

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「機能環境流体を利用した資源循環・低エミッション型物質製造プロセスの創製」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）  
研究代表者 生島 豊（産業技術総合研究所超臨界流体研究センター 副センター長）  
主たる共同研究者

荒井 正彦（北海道大学大学院工学研究科 教授）

林 拓道（産業技術総合研究所超臨界流体研究センター チーム長）

猪股 宏（東北大学超臨界溶媒工学研究センター 教授）

3. 研究内容及び成果：

環境に優しい 物質製造プロセスの開発は、極めて緊急かつ重要な課題である。超臨界二酸化炭素と超臨界水は経済性と安全性に優れている上に、温度、圧力といった外部因子により容易に種々の有機溶媒に相当する機能を引き出せる特性を有している。本研究ではそれに加えて、機能環境流体として反応場への新展開を図る。媒体として利用するだけでなく、反応基質、触媒として全く新たな可能性を追求する。そのために、独自に開発した分光学的その場測定法を駆使して溶媒機能や反応性の発現機構の解明を世界に先駆けて行い、基礎と応用の有機的な連携のもとで成果を効果的に発展させる。これにより、従来の有害な溶媒や触媒を使用しない環境に配慮した資源のリサイクルシステムの構築やエネルギー消費を極力抑えた資源循環・低エミッション型の物質・材料の効率的な製造法の創製を目指す。

機能環境流体という新規な概念を導入することにより環境に優しい材料や物質合成が実現することから、次世代に向けた新産業創出につながることも大いに期待される。

（1）超臨界水を利用した有機物質の無触媒製造法の開発（有機反応1グループ）

工業的に重要な  $\epsilon$ -カプロラクタムを合成するシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応を超臨界水中で無触媒で合成できることを初めて確認した。さらに独自に開発した耐圧力・耐温度性を有するセルを装着した流通式の高圧・高温FTIRシステムを利用してベックマン転位反応のその場観察を行うことにより、超臨界状態まで急速昇温し、反応後速やかに冷却できる反応システムを開発した。これにより99%以上の選択性で  $\epsilon$ -カプロラクタムを得た。さらに、塩酸や硫酸を微量に添加すると、反応時間1秒以内で収率が100%近くに達した。

超臨界水中ではスチレンとヨウ化ベンゼンのカップリング反応がPdのような触媒を用いなくても促進されることが、初めて確認された。

超臨界水中のモノテルペン合成で、C5ユニットであるプレノ-ル水溶液からC10化合物であるラバンジュロ-ル(ラヴェンダ-成分)をOne-potで59%の収率で得ることができた。

（2）超臨界二酸化炭素の溶媒機能の高度化による低エミッション反応プロセスの構築タイトル（有機反応2グループ）

超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)は、臨界温度が室温付近であること、常温常圧で気体であり液体・固体成分との分離が容易であることなどの特長があり、超臨界水とは別な観点から、通常有機液体に替わる新規な有機合成反応場として大いに期待される。

回分式反応器を用いてscCO<sub>2</sub>を反応場とする(1)Heck反応（パラジウムとホスフィン配位子を組合せた有機金属錯体を触媒としてヨードベンゼンとオレフィンのHeck反応）、(2)選択還元反応（通常のアルミナ担持白金微粒子触媒を用いて、 $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの水素化、scCO<sub>2</sub>反応場では90%以上の選択率で不飽和アルコールが生成、 $\alpha,\beta$ -ヨウ化ベンゼンとアクリル酸ブチルでHeckビニル化反応、 $\alpha,\beta$ -各種のホスフィン配位子を用いた有機金属錯体を触媒として均一系有機合成反応、配位子のフッ素修飾とCO<sub>2</sub>反応場の影響）、(3)、 $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの選択的還元（触媒：Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）による不飽和アルコール(UOL)合成、(4)CO<sub>2</sub>とメタノールから炭酸ジメチル合成（触媒：固体塩基）を行い、予備的データを収集することに努めた。

(3)超臨界水を利用した機能性金属酸化物微量子の製造法の開発（無触媒材料グループ）

流通式反応装置を用いて、超臨界条件での水熱反応による光触媒6チタン酸カリウム(KTO)微粒子合成について検討した。その結果、反応温度は400℃付近、KOH濃度が0.4M以上、K/Tiモル比を8以上、圧力30MPa以下とすることでほぼ単一相のKTOが得られた。特に、超臨界条件での水の誘電率の変化が、反応速度および生成粒子サイズに対して重要な因子であるがわかった。得られたKTO粒子は、幅10nmのワイヤー状の粒子であり、比表面積値は100~200m<sup>2</sup>/gに達した。生成した粒子の光触媒特性を調べたところ、従来法の固相法と比較して数桁も高い触媒活性が得られた。

#### (4) 溶媒機能や反応性の発現機構の解明(溶媒物性グループ)

超臨界流体を反応・抽出溶媒として利用するために必要な、超臨界流体の溶液構造や溶媒特性の解明をした。具体的には、超臨界水系のPVT測定、溶液構造のMDシミュレーション(メタノール超臨界水系)、超臨界CO<sub>2</sub>系の誘電スペクトル測定、超臨界CO<sub>2</sub>系のMDシミュレーション、反応特異性の検討(超臨界二酸化炭素中における溶媒分子の回転ダイナミクス、超臨界二酸化炭素中における金属錯体分子の回転ダイナミクス、超臨界二酸化炭素および超臨界水中における反応中間体周りの局所密度)である。

### 4. 事後評価結果

#### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

超臨界二酸化炭素及び超臨界水は経済性と安全性に優れている上に、温度、圧力などの外部要因を制御することによって、容易に種々の有機溶媒に相当する機能を引き出すことが出来る。本研究ではこのような特性に加えて、反応基質及び触媒としての機能を持たせることを目指し、独自に開発した「分光学的その場測定法」を駆使して、溶媒機能や反応性の発現機構の解明に初めて成功した。この成果を応用して、工業的に重要なε-カプロラクタムの超臨界水中での無触媒合成、超臨界二酸化炭素中での各種選択還元反応の確認など、多数の業績を挙げた。研究期間中に2回の国際シンポジウム、2回の国内シンポジウム、2回の研究会議を開催し、成果の公開に努めたほか、海外62件、国内21件の論文発表、海外21件、国内30件の口頭発表を行ったほか、国内9件の特許出願、国内4件の新聞報道が行われた。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究で得られた成果は、超臨界流体(本研究では超臨界水と超臨界二酸化炭素)を利用する技術開発に際して、必須となる基盤データである。

超臨界水についてのPVTデータは、特に混合系について、これまで皆無であった。本研究で混合系の基盤データによって、今後は正確な解析が可能になるだろう。今回の成果でPVTや密度の挙動が、組成で大きく変化することが解ったので、条件によっては従来の考え方が一変してしまう可能性も出てきた。溶媒環境の変化は局所構造に起因するので、超臨界水の擬臨界点近傍での2分岐構造に基づいた高い分極環境が作られることの確認が本研究の大きな成果であり、超臨界水を用いた反応・材料合成の分野での新規プロセスの開発につながるものと期待できる。

他方、超臨界二酸化炭素についての本研究の成果は、溶媒に超臨界二酸化炭素を溶解させると、溶媒としての特性が非線形に変化し、特異な動的特性を示すことを見出したので、ダイナミックなプロセスである材料の製造などの分野で新規な展開が期待される。

本研究の過程で、開発された高温・高圧条件下でのその場測定技術、特にUV-vis、IR、Raman、時間分解測定、NMR、MRI、X線回折、電気化学測定、電気伝導度測定、など広範に涉り、測定装置の開発に成功している研究機関は世界に存在せず、産業技術に対する波及効果が期待される。

以上を総合して、超臨界水、超臨界二酸化炭素中での臨界点近傍で起こる特異的な有機合成反応の戦略的利用という新しい分野に展望を開いたもので、その成果は高く評価される。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

特になし。