

# グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発プログラム

## 高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発 (事後評価)

「錯体触媒を利用した水中不均一条件での精密化学合成法の研究開発」の詳細 **(公開)**

魚住泰広

分子科学研究所

2012年 9月14日

研究の位置づけ: NEDO設定課題と具体的検討内容

公開

### NEDO設定による4つの課題

水中機能触媒

回収再利用触媒

クリーン酸化触媒

エステル化触媒

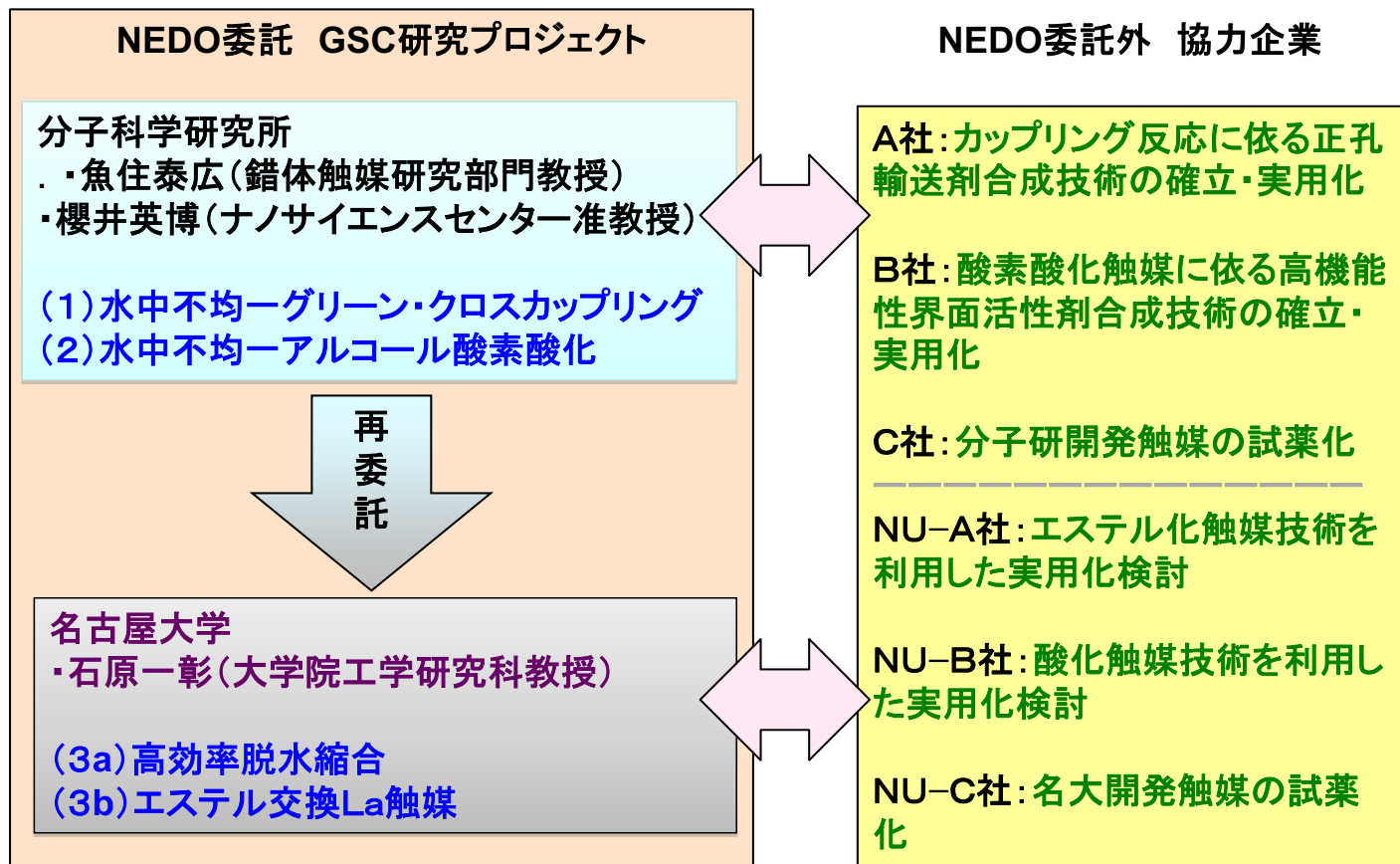
実施課題(1)ー(3)により設定課題項目をカバーする

(1) 水中機能性高分子担持Pd錯体触媒によるクロスカップリング(分子研)  
・TPD類縁体の合成

(2) 水中機能性高分子担持Ptナノ触媒によるアルコール類の酸素酸化(分子研)  
・高機能界面活性剤の合成

(3) 高効率脱水縮合触媒(名大・再委託)  
エステル交換La触媒(名大・再委託)  
超原子価ヨウ素触媒(名大・再委託)

分子研に学術的基礎知見がない課題について名大に再委託



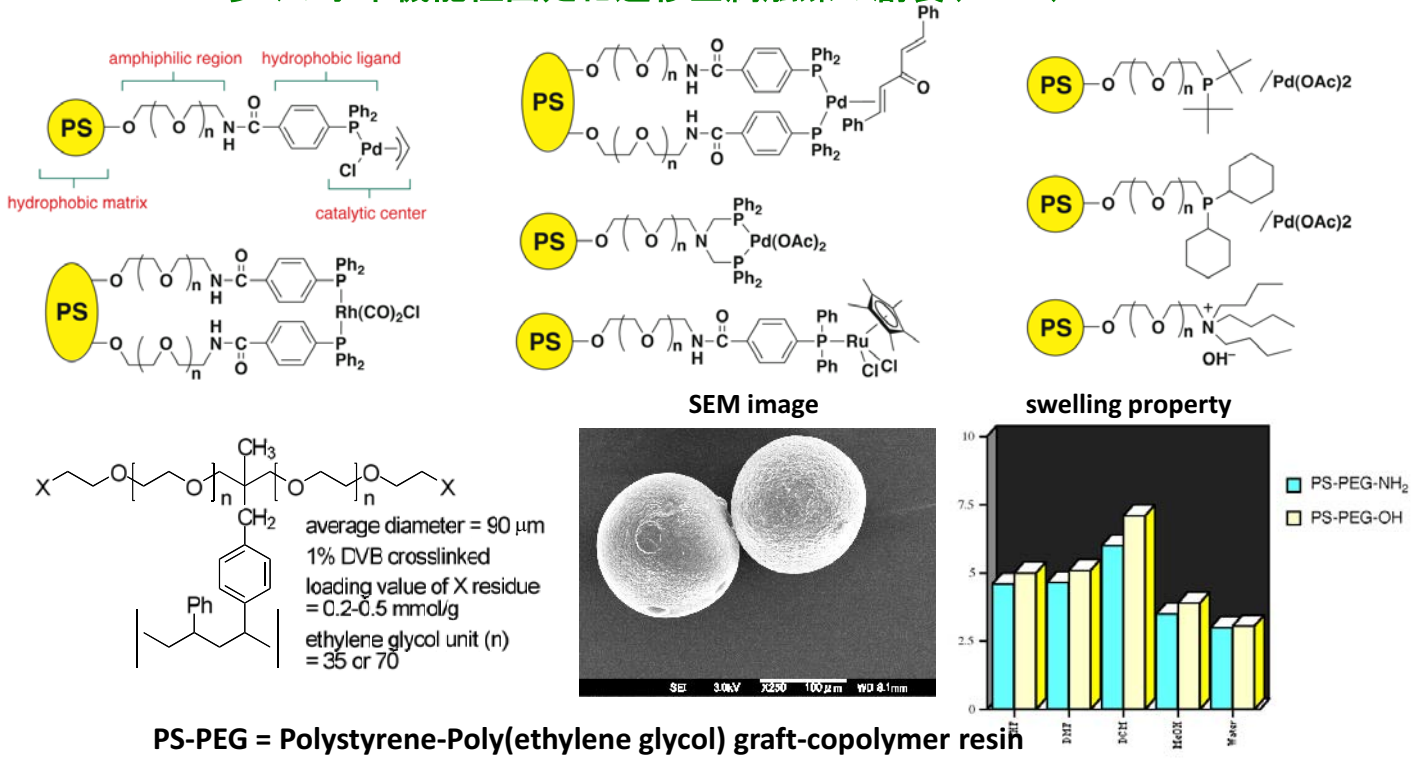
研究開発成果について (1) 詳細テーマにおける年度達成度

分子研

事業項目	最終目標	H21年度	H22年度	H23年度	達成度
①錯体触媒を利用した水中不均一条件での精密化学合成法の開発研究	トリフェニルジアミン類(TPD)の合成 反応率80%以上 選択率90%以上 金属漏出2ppm以下 触媒回収80%以上 生産量10kg以上を想定したプロセスの確立	当初研究開発目標 反応率70%以上 選択率70%以上 金属漏出<20ppm 触媒回収80%以上 達成状況 反応率80% 選択率75-80% 金属漏出<10ppm 触媒回収80%以上	当初研究開発目標 低コストプロセスの開発と利用 達成状況 ・バイオマス利用触媒の開発 ・モノリス触媒の開発と利用	当初研究開発目標 反応率80%以上 選択率90%以上 金属漏出<2ppm 触媒回収80%以上 達成状況 反応率96% 選択率96% 金属漏出<1ppm 触媒回収定量的	100%
②ナノ触媒を利用した水中不均一条件での酸素酸化反応の開発研究	アルキル[オリゴ(オキシエチレン)]カルボン酸の合成 反応率98%以上 選択率95%以上 金属漏出1ppm以下 触媒回収98%以上 触媒コスト90%削減 (最終目標は上方修正済み) 生産量10kg以上を想定するプロセスの構築	当初研究開発目標 反応率70%以上 選択率70%以上 金属漏出<15ppm 触媒回収90%以上 達成状況 反応率80% 選択率75-80% 金属漏出<10ppm 触媒回収80%以上	当初研究開発目標 低コストプロセスの開発と利用 達成状況 ・モノリス触媒の開発と利用 ・ポリスチレン触媒の開発と利用 ・連続フローシステム構築	当初研究開発目標 反応率80%以上 選択率90%以上 金属漏出<2ppm 触媒回収98%以上 (最終目標は上方修正済み) 達成状況 反応率98%以上 選択率98%以上 金属漏出<0.1ppm 触媒回収定量的 生産量50g/日(実験室)	120%

# 学術背景

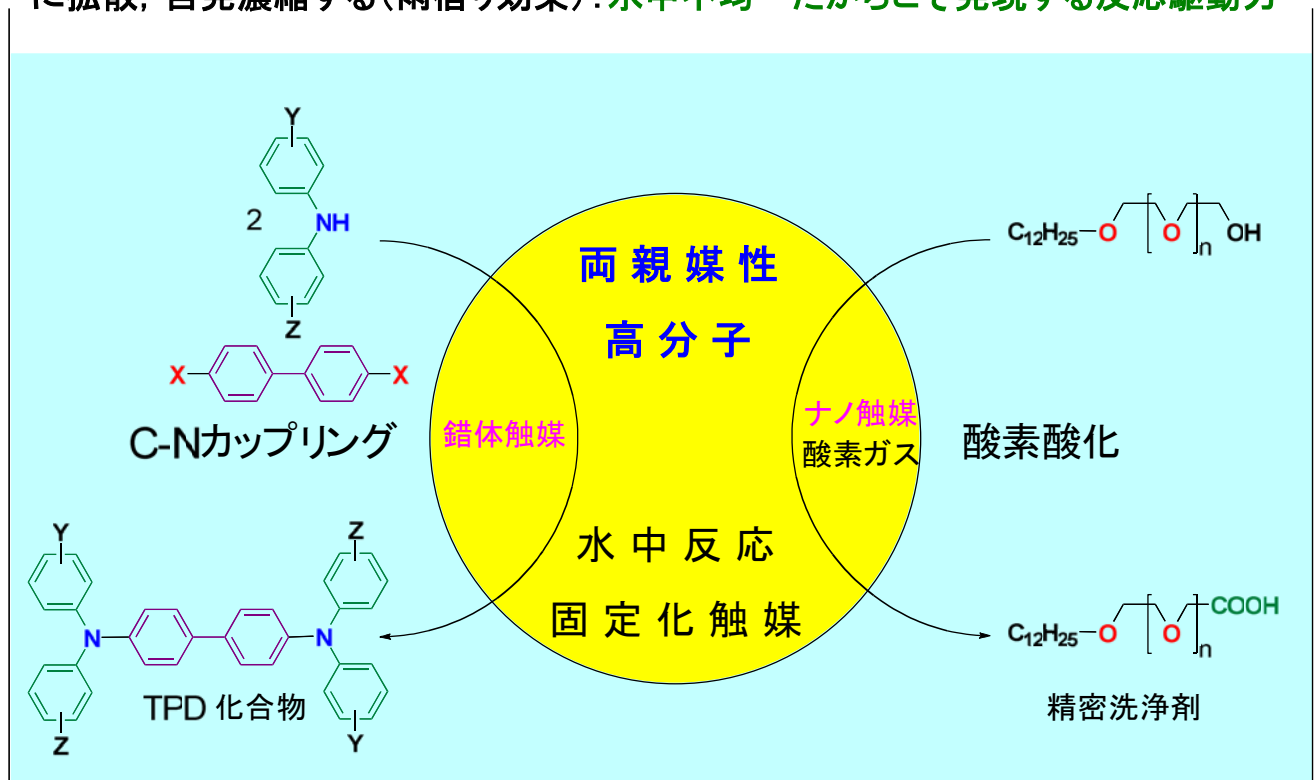
## 多くの水中機能性固定化遷移金属触媒の創製(1996-)



事業原簿 III.2.1①-1,2

4/22

水中において、本来「油」である有機分子は両親媒性高分子マトリクス内に能動的に拡散、自発濃縮する(雨宿り効果):水中不均一だからこそ発現する反応駆動力

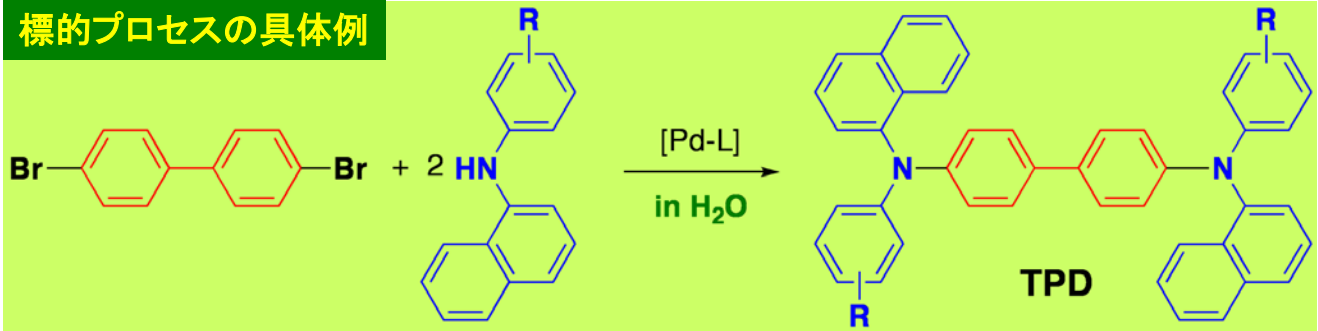


事業原簿 III.2.1①-3

5/22

# パイ電子材料製造: 標的

## 標的プロセスの具体例



TPD=EL材料(ホール輸送剤): 従来コスト >100万円/グラム  
 高純度(金属残存無し)での供給がボトルネック  
 ELが次世代照明のパラダイムシフトの鍵を握れるか?

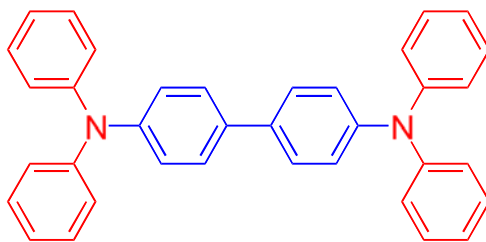
国内白熱灯を蛍光灯にすると温室ガス削減効果143万トン(CO<sub>2</sub>換算)  
 しかし、蛍光灯は次世代照明になり得ない ← 水銀使用による環境負荷

本提案シリーズでは、有機溶剤ゼロ、触媒回収100%、金属混入ゼロ  
 TPD供給プロセスへの展開を推進する。

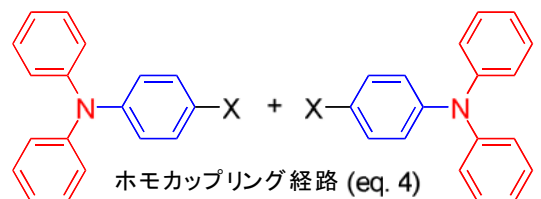
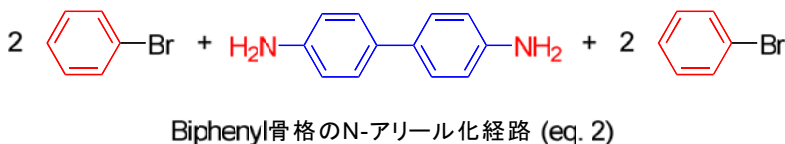
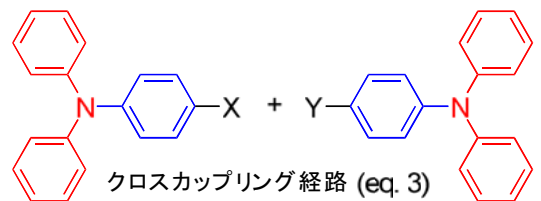
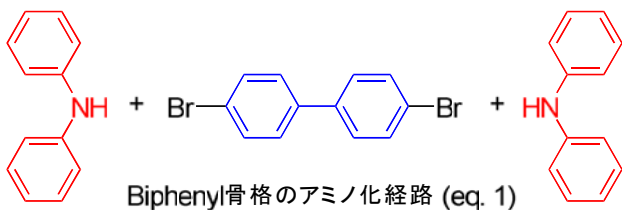
参考:セイコーエプソン株式会社地球環境推進部分析リサーチセンター  
 「製品含有全廃化学物質調査ツール(2004年7月版)」  
 平成22年3月17日東芝プレスリリース

事業原簿 III.2.1①-3,4

6/22

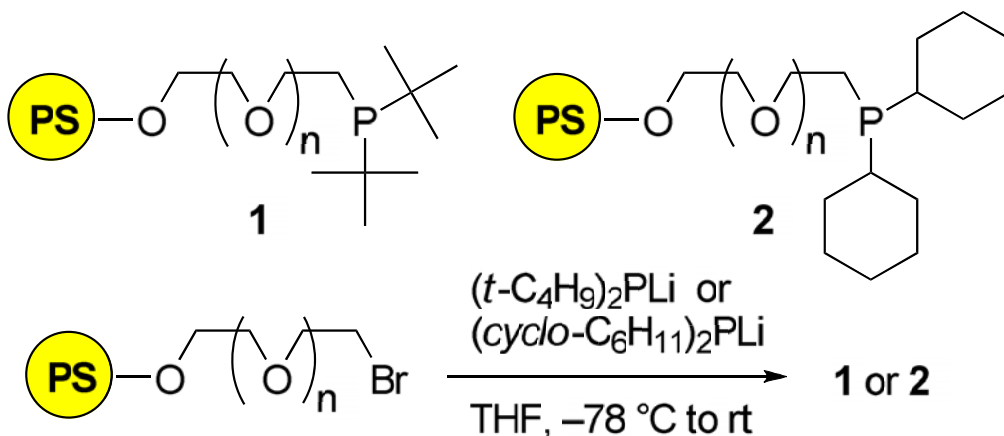


TPD誘導体の基本骨格

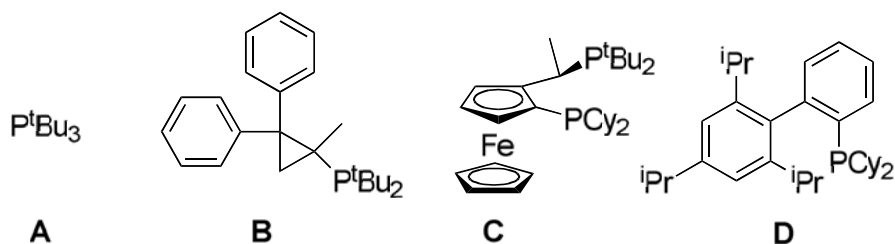


事業原簿 III.2.1①-5

7/22

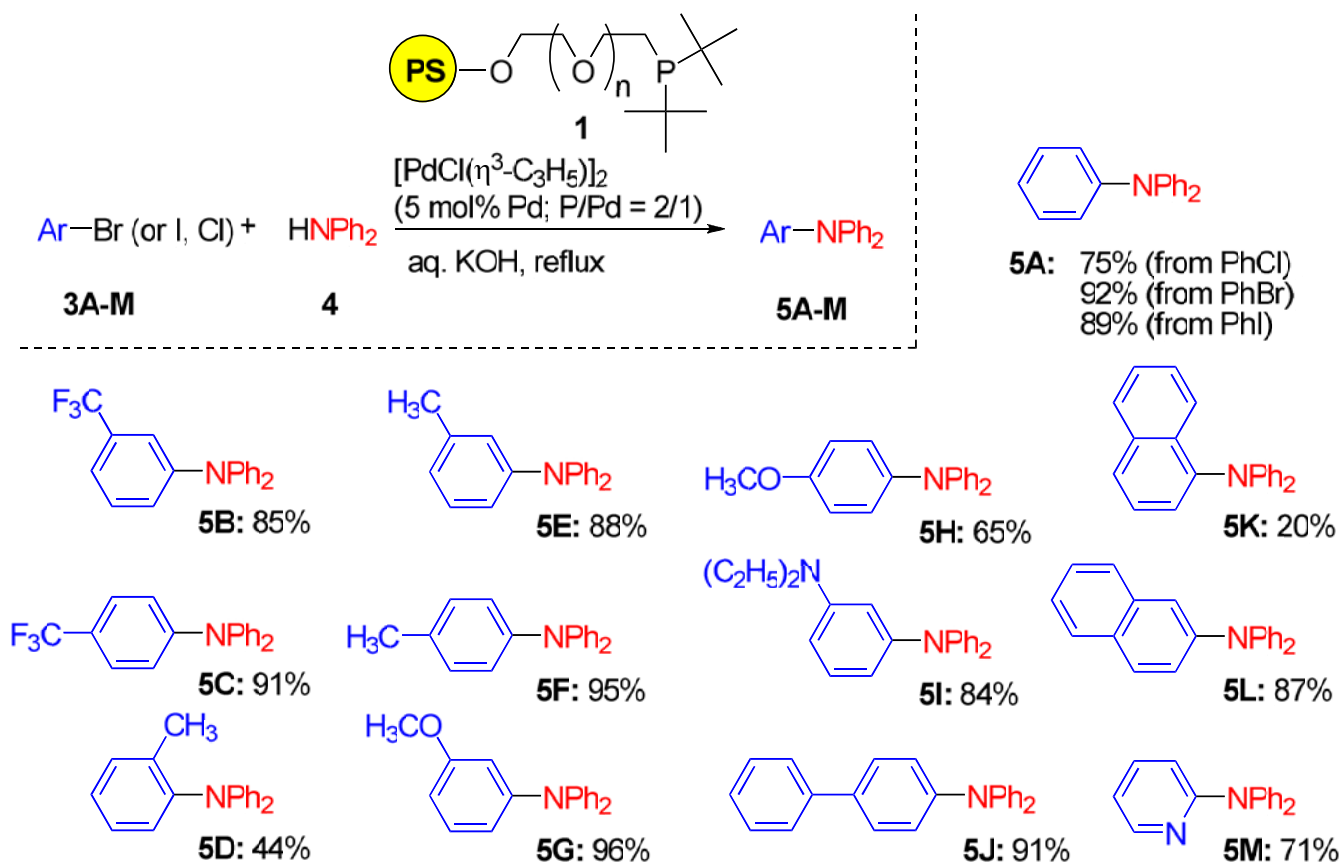


参考: 既存の触媒 (配位子構造)



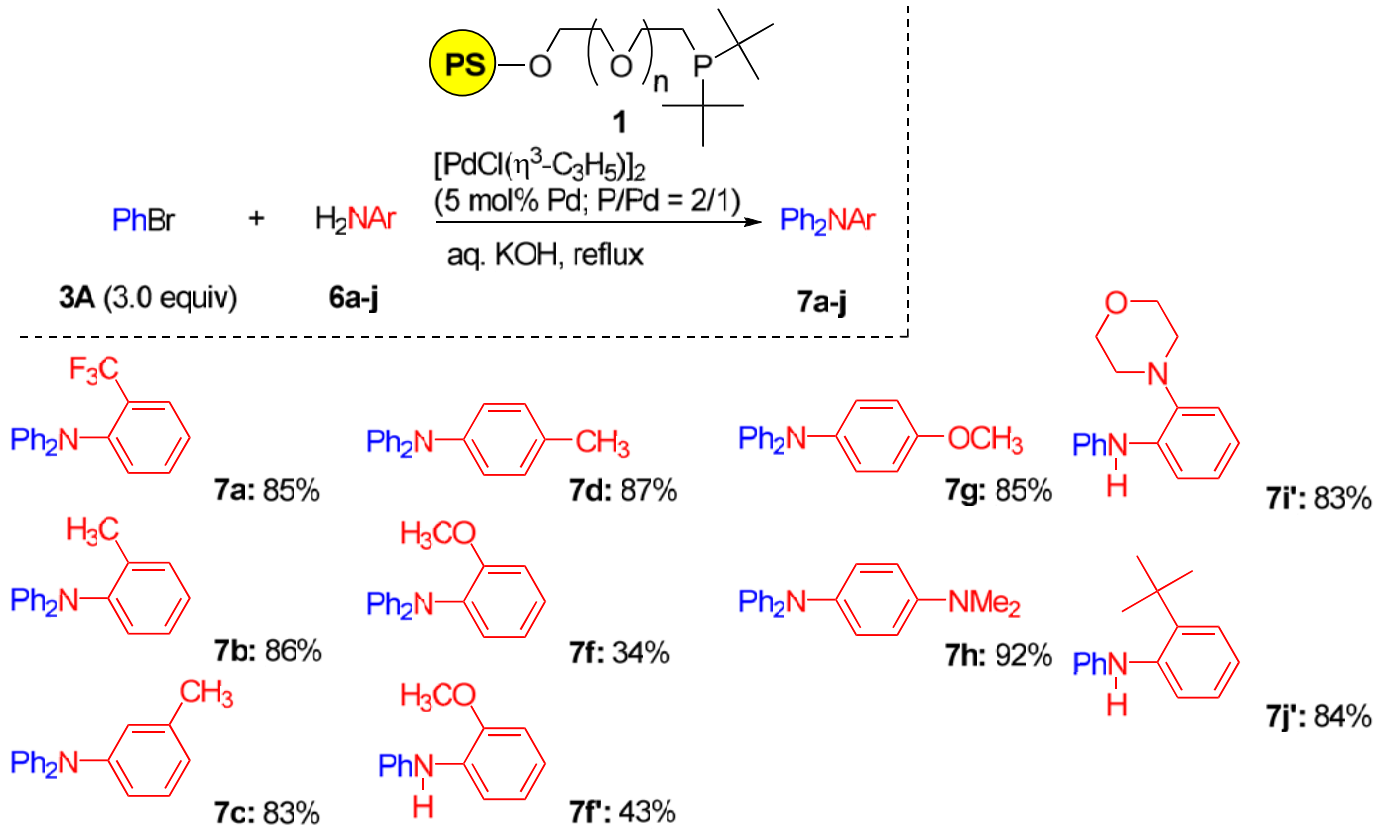
事業原簿 III.2.1①-6,7

8/22



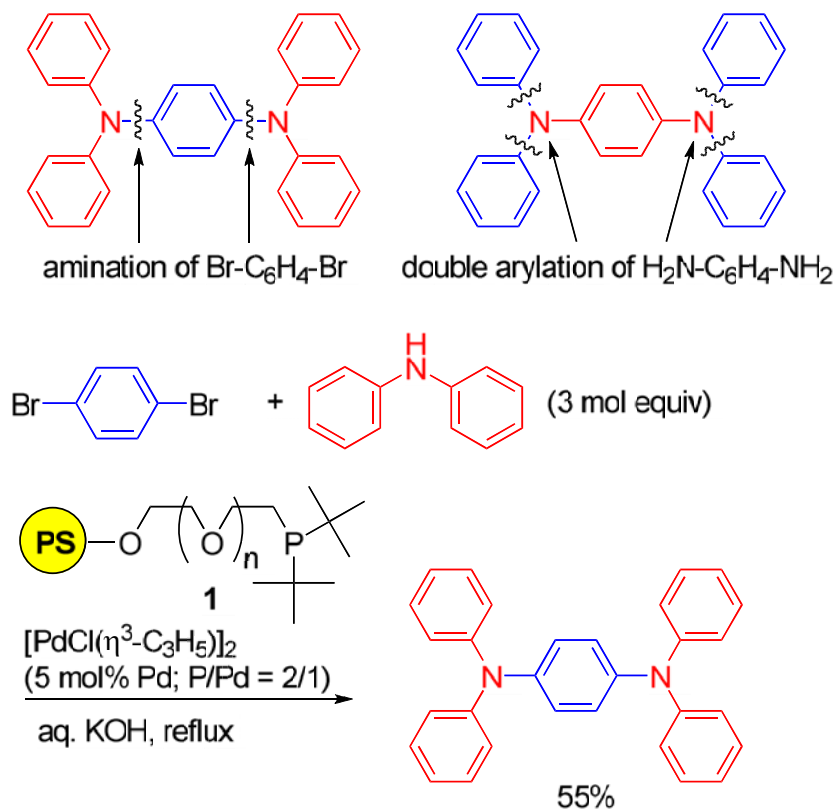
事業原簿 III.2.1①-10,11

9/22



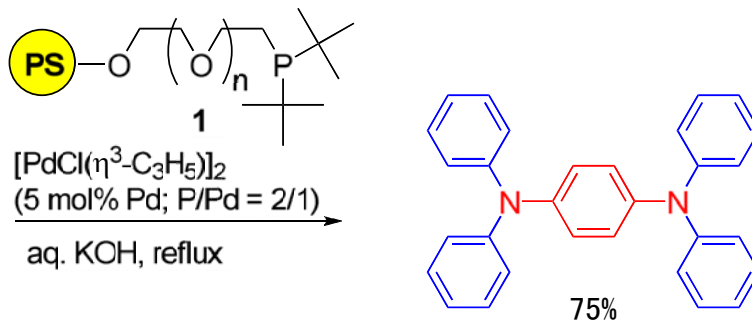
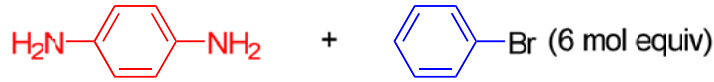
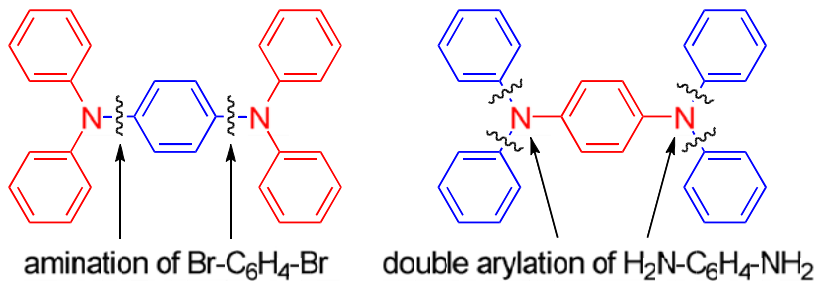
事業原簿 III.2.1①-11,12

10/22



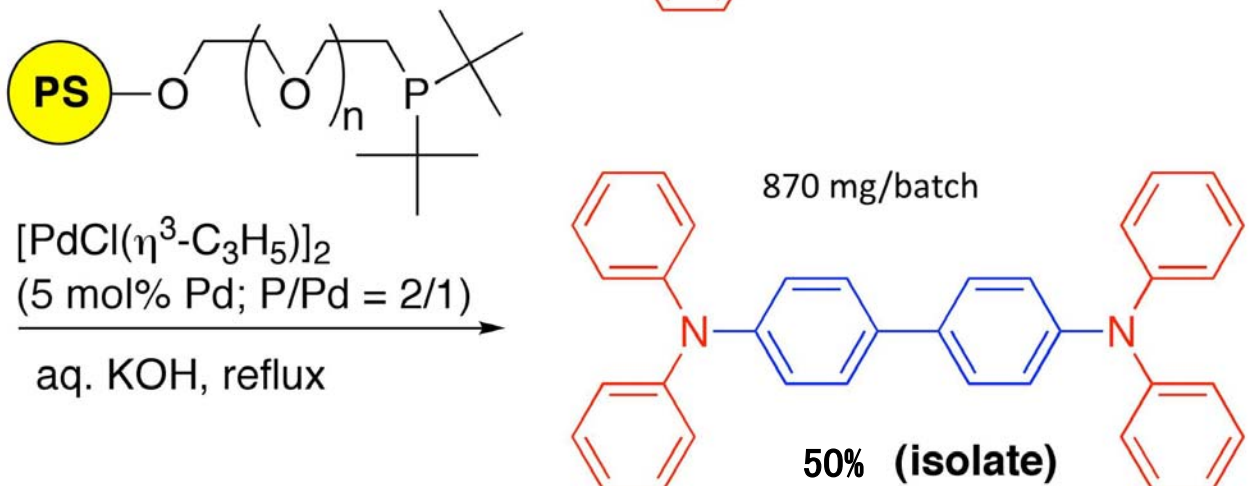
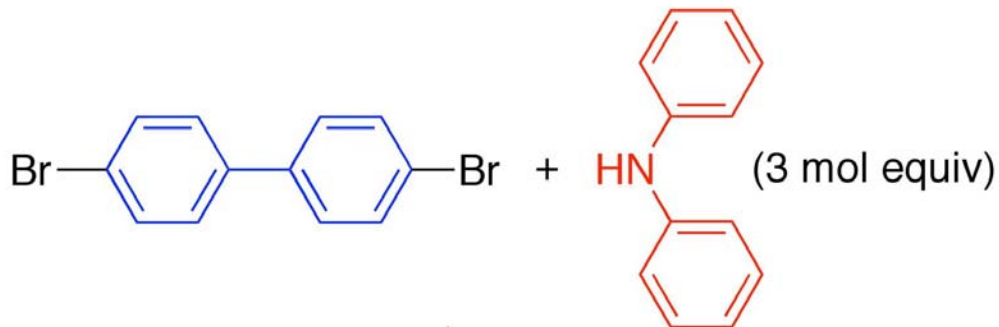
事業原簿 III.2.1①-13,14

11/22



事業原簿 III.2.1①-14

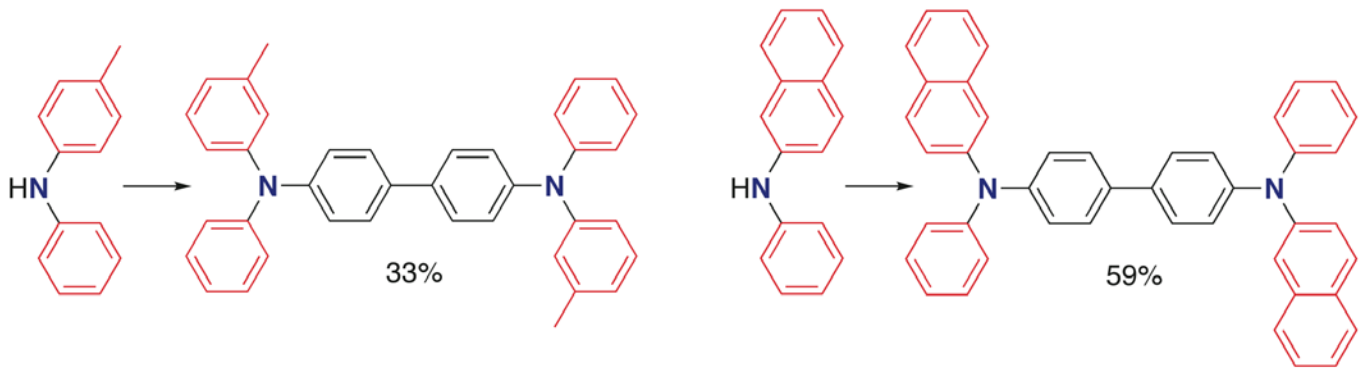
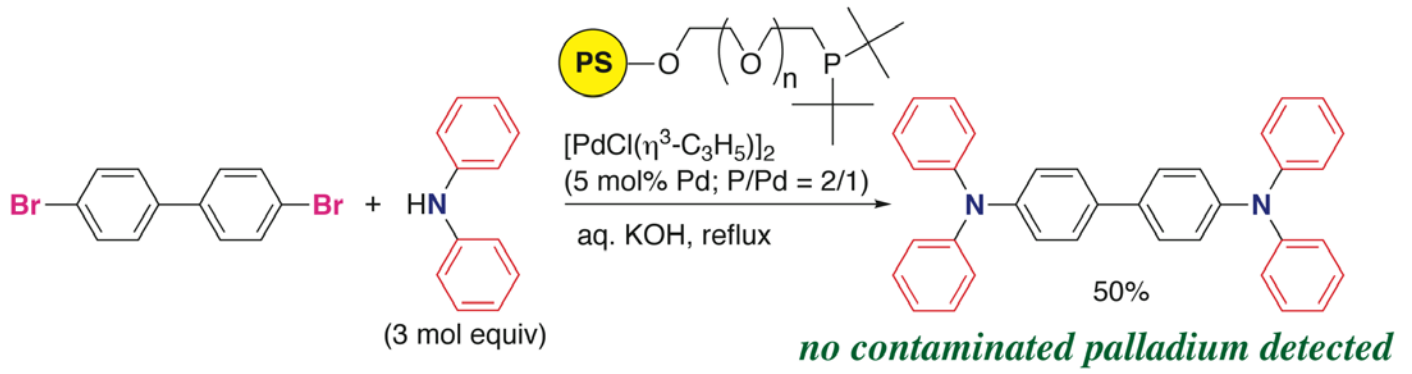
12/22



金属混入： ICP分析では検出限界以下！！

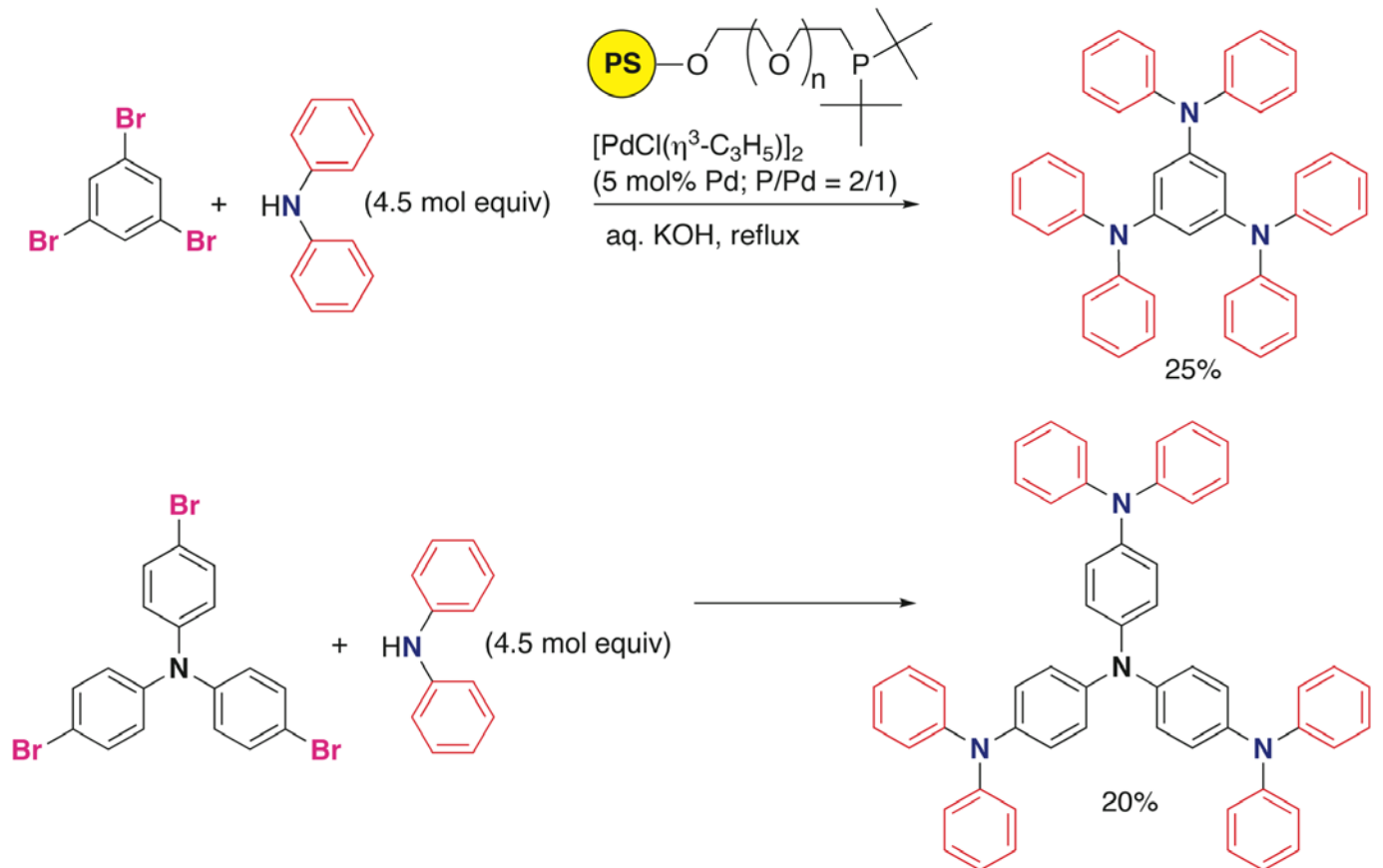
事業原簿 III.2.1①-15

13/22



事業原簿 III.2.1①-15

14/22

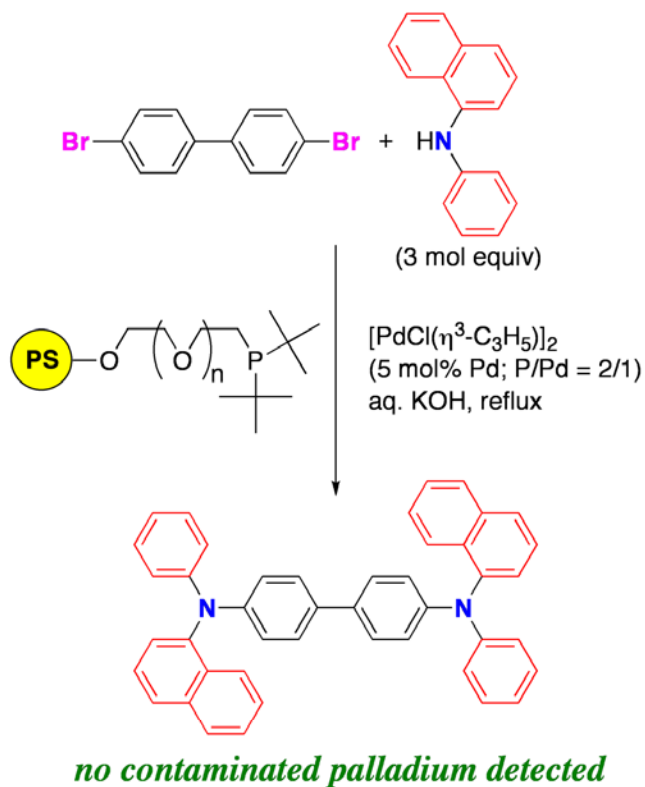


事業原簿 III.2.1①-16

15/22



スライドのみ表示

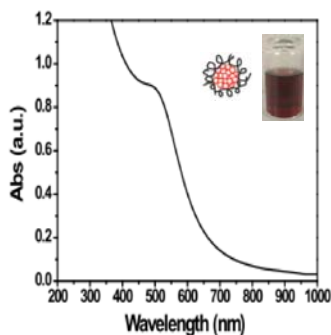
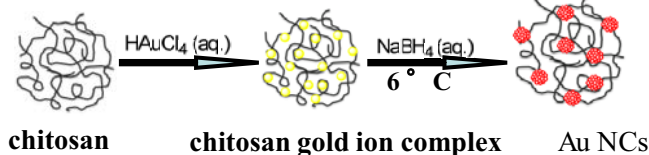
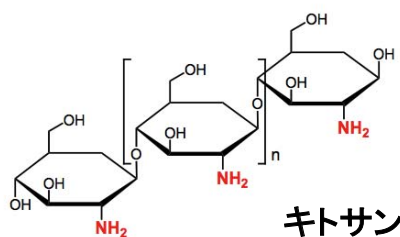


事業原簿 III.2.1①-15

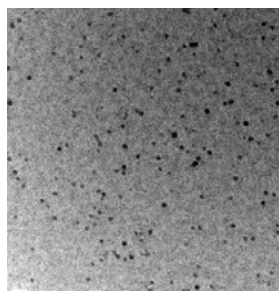
Chem. Commun. 2010, 46, 1103  
Chem. Asian J. 2010, 8, 1788

16/22

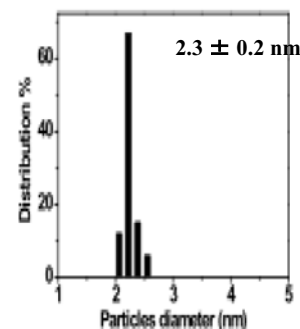
天然物由来／豊富な資源量  
アミノ基、ヒドロキシル基による安定化  
pH制御によるリサイクル過程構築  
(酸性水溶液に可溶、中性～塩基性で不溶)



Uv-vis spectrum of Au-chit NCs



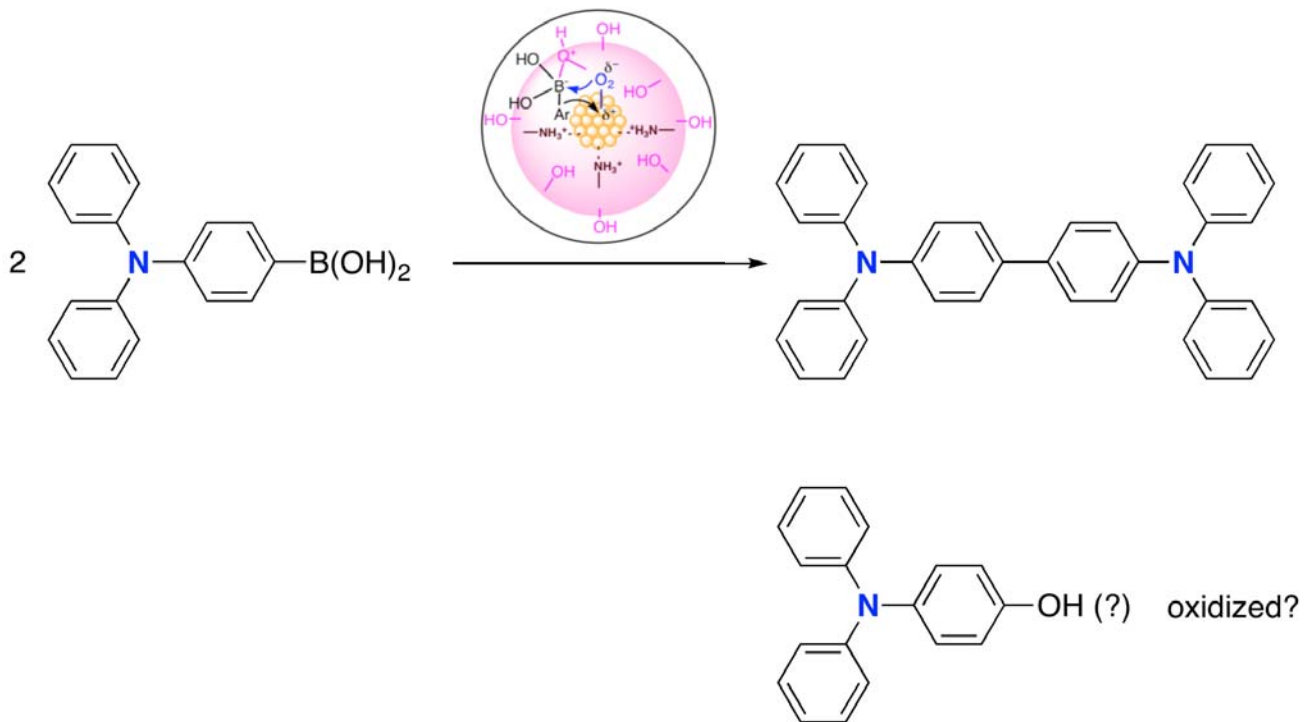
TEM image of Au-chit NCs



事業原簿 III.2.1①-17

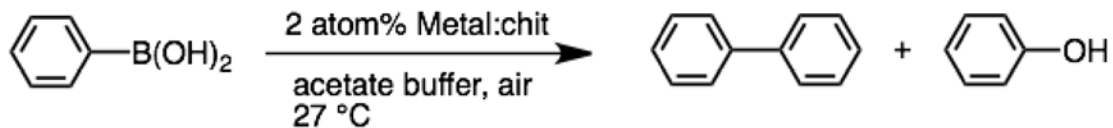
17/22

## キトサン保護金属ナノ粒子触媒



18/22

## 金ーパラジウム合金の効果

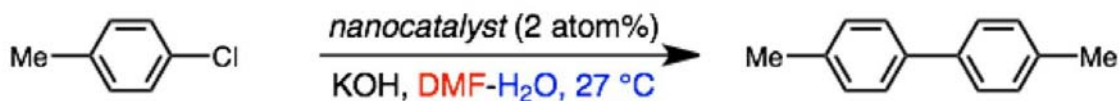


catalyst	Time / h	Yield / %	
		biphenyl	phenol
Au	9	93	7
Au <sub>0.80</sub> Pd <sub>0.20</sub>	3	>99	trace

20%パラジウムを添加した合金を用いると  
 更に**高い活性**: (反応時間の大幅な短縮)  
**高い選択性**: (フェノールはほぼ副生しない)  
**安定性**: (10回にわたり回収、再利用可能)

# PVP保護Pd-Au合金触媒

金/パラジウム合金ナノ触媒を用いた室温での芳香族塩素化物のUllmanカップリング



nanocatalyst	time/h	Yield /%
Au:PVP	24	0
Pd:PVP	24	0
<b>Au<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>:PVP</b>	<b>24</b>	<b>99</b>

- 室温で芳香族塩素化物のホモカップリングが進行する**初めての例**
- **金/パラジウム合金**クラスターでのみ反応が進行する
- **DMF**が共溶剤、還元剤の2つの役割を果たしている
- (還元剤を別途添加する必要なし)

事業原簿 III.2.1①-17,18

20/22

触媒担体	触媒構造	触媒機能	反応率・選択率	課題
PS-PEG (TentaGel) <sup>TM</sup>	(PS-PEG)-Pd(Bu-t) <sub>2</sub>	芳香環アミノ化	>95%, >95% (最適条件下)	価格, 高分子の熱安定性
PS-PEG (ArgoGel) <sup>TM</sup>	(PS-PEG)-Pd(Bu-t) <sub>2</sub>	芳香環アミノ化	>95%, >95% (最適条件下)	価格, 高分子の熱安定性
PS (linear)	Pd nano	Suzukiカップリング	<50%, 90% (初期データ)	連続フローの可能性
PVP	Pd-Au nano	Ullmannカップリング	99%, 90% (初期データ)	触媒の物理的安定性確認
chitosan	Pd-Au nano	芳香族ホモカップリング	>95%, >95% (最適条件下)	再現性 基質適用範囲

21/22

	2009	2010	2011	2012	2013	2014 ~ 2020 ~ ~ ~ ~
グリーン カップリング 技術	触媒創製	▲		●	製品化検討	触媒市販
	CNカップリング		▲		●	製品化検討
	CCカップリング			▲		●
グリーン 酸化技術	ナノ触媒創製	▲		●	製品化検討	触媒市販
	酸素酸化		▲		●	フロー化検討
	還元反応		▲		●	PCB対策事業化検討
グリーン 縮合技術	触媒創製	▲		●	製品化検討	触媒市販済
	カルボン酸無水物		▲		●	製品化検討
	エステル・アミド			▲		●

▲:基本原理確認 ●:基本技術確立

**波及効果**

高純度ホール輸送剤合成の事業化

高純度アニオン性界面活性剤合成の事業化

テトラカルボン酸縮合の事業化

蛍光灯代替照明

PFC代替洗浄剤

PCB無毒化技術

高分子原料供給代替