

## セルロース繊維を用いた固定化触媒の開発

大橋俊平 小平琢磨\*<sup>1</sup>

Immobilization of homogeneous catalysis to cellulose fiber

OHASHI Syunpei and KOHIRA Takuma

金属錯体を反応系に溶解し、反応触媒として用いる均一触媒反応は医薬品や農薬、香料、食品添加物などの複雑な化合物を合成する際に用いられているが、合成後、生成物質と触媒を分離するために多くの工程および薬品を必要とするなどの問題がある。そこで、本研究では耐薬品性に優れているセルロース繊維に均一触媒として用いられるパラジウム及びルテニウム金属化合物を担持させる方法について検討し、カップリングもしくはシラノールの合成反応の触媒として用いることが可能な取り扱いやすい固定化触媒を開発した。

キーワード: 触媒、セルロース、パルプ

## はじめに

近年、環境への関心が高まり、産業界でも環境負荷を考慮し、有害な薬品などの化合物をなるべく使用しない、または出さないように製品を作る考え方(グリーンケミストリー)が注目されている。金属錯体を反応系に溶解し、反応触媒として用いる均一触媒は安定性の面で劣るものの、高い選択性および低温、低圧で反応が進むなどの利点を有しており、医薬品や農薬、香料、食品添加物などの様々な複雑な物質の合成に用いられている。しかしながら均一触媒は高価であることに加え、使用する際に反応系に溶かすため、合成後、生成物質や溶媒と触媒を分離するために多くの工程および薬品を必要とし、ランニングコストがかかるという問題がある。このような課題を解決するため、高分子物質や無機粉体等様々な物質に均一触媒を固定化する研究が行われている。<sup>1), 2)</sup>

本研究では、反応後に生成物質や溶媒から触媒を容易に分離することができ、様々な形に成型可能な取り扱い易い触媒を開発することを目的とし、均一触媒である金属化合物を耐薬品性に優れており、合成反応時に様々な溶媒の使用が可能なセルロース繊維に担持させることを検討した。

## 実験方法

## 1. 実験試料

触媒担体として用いるセルロース繊維として、針葉樹化学パルプ(NBKP)を使用した。均一触媒として、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム(東京化成工業(株))および酢酸パラジウム(特級 和光純薬工業(株))、塩化ルテニウム(III)<sub>n</sub>水和物(和光純薬工業(株))を用いた。また、比較対照の触媒として市販のパラジウム担持ポリエチレン(Pd 2.5-5.5%含有)を用いた。

## 2. パルプの叩解

針葉樹化学パルプ(NBKP)を自動式 PFI ミル(熊谷理機製、

No.2510)を用いて叩解した。叩解条件は絶乾 30g、濃度 10%、クリアランス 0.5mm、叩解圧 1.8kg/cm、相対速度 5.5m/s とし、30000 回転叩解した。

## 3. 繊維への均一触媒の固定化

(1)テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウムの担持  
水 40ml 中に NBKP を 100mg 入れ、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム 10mg を水 10ml に溶解した触媒溶液を 2ml (パラジウム換算 0.723mg) 加え、室温で 2 時間攪拌することによってパラジウムを繊維に担持させた。その後、繊維をろ別し、水で十分洗浄し、室温で乾燥した。

## (2)酢酸パラジウムの担持

水 30ml 中に NBKP を 100mg 入れ攪拌し、分散させたパルプスラリーにアセトン 10ml を加え、酢酸パラジウム 7.6mg を水 : アセトン = 3 : 1 溶液 10ml に溶解した触媒溶液を 2ml (パラジウム換算 0.723mg) 加え、室温で 2 時間攪拌することによってパラジウムを繊維に担持させた。その後、繊維をろ別し、水で十分洗浄し、室温で乾燥した。

## (3)塩化ルテニウムの担持

水 40ml 中に NBKP を 100mg 入れ攪拌し、分散させたパルプスラリーに塩化ルテニウム(III)<sub>n</sub>水和物 8mg を水 10ml に溶解した触媒溶液を 2ml 加え、室温で 2 時間攪拌することによってルテニウムを繊維に担持させた。その後、繊維をろ別し、水で十分洗浄し、室温で乾燥した。

## 4. 触媒担持繊維の評価試験

(1)表面観察: 触媒の担持状況を評価するために、低真空走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-5510V)を用いて観察を行った。

(2)触媒担持量: 触媒を担持させた繊維の触媒担持量を評価するため、既知の重さの触媒担持繊維を王水に 2 時間浸し、触媒金属を溶出させた。その後、水を加え濃度を 10 倍に希釈し、シリジフィルター(孔径 0.2 μm Whatman 製)でろ過し

\*1(現)財団法人えひめ産業振興財団 産学官連携推進課  
この研究は、「高性能ペーパー触媒の開発研究」の予算で実施した。  
愛媛県産業技術研究所業績第 17 号

た溶液中の金属濃度を原子吸光分析装置(Z2300 株式会社日立製作所製)を用いて測定した。

### (3) 触媒活性:

(a) パラジウム触媒: 試作した触媒担持繊維の触媒活性を評価するため、図 1 に示すようなパラジウム触媒を用いたハロゲン化アリールと芳香族ホウ素化合物からビフェニル誘導体を合成する鈴木-宮浦カップリング反応をモデル反応とし、GC/MS(日本電子(株)製 JMS-AMSUN200)を用いて反応生成物であるアセチルビフェニルの濃度を測定した。反応溶液として、水と 2-プロパノールの 1:1 混合溶媒中にフェニルボロン酸 2.5mM、4-ブロモアセトフェノン 2.5mM、炭酸カリウム 5mM の濃度に調製したものを使用し反応溶液中に触媒担持繊維を分散させて、室温で反応を行った。反応終了後はろ紙でろ別し、水:2-プロパノールの 1:1 混合溶媒で洗浄した後室温で乾燥し、繰り返し性の反応に供した。

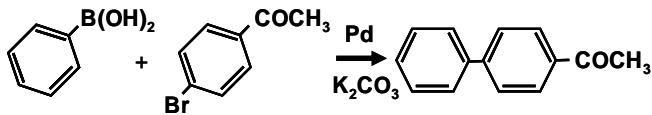


図 1 鈴木-宮浦カップリング反応

(b) ルテニウム触媒: 図 2 に示すようなルテニウム触媒を用いたトリエチルシランと水からトリエチルシラノールと水素を合成する反応をモデル反応とし、GC/MS を用いて反応生成物であるトリエチルシラノールの濃度を測定した。反応溶液として、テトラヒドロフラン溶媒中にトリエチルシラン 2.5mM、水 5mM、の濃度に調製したものを使用し反応溶液中に触媒担持繊維を分散させて、室温で反応を行った。

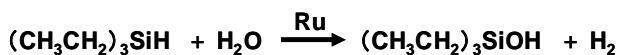


図 2 トリエチルシラノールの合成反応

## 結果と考察

触媒として水溶性のパラジウム化合物であるテトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウムを用い、その水溶液中にNBKPシートを浸し攪拌したところ、分散した繊維にはパラジウムが担持されたことによる呈色が認められたが、繊維が分散せずにシート状である部分は白色のままであった。そこで、繊維をあらかじめ水中に分散させ、触媒の担持を行ったところ、図 3 に示すとおり、容易に繊維に触媒が担持された。これは、パラジウム化合物はセルロース繊維に吸着作用により担持されており、既に繊維間で水素結合を形成し、シート状になっていると繊維の表面積及び表面エネルギーが減少しているためではないかと推察した。そこで、今後の実験については触媒を担

持させる際、NBKP をあらかじめ溶媒中に完全に分散させた後、触媒溶液を添加することとした。

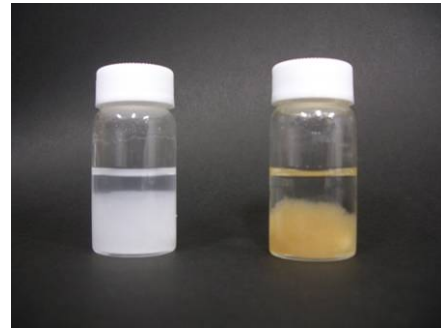


図 3 NBKP への触媒の担持 (左)担持前(右)担持後

次に、繊維の表面積を大きくすることで触媒の吸着量を増やすことを目的とし、繊維の叩解を行い触媒担持量への影響を確認した。また、触媒の種類による担持量についても評価した。その結果、図 4 に示すとおり、叩解の有無による差は認められなかった。また、水溶性の触媒化合物であるテトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウムは担持量が多いが、水に不溶性の酢酸パラジウムはあまり担持されなかった。水溶性の触媒である塩化ルテニウムについてはパラジウムと同様の担持方法により繊維表面が着色し、担持できていることは確認できたが、王水で処理しても繊維は黒みがかっており、完全に触媒を溶出することができなかった。以上の結果より、触媒として単位重量あたりの担持量の多いテトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウムを用い、触媒担持繊維の評価を行うこととした。

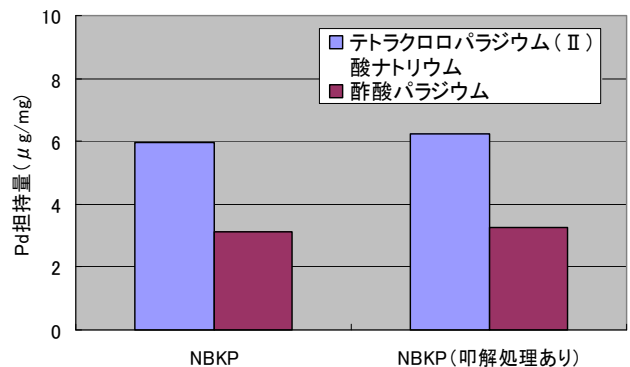


図 4 繊維の触媒担持量

本触媒担持繊維は製紙用に用いられる繊維を利用したものであり、容易にシート化可能であることから水中に繊維を分散し、シート化したシートの表面を電子顕微鏡で観察した。その結果、図 5 に示すとおり、特に粒子状に凝集したようなものは認められず繊維に対して均一に触媒が担持されていることが確認できた。



図5 触媒担持シート表面の電子顕微鏡写真

次に、本触媒担持繊維の触媒活性について評価するため、基質に対してパラジウム量 1mol%とし、室温で鈴木-宮浦カップリング反応を行い、生成物の生成率の経時変化を GC/MS で測定した。その結果、図6に示すとおり、カップリング反応は進行し、アセチルビフェニルが合成されていた。触媒の固定化方法によっては固定化された触媒が機能しないことが報告されているが<sup>3)</sup>、本担持触媒がカップリング反応の触媒として機能することが確認された。また、市販品のパラジウム担持ポリスチレン触媒 (Pd 担持量 2.5-5%) と比較したところ、いずれも市販の担持触媒を上回る触媒活性を示すことが確認された。叩解の有無による明確な差は認められなかった。叩解処理を行うとシート化した際の空隙の差などが反応速度に影響を及ぼす可能性があるが、本反応では反応系で繊維を完全に分散させて反応を行ったため、叩解処理の影響についてはさらに検討する必要がある。

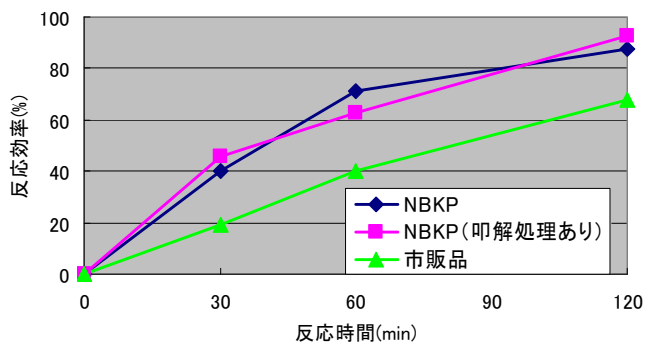


図6 パラジウム触媒担持繊維の反応効率

次に触媒担持繊維の繰り返し性について確認するため、反応後の繊維を水と 2-プロパノールの混合溶媒で洗浄した後、再度反応に供した。反応は 4 回繰り返し行い、反応効率および反応後の触媒担持率を測定した。ただし、各反応に用いる反応液の量は図4に示した触媒担持量を用いて算出した量とした。その結果、図7に示すとおり、反応性については繰り返し回数が増加するに伴い活性が低下したが、4 回目の反応収率は約80%程度維持しており、本触媒担持繊維は繰り返しして利用することが可能であることが確認された。また、反応後の触媒担持量について測定した結果、図8に示すとおり、叩解の有無にかかわらず触媒の担持量が減少しており、触媒が溶出していた。繰り返し反応性を向上させるためには

触媒の溶出を抑える必要がある。そこで、反応系の溶媒による溶出への影響を調べるため、極性の異なる溶媒として水、アセトンおよびドデカンを用い、各溶媒中で触媒担持繊維を2時間分散し、ろ別した触媒担持繊維の触媒担持量を測定した。その結果、図9に示すとおり、極性の小さい溶媒中で分散させた繊維ほど触媒の溶出が少ないことが確認された。この結果、極性の小さい溶媒を用いた反応系においては触媒の溶出を抑えられる可能性があると考えられる。

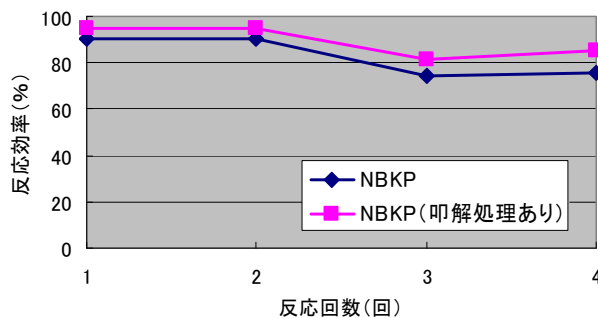


図7 触媒担持繊維の繰り返し性

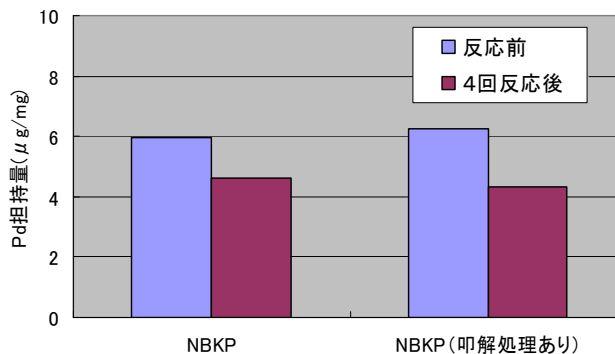


図8 反応前後の繊維の触媒担持量

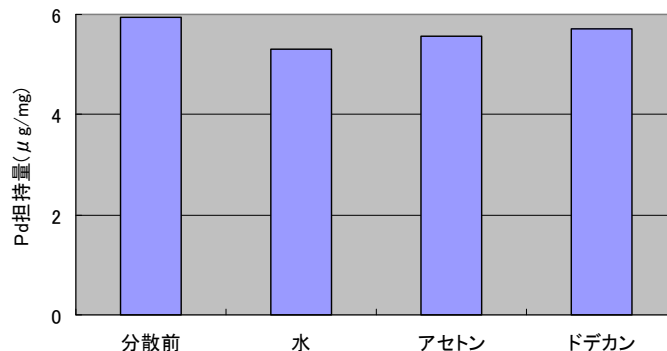


図9 溶媒洗浄後の繊維の触媒担持量

次に、ルテニウム化合物を触媒として担持させた繊維の触媒活性を評価するため、未叩解 NBKP にルテニウム触媒を担持させた繊維 1mg に対して反応物であるトリエチルシランの濃度が 2.5mM の反応溶液を 2ml 加え、室温で反応を行い、生成物の生成率の経時変化を GC/MS で測定した。その結果、図10に示すとおり、反応は進行し、トリエチルシラノールが合成されていた。以上の結果より、本研究で開発した触媒の担

持方法はパラジウムの他にルテニウムでも有効であることが確認された。

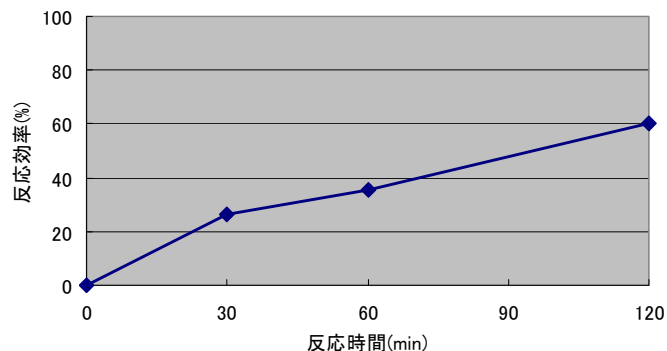


図 10 ルテニウム触媒担持繊維の反応効率

## ま と め

均一触媒である金属化合物を耐薬品性に優れており、合成反応時に様々な溶媒の使用が可能なセルロース繊維に担持させることを検討し、次の結果を得た。

1. 溶媒中にセルロース繊維を分散させた溶液中に金属化合物溶液を添加することで、様々な金属化合物をセルロース繊維に担持させることができた。
2. 叩解処理による触媒の担持量及び反応活性への影響は認められなかった。
3. パラジウム及びルテニウム金属化合物を担持させたセルロース繊維はそれぞれ、カップリングおよびシラノールの合成反応の触媒として働いた。
4. パラジウム化合物を担持させたセルロース繊維は繰り返し利用できることが確認できた。

## 文 献

- 1)小林修, 小山田秀和:固定化触媒のルネッサンス, シーエムシー出版(2007)
- 2)(社)日本セラミック協会:環境調和型新材料シリーズ 触媒材料, 日刊工業新聞社(2007)
- 3)H.Hagiwara, K.H.Ko, T.Hoshi, T.Suzuki :Supported ionic liquid catalyst (Pd-SILC) for highly efficient and recyclable Suzuki-Miyaura reaction , Chem.Commun. , **46**,2838-2840(2007).