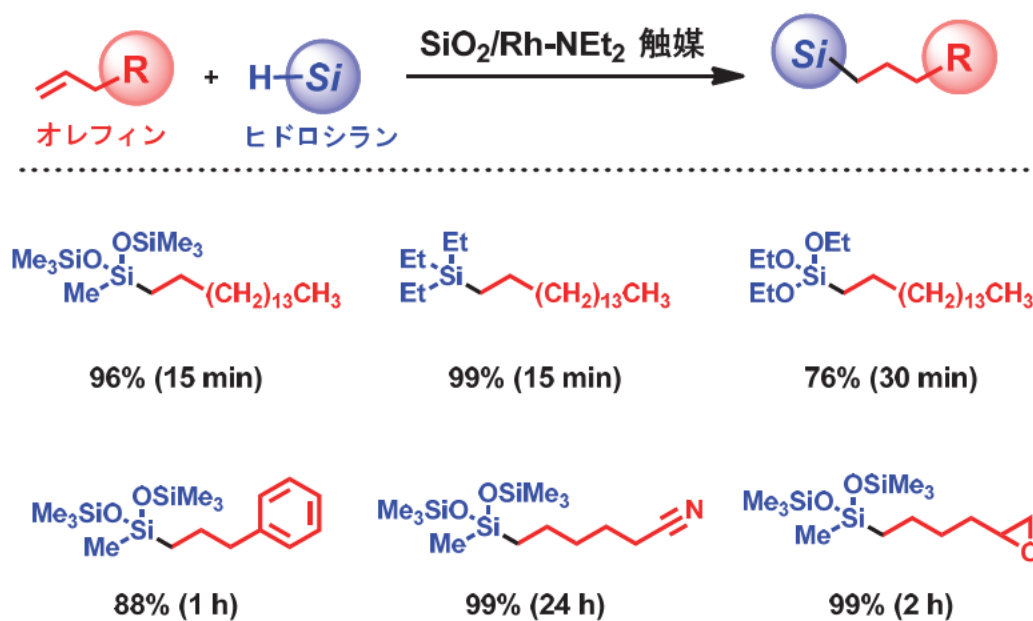


図 2 様々な構造のオレフィンおよびヒドロシランを用いたときの生成物収率（括弧内は要した時間）。様々な構造の有機ケイ素化合物を 99～76%と高い収率で得ることができる。

シリカの表面にロジウム錯体とアミンを同時に固定することで高い触媒活性が発現していることを見出しました。用いるロジウムの量を一定にして触媒反応を行い、それぞれの触媒の活性を比較した結果を図 3 に示します。Rh のみ固定

した場合 (SiO_2/Rh)、11%であった収率が、Rh とアミンを同時に固定化することで88%まで向上しました。一方で、ロジウムとアミンのシリカ表面への固定を逐次的に行うと、ロジウムから固定した場合は86%に、アミンから固定すると59%まで収率が低下することがわかりました。つまり、ロジウムやアミンを別々に使うのではなく、二つを同時に固定する方法を発見したため成功につながったのです。

そこで、各触媒において、シリカ表面に存在しているロジウムの局所構造を高エネルギー加速器研究機構において **X 線吸収微細構造(XAFS)** ^[用語 3] 測定を行うことで解析しました。図3で示した4種類の触媒の Rh K-edge 広域 **X 線吸収微細構造(EXAFS)** ^[用語 4] スペクトルを図4に示します。いずれの触媒においても振動パターンがほぼ完全に一致しており、これらの触媒に含まれる Rh 周辺の局所構造 (Rh に最近接している原子の種類・数・距離など) は同一であることが支持されました。スペクトルの詳細な解析によって明らかになった触媒表面の構造を合わせて図4に示します。

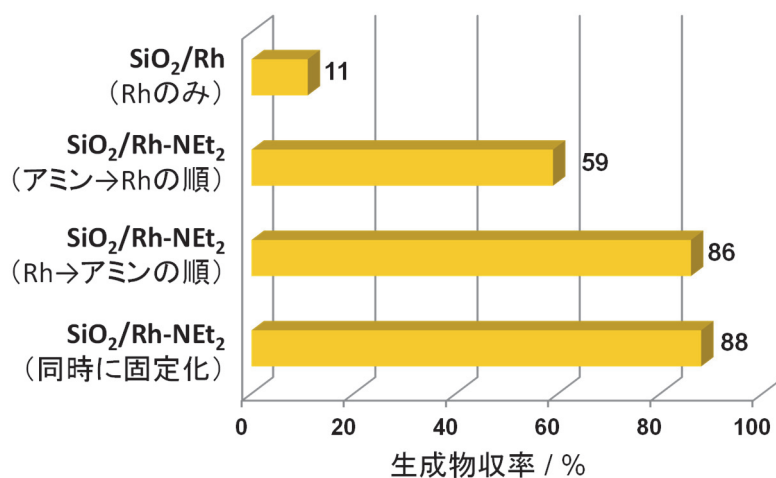


図3 アミンの有無およびロジウムとアミンの固定化順序が生成物収率に与える影響。同時にロジウムとアミンを固定化することで高活性が得られる。

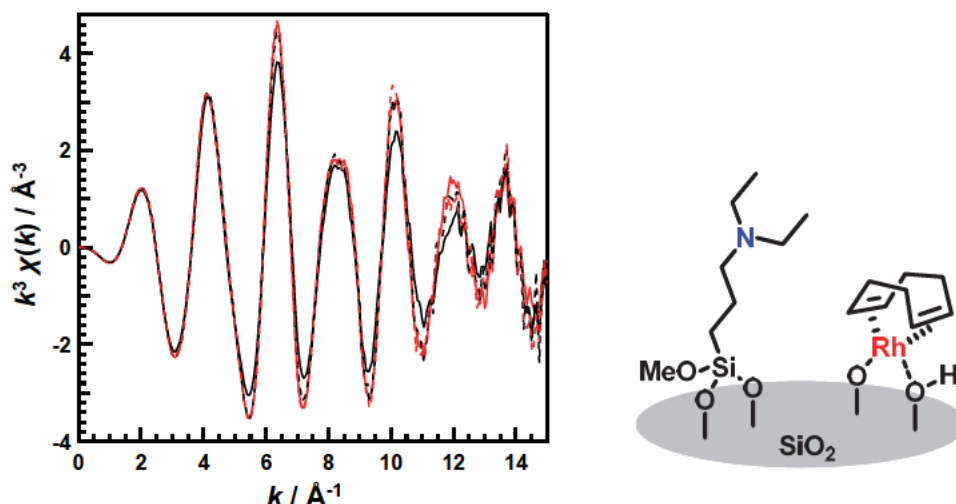


図4 (左) 触媒の Rh K-edge EXAFS スペクトルと (右) XAFS 測定等によって明らかになった $\text{SiO}_2/\text{Rh-NEt}_3$ 触媒の表面構造

以上の結果から、(1) ロジウムとアミンの協奏的触媒作用によるヒドロシリル化反応の促進、および、(2) ロジウムとアミンの固定化手法（順序）による両者の位置関係の変化による活性の変化が示唆されます。

●背景

有機ケイ素化合物から構成されるシリコーンは、ケイ素由来の無機化合物と有機化合物の両方の性質の良いところを持ち合わせた材料であり、撥水剤・塗料・建材・ゴム等、様々な用途で広く利用されています。構成元素であるケイ素 (Si)、酸素 (O)、炭素 (C) は地球上に大量に存在する元素であり、今後もシリコーン材料の需要は高まると考えられます。現代社会にとって重要な役割をもつ材料であり、安定して長期にわたり生産し続けることが強く期待されます。

シリコーンの合成法の一つであるヒドロシリル化反応は、工業的にも貴金属触媒を用いて行われています。触媒量の低減はシリコーンの持続的な供給に必須であるといえます。我々の発見により貴金属触媒の使用量が大きく減るため、シリコーンの安定生産に貢献すると期待されます。まだ十分な活性は得られていませんが、貴金属を汎用金属で代替する研究も進められています。

●研究の経緯

我々の研究室では、固体表面に複数の活性点を集積することで、協奏的触媒作用が発現し、一方の活性点のみが存在する場合と比較して触媒反応が促進される

ことを見出してきました（図5）。今回の研究では、この「活性点集積型触媒」のコンセプトに基づき、ロジウム触媒と有機アミンを固体表面に固定した触媒を開発しました。活性点集積型触媒のコンセプトを活用することで、従来法よりも高活性な触媒を開発することが可能であることがわかりました。

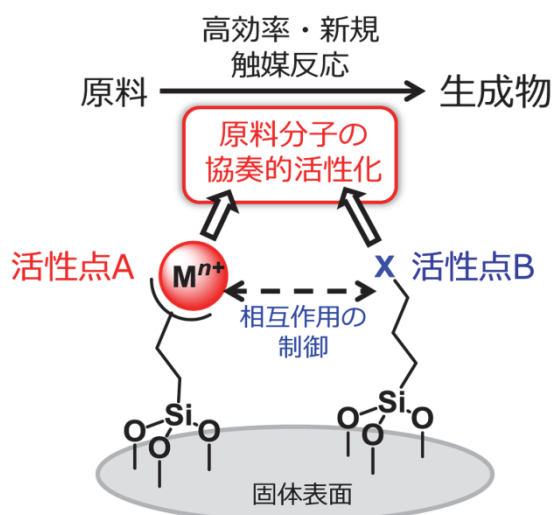


図5 活性点集積型触媒の概念図

●今後の展開

本触媒を用いることで、貴金属使用量を大幅に減らした有機ケイ素化合物の合成が可能となります。今後、固体表面での錯体構造に加えて、二つの活性点の配置をチューニングすることによっても、さらなる活性向上が見込まれます。また、ロジウムよりも安価な金属を用いる場合でも、活性点集積のコンセプトに基づいた高活性触媒が設計・開発できると思われます。

本成果は、JSPS（日本学術振興会）の科学研究費補助金 新学術領域研究（3D 活性サイト科学・精密制御反応場）の支援によって得られました。

新学術領域研究 3D 活性サイト科学

課題名：「3D 活性サイト制御による高性能ナノ分子触媒の創製」

（研究代表者：首都大学東京 野村琴広教授）

期間：平成26年4月～平成31年3月

新学術領域研究 精密制御反応場

課題名：「複数活性点をもつ固体表面反応場の site-isolation 概念による設計と構築」

(研究代表者：東京工業大学 本倉健講師)

期間：平成 28 年 4 月～平成 30 年 3 月

【用語説明】

- (用語 1) ヒドロシリル化反応：ケイ素に直接水素が結合した化合物（ヒドロシラン）を他の分子へ付加させる反応。相手分子がオレフィンの場合は、二重結合部にケイ素と水素が不可する。オレフィンに由来する有機分子の機能を備えたケイ素化合物（有機ケイ素化合物）が得られる。
- (用語 2) 触媒回転数 (TON)：触媒 1 分子が目的とする反応によって原料を生成物へと変換した回数。ターンオーバーナンバー (turnover number: TON)。生成物からの副反応がない場合、生成物量を触媒量で割ることで算出される。触媒が完全に失活するまでの値を表すこともあり、触媒の活性・安定性の指標として用いられる。
- (用語 3) X 線吸収微細構造(XAFS)：試料に X 線を照射することにより、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトル。測定したい原子の局所構造に由来する情報を得ることが出来る。
- (用語 4) 広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)：XAFS スペクトルのうち、光電子と隣接する原子による散乱波との干渉に起因する振動構造が観測される、吸収端から 1000 eV 程度までに得られるスペクトル。測定したい原子の周辺に存在する原子の種類・数・距離に関する情報を得ることが出来る。

【論文情報】

掲載誌：ACS Catalysis

論文タイトル：SiO₂-Supported Rh Catalyst for Efficient Hydrosilylation of Olefins Improved by Simultaneously Immobilized Tertiary Amines

著者：Ken Motokura, Kyogo Maeda, Wang-Jae Chun

DOI: 10.1021/acscatal.7b01523

【問い合わせ先】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 本倉健 講師

E-mail: motokura.k.ab@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5569

FAX: 045-924-5569

【取材申込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

E-mail : media@jim.titech.ac.jp

TEL : 03-5734-2975

FAX : 03-5734-3661