

「研究テーマ名」 無溶媒条件下での安全かつ簡便な過酸化水素合成システムの開発
甲南大学フロンティアサイエンス学部生命化学科 高嶋 洋平

1 研究の背景と目的

過酸化水素は、工業原料としての利用はもちろんのこと、漂白剤や殺菌剤などとしても多く用いられており、日本での年間生産量は平成 30 年において 179,537 ton にも及ぶ。その合成において現在工業的によく用いられている手法がアントラキノン法である。本手法では、アントラキノンの還元体であるヒドロアントラキノンの酸素酸化により過酸化水素とアントラキノンを生産する。得られたアントラキノンはいずれも再還元によりヒドロアントラキノンにすることで再利用される。本手法は工業的に広く用いられているものの、多量の有機溶媒が必要である上、アントラキノンの副反応に対応した再生処理なども必要であり、特に、コストの観点から大きな課題がある。このような研究背景のもと本申請研究では、多孔性金属錯体と呼ばれる新規の多孔性材料の細孔を反応メディアとして用いた無溶媒条件下での過酸化水素合成システムの開発を目指した。

2 研究方法・研究内容

本研究では、以下の 2 つのテーマを実行し、新規の過酸化水素合成システムの開発を目指した。

1. 多孔性金属錯体内でのパラジウムナノ粒子の精密合成

アントラキノン法を用いて過酸化水素を合成する上においては、アントラキノンを経由してヒドロキシアントラセンへ水素で還元する必要があるため、パラジウムナノ粒子はその変換における触媒として利用するために導入した。

2. 多孔性金属錯体内へのアントラキノン導入検討

アントラセンは酸化されると容易にアントラキノンへと変換されることが知られているため、本研究では、多孔性金属錯体内にアントラセンを導入した後アントラキノンへと変換するという戦略で導入検討を行った。

3 研究成果

1. 多孔性金属錯体内でのパラジウムナノ粒子の精密合成

多孔性金属錯体とパラジウムナノ粒子の複合化の方法としてはこれまで、シップインボトル法、シップアラウンドボトル法、ワンステップ合成法などが報告されている。本研究では得られるパラジウムナノ粒子の高い触媒活性が期待できるシップインボトル法を採用し、細孔内でのパラジウムナノ粒子合成を目指した。なお、多孔性金属錯体としては、高い構造安定性と多孔性を兼ね備えた MIL-101 と呼ばれる多孔性金属錯体を文献の方法に従って合成し用いた (Figure 1)。

シップインボトル法のプロセスは、①多孔性金属錯体内へのパラジウムナノ粒子前駆体の含浸法による導入と②還元剤を用いた多孔性金属錯体内でのパラジウムナノ粒子の生成の 2 つのステップからなり、それぞれのステップについて詳細に検討を行った (Figure 2)。

① 多孔性金属錯体内へのパラジウムナノ粒子前駆体の導入

パラジウムナノ粒子の前駆体としてはこれまで、硝酸パ

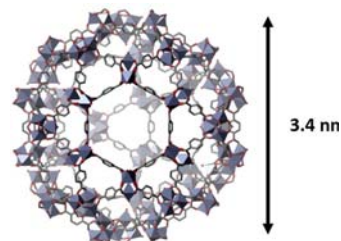


Figure 1. 本研究で用いた多孔性金属錯体の結晶構造

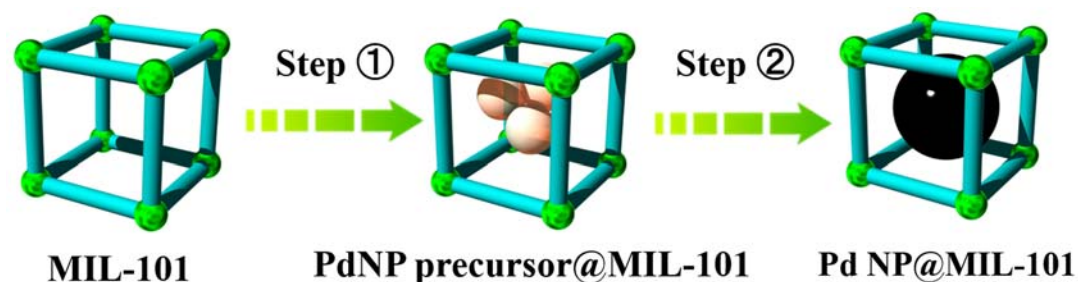


Figure 2. シップインボトル法を用いた MIL-101 内でのパラジウムナノ粒子合成

ラジウムや塩化パラジウムナトリウムなどがよく用いられているため、本系でもそれらを用いて導入を試みた。しかしながら、両前駆体ともに溶解性が低くどの溶媒を用いても細孔内に前駆体を再現性よく導入することは困難であった。そこで、前駆体の探索を行ったところ酢酸パラジウムが細孔への導入には適切であることがわかり、アセトンを経済として用いて導入を行った。多孔性金属錯体内への酢酸パラジウムの導入量については、強酸で分解した後得られる水溶液の ICP 測定から確認した。導入量の制御を目的とした検討も行ってみたところ、導入する際に用いる酢酸パラジウム溶液の濃度によって導入量をコントロール可能であることがわかった (Figure 3)。

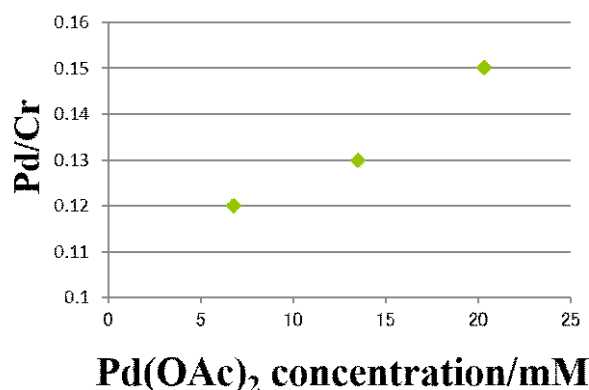


Figure 3. 酢酸パラジウムアセトン溶液の濃度と MIL-101 細孔内への酢酸パラジウム導入量との関係性 (導入量については、MIL-101 骨格内のクロムイオに対する酢酸パラジウム量で表記)

② 還元剤を用いた多孔性金属錯体内でのパラジウムナノ粒子の生成

複合体内の前駆体の還元方法については液相還元法と気相還元法の2つがこれまで報告されているが、本研究では、細孔外でのナノ粒子形成を極力抑えるため、気相還元法を採用した。気相還元剤として水素ガスを用い、これまでの研究で一般的に用いられているフ

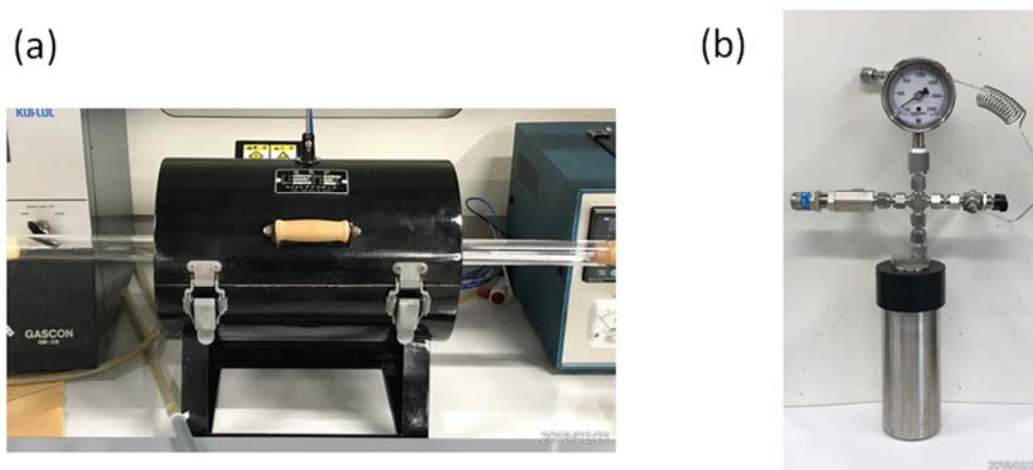


Figure 4. (a)フロー条件および(b)密閉加圧条件での気相還元反応に用いた装置

ロー条件下でパラジウムナノ粒子合成を行った。その結果、パラジウムナノ粒子の形成は確認されたものの、パラジウムナノ粒子が均一に形成されないことが明らかになった。水素ガスのフロー速度や反応温度など種々検討をおこなってみたものの、パラジウムナノ粒子の均一な形成には至らず、最終的には密閉系で反応が可能な耐圧容器を用いて反応させることにより、均一なパラジウムナノ粒子形成が可能となった

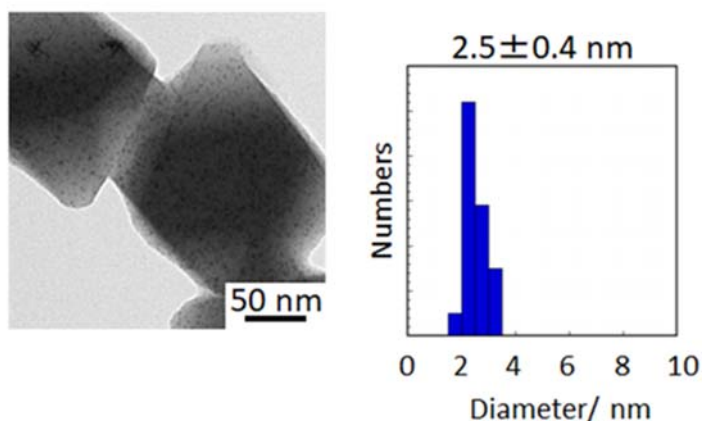


Figure 5. パラジウムナノ粒子含有 MIL-101 の TEM 画像およびパラジウムナノ粒子の粒径分布

(Figure 4)。TEM 測定の結果、パラジウムナノ粒子のサイズは 2.5 nm 程度であり MIL-101 の細孔サイズよりも小さいことから、パラジウムナノ粒子は MOF 骨格を破壊することなく細孔内で生成していることが強く示唆された(Figure 5)。本研究成果は、2021 年 Chemistry Letters に掲載された(*Chem. Lett.* 2021, 50, 244-247.)。

2. 多孔性金属錯体内へのアントラキノン導入検討

アントラセンを導入する方法としては、溶媒に溶かして導入する含浸法と昇華条件で導入する昇華導入法の 2 つが考えられ、本研究ではそれぞれの方法について検討を行った。含浸法を用いた場合、導入されることは確認されたものの、その導入量は少ないことが明らかとなった。これは、アントラセン分子と同時にアントラセンを溶解させるために用いた溶媒分子もゲストとして導入されていることが原因であった。そこで、MIL-101 の粉末とアントラセンの粉末を乳鉢で十分に混ぜ合わせたサンプルを用いて昇華導入を 120°C で試みたところ、その導入量が劇的に向上することが熱重量分析測定から明らかとなった。また、興味深いことに導入されたゲスト分子を ¹H NMR にて確認したところ、そのゲスト分子はアントラセンではなくアントラキノンであることがわかった。窒素雰囲気下で同様の操作を行った場合にはアントラキノンが確認されなかったことから、系内に存在していた酸素によってアントラセンが酸化されることでアントラキノンが生成していることが示唆された(Figure 6)。アントラセンは大気下で高温に加熱するとアントラキノンへと変換されることは過去報告されているが、120°C で酸化されたという報告はない。多孔性金属錯体の細孔内

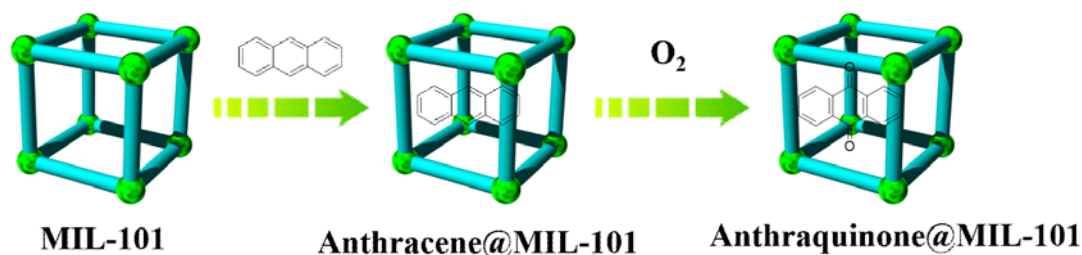


Figure 6. MIL-101 細孔内へのアントラキノン導入プロセス

に均一に導入されることで酸素分子との反応が容易になったことがその一因であると考えられる。

残された課題および今後の課題

本研究ではアントラキノン法を進行させるために必要なパラジウムナノ粒子触媒とアントラキノンの細孔内への導入には成功したが、本系を用いた過酸化水素合成の実験を行うには至らなかった。パラジウムナノ粒子触媒を再現よく細孔内に生成させるのが非常に難しくその条件検討に時間がかかってしまったことと、新型コロナウイルスの関係で十分な研究時間が確保できなかったことが主な原因である。本研究により複合体を再現性よく合成することができるようになったため、今後、過酸化水素合成のための条件検討を行っていく予定である。

4 生活や産業への貢献および波及効果

研究の背景と目的の部分で示したとおり、過酸化水素は工業原料、漂白剤、殺菌剤などさまざまな分野で大量に使用されている薬品であるため、その生産性向上が、生活や産業に与える影響は非常に大きいと考えられる。特に、今回ターゲットとしたアントラキノン法を無溶媒で行うことができれば、コスト面はもちろんのこと、環境面においてもプラスの効果をもたらすことは確実である。また、新型コロナウイルスの関係で至るところを定期的に消毒することが求められている昨今の現状を鑑みると、殺菌作用のある過酸化水素を簡便に合成できるシステムの開発には大きな意味があると考えられる。

本研究の提案どおり無溶媒条件下で過酸化水素を合成することができれば、合成に必要なものは水素と空気中の酸素のみとなる。水素は電気を用いて水から得ることが可能であることから、究極的には家庭でも合成が可能になると考えられる。オンサイトで消毒液を合成し使用することができれば、ウイルスによる感染症はもっと容易に抑え込むことができるはずであり、それを夢見ながら今後も研究に邁進していきたいと思っている。