

# 研究終了報告書

## 「超微細気泡を反応場とするメタン光酸化触媒の開発」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：倉橋 拓也

### 1. 研究のねらい

メタンは天然ガスの主成分として豊富な埋蔵量が確認されており、石油を補完する将来の化学原料として期待されている。基礎化学的に見ると、これを実現するには結合切断の最も難しいメタンの炭素-水素結合を切断して、化学原料として活用可能な一次化成品に変換する必要がある。本研究では、酸素原子を導入することでメタノールへ変換することを目標にした。

メタンからメタノールへの変換反応の問題の一つは、メタノール生成物と比較してメタン基質が極めて化学変化を受けにくい点である。つまりメタン酸化の反応条件下でメタノール生成物が速やかに化学反応して失われる可能性が高い。その結果、使用する触媒の優劣に関わらず、原理的にメタノール生成物の収率向上を期待しにくい。

メタノール生成物が低付加価値の一次化成品であることから、化学当量必要な酸化剤として酸素分子の利用が不可欠となる。基質と酸化剤のいずれもがガス状である点がメタン変換反応のもう一つの問題点で、爆発的に反応が進行するのを避ける安全上の理由から、化学反応に最も有利な基質-酸化剤の混合割合を採用することができない。

これら2つの問題点から、本研究では均一系触媒の活用が有望であると考えて、メタン-酸素ガスの気相に加えて、均一系触媒を溶解した有機溶液と熱媒体としての水溶液からなる三相反応場を計画した。実験的には、有機溶液と水溶液の二相溶液を激しく攪拌しながらガスを気泡として導入すると、気泡内に有機溶液が取り込まれながら水溶液中に分散されてエマルジョン様の溶液を生じる。気相と有機相が接する場でメタン酸化反応を行い、生成物メタノールは水溶性の性質を利用して有機相から水相へと速やかに抽出することを考えた。

反応場から生成物を速やかに取り除く仕組みを組み込むことで、メタノール生成物がさらに酸化されることを抑制する。さらに水溶液はメタン酸化により発生する熱を吸収して、反応の暴走を抑えながら安定的に化学反応を進める役割も担う。

一方、メタン基質の活性化が極めて困難であることから、酸素酸化ではフォトレドックス機能を持つ金属錯体触媒を開発して、光照射で強力な酸化力を持つ活性種を生成させることを計画した。金属錯体の多くは、特にアルカリ性の水溶液と接触させると、酸素架橋の二核錯体を生成して失活することが知られている。そこで五配位型の金属錯体を分子設計して、メタン反応に適用した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

水素添加反応でよく知られているように、ガス状物質が関係する化学反応ではガス分圧が反応効率の決定的な要因になる。反応系に印加する圧力に応じて、溶液に溶解するメタン基質や酸素分子の濃度が上昇して反応推進に有利に働く。

しかし均一系の金属錯体触媒を溶解した有機溶液に対して、水素添加と同じように酸素ガス

圧を印加することは安全上の理由から実施不可能である。そこで水溶液中に有機溶液を分散させて、そこに酸素ガス圧を印加することにした。

マンガンイオンなどを活性中心に持つ金属錯体触媒では、特にアルカリ水溶液との接触で酸素架橋の二核錯体を形成して失活することがしばしば生じる。本研究では、本研究目的に適した均一系触媒として、新たに5配位のマンガン錯体を設計して、アルカリ水溶液との接触で二核化するかどうかを検証した。パラレルモードの電子スピン共鳴を使って調べたところ、飽和重曹水や低濃度の水酸化ナトリウム溶液との反応では単核状態を維持することがわかった。

本研究では、金属錯体触媒の有機配位子部位にフォトドックス機能を導入して、光照射で中心金属イオンを酸化して高原子価金属活性種を生成することを考えた。金属錯体触媒の設計自由度を阻害しないために、サレン型有機配位子そのものにフォトドックス機能を付加することを計画した。研究開始時点でサレン型有機配位子の光特性が不明であったので、亜鉛錯体の蛍光特性を指標に検討を行った。置換基や構造を変化させた10の亜鉛錯体の蛍光の量子収率や蛍光寿命を測定して比較したところ、サリシリデン環へ導入する置換基の種類や位置が重要な役割を果たすことがわかった。この知見をもとに、本研究で最も高い性能を示すと考えられる触媒構造を決定した。

本研究では、研究目的を実現するための反応装置開発を最も重視して、ガス状基質を効果的に均一系触媒反応条件で反応させることを探求した。有機-水二相の反応溶液中でメタン-酸素ガスの気泡を発生させながら加圧するために、圧力反応容器のガス排出口の先に背圧弁を設置した「ガス加圧式バブル反応装置」を考案して実際に製作した。またメタンと酸素ガスを最も反応しやすいと思われる1:1化学当量で安全に混合するために、水溶液中でメタンガス気泡と酸素ガス気泡を混合して加圧する「液体フロー式バブル反応装置」も製作した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「5配位サレン型錯体触媒の開発」

図1に示した亜鉛錯体の蛍光特性を比較検討したところ、アルキル置換基やフェニル置換基、ハロゲン置換基を導入した錯体で蛍光量子収率が高く、蛍光寿命が長いことがわかった。またメチル基で置換基導入位置について検討したところ、サリシリデン環の2位と4位に置換基を導入すると蛍光特性が顕著に向上することもわかった。一方、2つのサリシリデン環を連結するメチレン鎖を3から2に減らすと、大幅に蛍光量子収率が低下し、蛍光寿命も短くなることが判明した。これらの結果に加えて、金属錯体の溶解度や酸化耐性を考慮して、サリシリデン環の2位と4位にフェニル基を導入したメチレン鎖3の配位子を用いることにした。

この配位子から得られるマンガン錯体を塩化メチレンに溶解して、飽和重曹水溶液や 0.5M 水酸化ナトリウム水溶液で処理した。パラレルモードの電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、マンガン3価イオンに特徴的なシグナルが観測された。その結果から、このマンガン錯体は溶液中で単核構造を維持していることがわかった。一方、類似した構造を持つ4配位の金属錯体はアルカリ条件で2量化するやすく、特殊な条件下でのみ単核状態を維持できる。

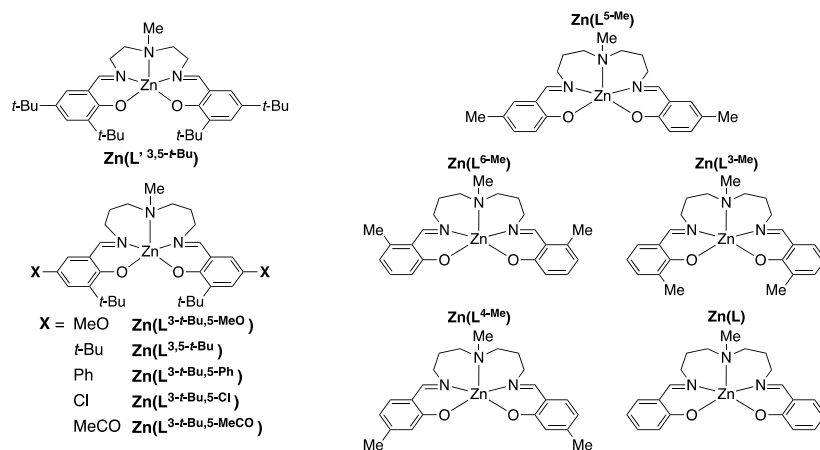


図1 5配位のサレン型配位子の光化学特性

### 研究テーマ B「ガス加圧式バブル反応装置の開発と触媒反応」

従来の高圧反応装置とは異なり、高圧反応槽内でバブリングしながら反応を行うことが可能な装置を構築した(図2)。安全上の理由もあって有機—水二相溶液で反応を実施するが、バブリングを行うことで、有機溶媒を気泡で包摂して水溶液に分散させることが可能になる。このエマルジョン様溶液に光照射を行うことで、気—液—液の三相間の物質移動を確保しながら光酸化反応を効率的に実施できると考えた。

メタンとの反応検討を行いながら、反応装置の不具合を修正して完成度の向上を試みた。最もトラブルの多発した部品は、この高圧反応装置の心臓部とも言いいいバブラーである。当初、粒径の小さいファインバブルを高圧反応装置内で生成させることを狙って、多孔質 PTFE 膜を使ったバブラーを採用した。しかし化学反応中に金属錯体触媒等が PTFE 膜に付着して、メタン—酸素混合ガスがしばしば流れなくなった。

そこで代替部品を探したところ、多孔質ステンレスフィルターで製作したバブラーが本研究目的にはより合致していることがわかった。多孔質ステンレスバブラーではファインバブル生成はできないが、安定的に高圧反応装置内で気泡を発生させてエマルジョン様溶液を生成することができる。この反応装置を活用して、研究テーマ A のマンガン錯体を触媒とするメタンの光酸化反応を試みたが、水溶液中にメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸を検出することはできなかった。

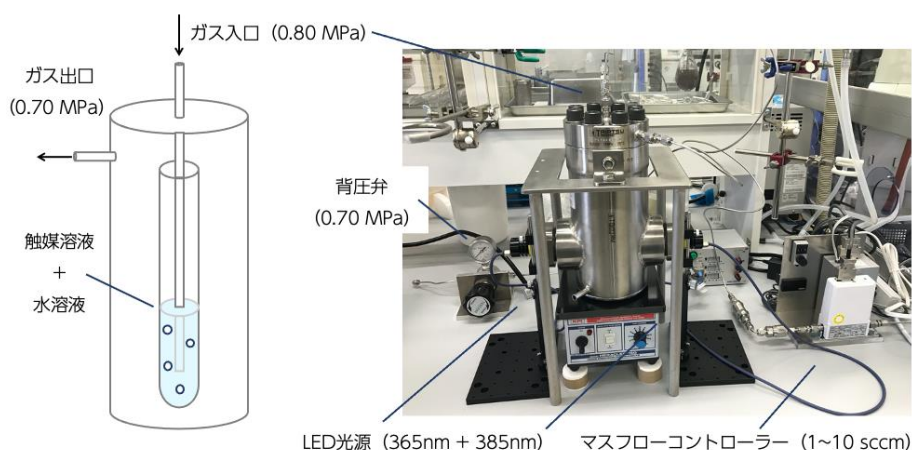


図2 ガス加圧式バブル反応装置の概要

### 研究テーマ C「液体フロー式バブル反応装置の開発とオゾン反応」

研究テーマ B のガス加圧式バブル反応装置ではメタン-酸素混合ガスを使って加圧を行っていたので、メタン-酸素混合比を厳密に制御して爆発限界を避ける必要があった。しかし反応中にバブラーの詰まりが発生してガス入口圧と出口圧の差圧が減少した結果、メタン-酸素混合比が変化することがしばしば生じた。

反応検討を進める上で深刻な安全上の問題を引き起こす可能性があったので、メタンと酸素ガスを安全に混合する方法として、水溶液中でメタン気泡と酸素気泡を混合して加圧する方式の「液体フロー式バブル反応装置」を考案した(図3)。

この装置では、ポンプの上流でベンチュリ効果を利用してメタンと酸素ガスをそれぞれ別の位置で吸引して気泡を生成させる。ポンプの下流にはスタティックミキサーを設置して、メタンと酸素ガスの気泡を水溶液中で混合する。この時、スタティックミキサー下流に手動弁をオリフィスとして利用して加圧を行う。つまりスタティックミキサーを加圧反応場としても利用する。気泡と気泡を混合するために流速を重視してポンプ選定を行ったので、加圧の上限は低くなっているものの 0.30MPa までの加圧が可能である。

新規に構築した反応装置を使って、メタンガスとオゾンガスの反応を行った。気相中でメタンとオゾンを混合すると爆発的に燃焼するが、この反応装置を使用すると安定的に反応を行うことが可能になった。これまでにメタンとオゾンの気相反応研究が1例だけ知られているが、メタン過剰の条件下で主として一酸化炭素と二酸化炭素が生成して、ギ酸が極微量だけ検出されることがわかっている。

蒸留水を反応溶媒としてメタンとオゾンの反応を行ったところ、未同定であるが、比較的沸点の高い複数の有機物がガスクロマトグラフィーにより検出された。水溶液からメタノールやホルムアルデヒド、ギ酸は検出されなかった。この点について、ファインバブルの影響を調べたところ、水溶液中のメタノールが速やかに気相に放出されることがわかった。この結果は、メタンとオゾンとの反応でメタノール等の低沸点生成物が生成したかどうかは、気相中を調査する必要があることを示している。水溶液中で検出された有機化合物の同定とともに、気相中に放出された小分子生成物の検討を進めている。

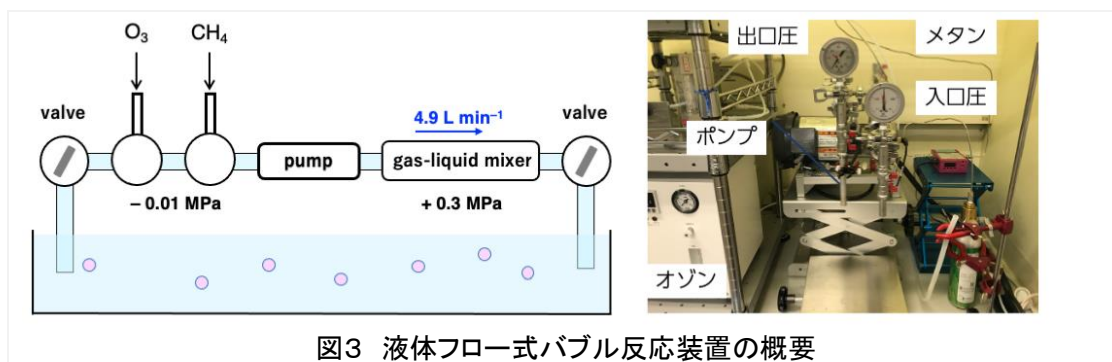


図3 液体フロー式バブル反応装置の概要

### 3. 今後の展開

液相中の均一系触媒を使って気相のメタンを反応させるために、反応場としての気泡に注目して反応装置開発を中心に研究を進めてきた。一般的な均一系触媒は脂溶性で有機溶媒に溶解して利用されることが多いので、気泡の大きな利点は水溶液中に有機溶液をエマルジョン様に分散できる点にある。その結果、気—液—液界面の化学反応を効果的に進めることができる。また気泡を微細化することで水溶液中の滞留時間を延ばして、メタンと酸素あるいはメタンとオゾンなど、気相中で混合することが困難なガス種を安全に混合して化学反応を行うことができた。

一方、連続的に気泡生成させながら化学反応を行うことには、従来の均一系反応とは異なる特徴を持つこともわかった。その1つとして、低沸点の有機物が水溶液中から気相に容易に放出されることがわかった。気相放出されるのがメタノール等の生成物の場合は積極的な利用価値も見出されるが、気相放出により反応溶媒が枯渇する点は化学反応を阻害する要因として問題になった。また反応溶媒の選択にも制限がかかる結果となった。

ガス状基質と反応剤の溶液反応を実現するには、本研究の気泡の活用以外にも、加圧によって溶液中の濃度を上げる方法も考えられる。汎用品として入手可能な HPLC ポンプを使えば、30MPa まで容易に加圧することができる。本研究では、気泡発生で気液界面が大幅に増大した水溶液を 1.0MPa まで加圧して、反応検討を行ってきた。加圧を 30 倍に高めてメタンや酸素ガスの水溶液濃度を大幅に高めて、これら基質と反応剤を有機溶媒に溶解した均一系触媒に供給する。

この方法でも、水溶液に溶解したメタンと酸素ガスを混合するので、安全上の問題点はクリアできる。一方、気泡と異なり有機相と水相の界面活性化効果はない。しかし低沸点の有機溶媒を気相放出するなどの気泡特有の問題も生じにくい利点はある。今後は、原理的に異なるこれら2つの方法を比較検討しながら、均一系触媒反応場でガス状分子の化学変換を実施するための最適な方法を探究していきたい。

### 4. 自己評価

本研究では、ガス状基質や反応剤を均一系触媒反応場で実施するための学理とそれを検証するための反応装置の試作・開発に主として取り組んできた。ガス状基質や反応剤は通常、そのまま気相中で化学反応が実施されるが、水溶液中で反応を行うことにも大きな利点があると考えている。メタンの酸化化学変換では、酸素ガスと混合して化学反応を進める際に反応温度を厳密に制御することができる。また生成物を水溶液中に抽出分離して、過剰酸化を抑制することが可能になる。本研究ではメタン反応を効率的に進めるための反応装置開発を特に重視

して、研究費の相当部分を活用してこれまでにない反応装置を試作・開発してきた。

メタン反応以外にも、空気中の酸素ガスの活用が期待される化学反応は数多くあり、本研究で試作・開発したバブル反応装置は広範な用途が期待される。酸素ガスとの反応は爆発性を持つ過酸化物を生成することもあるが、そのような場合も水溶液中のバブル反応場で反応を行う高い必然性があると考えている。

メタンは有機化合物の中では最も反応しにくい炭素—水素結合を持っていることから、反応装置と触媒の有用性を評価する上でも重要な基質であり今後も検討を続けていきたいと考えている。一方、化学選択性の要求される他の化学反応に応用範囲を広げていくことにも今後着手したい。

本研究では、化学を専門とする筆者が独自に反応装置を組み立てながら研究を進めてきた。メタンの化学変換については当初の目的どおりには達成できなかったが、研究目的に応じた装置開発に独自のノウハウを蓄積できたと考えている。この方面から、当該分野の今後の発展に貢献していきたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1件

1. Takuya Kurahashi

“Drastic Redox Shift and Electronic Structural Changes of a Manganese(III)–Salen Oxidation Catalyst upon Reaction with Hydroxide and Cyanide Ion”

*Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1066–1078.

アルカリ条件下におけるマンガン錯体の酸化還元挙動を検討したところ、外部アニオンが結合することで、マンガン(III)金属錯体の酸化電位が大きく低下して劇的に酸化されやすくなることを見出した。その原因を明らかにするために、金属錯体の電子構造を詳細に検討した。

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件(特許公開前のものも含む)

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

Takuya Kurahashi

“Interaction of Mismatched Five–Coordinate Schiff Base Ligands with Zinc Ion for Enhanced Fluorescence”

日本化学会 第99回春季年会