



水—有機多相系を制御する 新規錯体触媒プロセスによる シンプル水和反応の開発

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO技術開発機構)
平成18年度 第2回産業技術研究助成事業

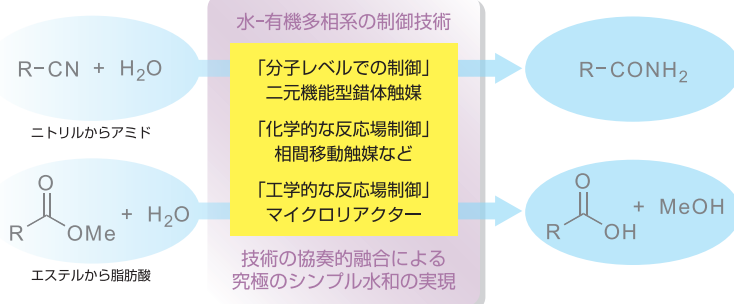
研究代表者 押木俊之(岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻)

〒700-8530 岡山市津島中3-1-1
岡山大学新技術研究センター 押木俊之
TEL/FAX.086-251-8704
E-Mail : oshiki@cc.okayama-u.ac.jp
<http://www.cc.okayama-u.ac.jp/~oshiki/Welcome.html>

研究開発の概要

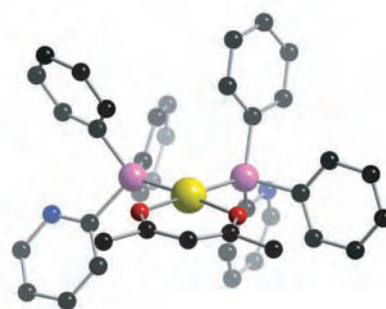
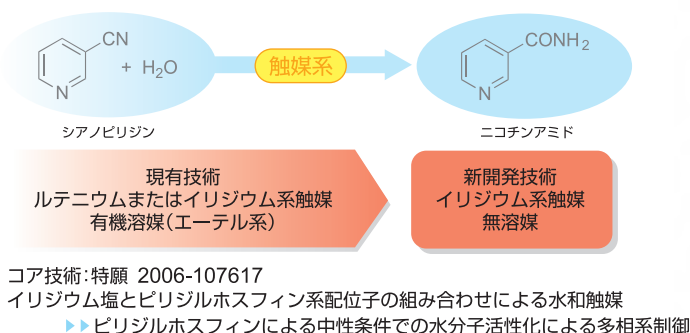
技術の融合による水-有機多相系の制御

極性官能基をもつニトリルやエステルを錯体触媒により水和(加水分解)し、工業的に重要なアミドや脂肪酸を得るための究極のシンプルな新規製造プロセスの開発が目的です。その実現のためには、水と油(有機化合物)の多相系を「化学的」および「工学的」に制御することが必要です。本研究では、新たに開発する多相系制御技術を協奏的に活用し、化学産業で強く求められている環境調和の省エネルギー型水和プロセスの完成を目指します。



2元機能型錯体触媒による化学品製造プロセスのシンプル化

「化学的」な多相系制御技術として、完全中性条件下で水を活性化する2元機能型イリジウム錯体触媒を開発しました。水和反応によるアミド製造法は、原理的に副生成物が全くでないゼロエミッション型の化学反応です。この古典的な反応に独自の錯体触媒で挑み、水の使用量を最小限に抑えた無溶媒型の革新的プロセスを実現しました。この錯体触媒は、ビタミンB3の構成成分であるニコチンアミドをはじめとするさまざまなアミド類の製造に適用可能です。さらに、この触媒技術はアミド製造のみならず、他の化学品の環境調和型製造法に適用できる可能性を秘めています。



従来技術に対する新規性・優位性

従来のバイオ法は、原理的に生成物濃度に限界があります。また多量の水が必要で、その廃水処理の課題もあります。新規錯体触媒法では、水はすべてアミド生成に費やされるため排水が全く生じない優位性があり、さらに無溶媒でアミドを得ることができます。

第3期科学技術基本計画における政策目標

参考:内閣府 科学技術政策 第3期科学技術基本計画
<http://www8.cao.go.jp/cstp/kihonkeikaku/kihon3.html>

理念

国力の源泉を創る

大政策目標

環境と経済の両立

環境と調和する循環型社会の実現

経済産業省「技術戦略マップ2007」上の位置づけ

参考:経済産業省 技術戦略マップ2007
<http://www.meti.go.jp/press/20070423006/20070423006.html>

化学物質総合評価
管理分野
(リスク削減技術)

国際競争力のある技術でリスクを
抑えて快適な生活を実現する

大気有害副生成物の削減

プロセス転換による有害副生成物の削減

・融合反応場を利用したプロセスのグリーン化、シンプル化
・環境調和型エマルジョンプロセス

最近の主な研究成果発表および外部研究資金獲得状況

学術論文

Oshiki, T. et al., Dramatic Rate Acceleration by a Diphenyl-2-pyridylphosphine Ligand in the Hydration of Nitriles Catalyzed by Ru(acac)₂ Complexes, *Organometallics* **2005**, 24, 6287.

出願特許

押木俊之 他1名	アミド化合物を製造する方法及びその方法に使用される触媒	特願 2006-107617
押木俊之 他1名	アミド化合物を製造する方法及びその方法に使用される触媒	特願 2006-240451
押木俊之 他1名	アミド化合物を製造する方法及びその方法に使用される触媒	特願 2007-71086
押木俊之、石塚章斤	アミド化合物を製造する方法及びその方法に使用される触媒	特願 2007-187348

国際会議

Oshiki, T.; Ishizuka, A. et al., The Coordination Mode of a Diphenyl-2-pyridylphosphine Ligand to a Ru(acac)₂ and a Ir(acac) Units. The Rate Acceleration by the Ligand in the Catalytic Hydration of Nitriles., The First Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, Japan, July 29-August 2, 2007

Oshiki, T.; Ishizuka, A. et al., Pyridylphosphine-Ruthenium and -Iridium Complexes: New Efficient Catalysts for the Hydration of Nitriles, The 14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Nara, Japan, August 2-6, 2007.

国内学会等

平成19年9月12-14日/東京国際フォーラム イノベーションジャパン2007-大学見本市	「イリジウム錯体触媒による新規無溶媒水和プロセス」 押木俊之、石塚章斤
平成19年9月17日/札幌コンベンションセンター 第100回触媒討論会 B講演 触媒学会	「ニトリル類の水和反応を無溶媒で触媒する 新規高活性イリジウム錯体の開発」 押木俊之、石塚章斤 他3名
平成19年10月17-19日/インテックス大阪 全日本科学機器展 in大阪 2007 大学シーズ・研究成果ゾーン/プレゼンテーション	「人工触媒による無溶媒型加水分解法の開発」 押木俊之、石塚章斤
平成19年10月26日/札幌コンベンションセンター 札幌大会 (第37回石油・石油化学討論会) 石油学会	「ニトリル類の水和を無溶媒で触媒する新規錯体触媒の開発」 押木俊之、石塚章斤 他5名

外部研究資金

科学技術振興機構(JST)重点地域研究開発推進プログラム 平成17年度シーズ育成試験 「新規な超高活性ニトリル水和触媒の開発と応用」	200万円
岡山県産業振興財団 平成18年度大学発新事業創出促進事業(研究者委託事業) 「ビタミンB3構成成分を製造する超高活性錯体触媒の開発」	100万円
財団法人ウエスコ学術振興財団 平成18年度学術研究費助成事業 「水和反応を触媒する酵素模倣型イリジウム錯体の研究」	55万円
財団法人山陽放送学術文化財団 平成18年度研究助成 「ニトリルの水和反応を触媒する世界最高水準の高活性錯体の開発」	50万円
新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO技術開発機構) 平成18年度第2回産業技術研究助成事業 「水-有機多相系を制御する新規錯体触媒プロセスによるシンプル水和反応の開発」	2873万円

受賞

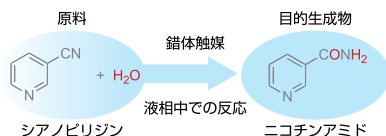
平成18年1月	岡山県産業振興財団 岡山リサーチパーク研究展示発表会 奨励賞 「超高活性ニトリル水和触媒の開発」
平成18年3月	日本化学会 第11回技術進歩賞 「ルテニウム錯体触媒を用いた1,4-ブタンジオールの脱水素環化反応による γ-ブチロラクトンの製造技術の開発」(三菱化学株式会社 宇都宮賢氏、川上公徳氏との共同受賞)

平成18年度 大学発新事業創出促進事業 採択 (財)岡山県産業振興財団からの受託研究

ビタミンB3構成成分を製造する超高活性錯体触媒の開発 岡山大学 大学院自然科学研究科機能分子化学専攻/講師 押木俊之

ビタミンB3構成成分の新しい製造技術に関する用語解説

<ニコチンアミドの新製造技術の開発>



ニコチンアミドを高効率で製造するための水和反応の新しい錯体触媒を開発する。

ビタミンB3	ニコチン酸、ニコチンアミドから構成される。悪玉コレステロールの減少、口内炎の治療などの効用がある。
ニコチンアミド	シアノピリジンと水を原料として合成することができ、現在は酵素を触媒とする方法により工業生産されている。
錯体触媒	金属イオンに分子などが結合した化合物を錯体と呼ぶ。錯体触媒は液相に溶け、反応を精密制御できる触媒である。
水和反応	原料化合物に水分子が組み込まれる反応。加水分解反応とも呼ばれる。原理的に副生成物は全く生じない。

研究概要/ニコチンアミドを世界最高水準の効率で製造する錯体触媒法の開発

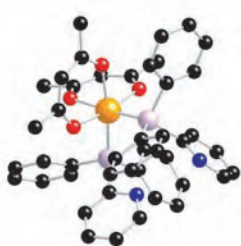
中性条件で水分子を利用する環境調和型化学反応による「快適生活県おかやま」の実現

安全で安価な水分子を原料とする工業的に有用な化合物の製造は、古くからさまざまな化学品製造プロセスで実施されてきたが、いくつかの問題点を抱えたままである。例えば、水を反応させるために、現在は酸やアルカリを使う方法が主流だが、この方法では、反応終了後に用いた酸やアルカリを中和するため多量の無機塩が副生物として生じる問題点がある。私が開発を進めている錯体触媒法によるニコチンアミドの製造法は、ゼロエミッション指向であり省エネルギー型の地球にやさしい製造プロセスである。ビタミンB3をはじめとするサプリメント市場は、5年間で市場規模が6倍にも急拡大することが予想されている。新技術によるニコチンアミドの製造は、バイオ産業の集積が進む岡山県の産業、国民の健康増進に大きく寄与する。

既存のニコチンアミド製造法はバイオ法 多量の水を使用し、汎用性にも課題

従来法	● 水中で高活性な酵素を用いる方法
問題点	● 反応液の濃度を高めることによる、効率の極限までの追求が原理的に不可能 ● 多量の水が必須であり、その廃水処理が必要 ● 特許上の制約あり

現有の技術/完全中性条件下で水を活性化する錯体触媒法 高効率の新製造法



岡山大学で開発した錯体触媒の分子構造

アミド類を製造する世界最高活性のルテニウム錯体触媒の開発

- 平成17年度日本化学会技術進歩賞受賞の技術から産まれた新型の錯体触媒。
- 1時間あたり2万回を超える回転数を誇る世界最高の触媒性能。
- 完全中性条件下で水分子を活性化する新しい構造(水と作用する青で示した窒素原子の導入)を組み込み、その活性化効果は1万倍に達する。
- 既存の錯体触媒と比較して、その合成と取り扱いが簡便。
- さまざまなアミド化合物(15種類)の製造が可能であり、汎用性が高い。
- 最小限の水でアミド化合物を製造できるため、廃水処理が不要。
- 特許申請済(特開2004-269522)。
- 学術論文、国際学会発表済。

最近の研究の進捗状況と本採択研究での取り組み

平成17年度 重点地域研究開発推進事業「シーズ育成試験」採択(独立行政法人 科学技術振興機構)

- さらに優れた性能をもつ錯体触媒の開発に成功
- 特許申請(特願2006-107617)を終え、岡山TLOからの技術移転ステージに移行

本採択研究での取り組み

- 100℃(水の沸点)以下で高活性を示す錯体触媒の開発
- 新規金属錯体の探索

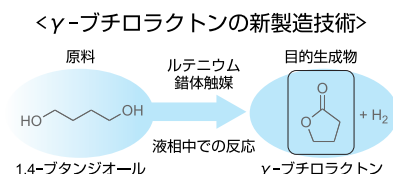
将来の発展性

- 医療分野へのアミド化合物の応用
- 複雑な化学構造をもつ生理活性物質製造への利用
- 水和反応の新展開による有用物質生産

ルテニウム錯体触媒を用いた1,4-ブタンジオールの 脱水素環化反応による γ -ブチロラク톤の製造技術の開発

岡山大学 大学院自然科学研究科機能分子化学専攻/講師 押木俊之
三菱化学株式会社 水島事業所/宇都宮賢氏、川上公德氏との共同受賞

γ -ブチロラク톤の新しい製造技術に関する用語解説



γ -ブチロラク톤を工業生産する技術開発を産学共同研究により進め、新触媒と新製造プロセスの開発に成功した。

1,4-ブタンジオール

アルコールの一種であり、ポリエステル原料として工業生産されている。

γ -ブチロラク톤

携帯電話の電池の電解液の原料として有用で、世界中で年間約20万トンが生産され、需要は着実に伸びている。

錯体触媒

金属イオンに分子などが結合した化合物を錯体と呼ぶ。錯体触媒は液相に溶け、反応を精密制御できる触媒である。

脱水素環化反応

1,4-ブタンジオールから水素を取り除き、環状の γ -ブチロラク톤を生成するような反応。副生成物は無毒な水素ガスのみである。

研究概要/世界初の液相での脱水素環化法による γ -ブチロラク톤の製造プロセス

ゼロエミッション指向の化学反応による工業生産の実現へ

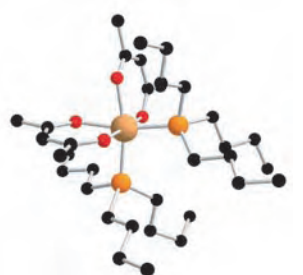
現在の化学工業の最終エネルギー消費量は、日本国内全体の約13%を占めるほどの膨大なものである。資源の消費を抑え、廃棄物を最小化することにより、地球への負荷をかぎりなくゼロに近づける「ゼロエミッション」型の化学反応による物質製造法の開発が強く求められている。

新開発した1,4-ブタンジオール脱水素環化反応による γ -ブチロラク톤の製造法はゼロエミッション指向型であり、既存の製造法と比較して1/2ほどのエネルギー消費で済む省エネルギー型の地球にやさしい製造プロセスである。

既存法/大量エネルギー消費、低効率

従来法	● 銅を含む固体触媒を用いる気相法
問題点	● 原料の1,4-ブタンジオールを気化するために大量のエネルギーを消費 ● 副生する水素が目的生成物である γ -ブチロラク톤と反応し、不要な副生成物を生成

新技術/新しい触媒を用いる液相法 省エネルギー、高効率、高純度の製品



岡山大学で開発した錯体触媒の分子構造

高性能ルテニウム錯体触媒の共同開発 (2000年からの産学・地域連携研究)

岡山大学の成果/基礎研究

- 基本触媒を詳細に解析し、脱水素反応に有効な分子構造の特定に成功。
- 高性能の新触媒を発見。
- さらに工業化に向けて新触媒を高効率で製造する新技術を開発（触媒製造コストの劇的な削減に成功）。

三菱化学(株)水島事業所の成果/実用化研究

- 200℃以上の高温でも分解しない基本触媒の発見。
- 工業化へ向けた触媒回収方法、製造プロセス管理技術の開発に成功。

新技術の効果と技術開発上の他に例のない特徴

効果	● 既存の γ -ブチロラク톤製造法の種々の問題点を克服した液相プロセス ● 省エネルギーの製造プロセスを完成(従来の1/2)
特徴	● コスト競争力をもつ錯体触媒プロセスを構築した革新的な新技術 ● 岡山大学の錯体化学の基礎研究と、三菱化学(株)の技術開発が高いレベルで融合した産学連携研究の重要な成功例 ● 今後の錯体触媒プロセスの開発とその推進に大きく寄与

今後の発展性

- 他のアルコールの脱水素反応の液相化への展開

研究者等の紹介

研究代表者

押木 俊之(おしき としゆき)

岡山大学 大学院自然科学研究科機能分子化学専攻 講師
兼 工学部 物質応用化学科

略歴	1967年 3月 新潟県小千谷市生まれ 1991年 3月 千葉大学大学院理学研究科修了 理学修士 1991年 4月 三菱化成(株)横浜総合研究所理化研究所 1996年 4月 日本学術振興会特別研究員(1998年10月まで) 1998年 3月 大阪大学大学院基礎工学研究科修了 博士(理学) 1998年11月 岡山大学着任
専門	錯体触媒化学
研究テーマ	錯体化学を基盤とする錯体触媒プロセスの開発 単結晶X線構造解析による分子構造の解明
連絡先	〒700-8530 岡山市津島中3-1-1岡山大学新技術研究センター TEL / FAX. 086-251-8704 E-mail : oshiki@cc.okayama-u.ac.jp

岡山大学新技術研究センター

平成18年度から岡山大学は従来の大学院ベンチャービジネスラボラトリーを改組して、新技術研究センターを設置し、ベンチャー起業志向の研究と教育の活性化を目的として以下の業務を行っています。

- 1 大学発ベンチャーの育成と起業推進
- 2 シーズ育成の促進
- 3 各種プロジェクト研究の推進
- 4 共通利用機器の利用促進
- 5 ベンチャー教育の推進

本研究課題「水-有機多相系を制御する新規錯体触媒プロセスによるシンプル水和反応の開発」は、平成19年度新技術研究センター学内公募プロジェクト研究(研究題目:水分子の活性化を基盤とする革新的アミド製造プロセスの開発)に採択されています。