

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

奥原 敏夫

(北海道大学大学院地球環境科学研究科 教授)

「グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓」

## 1. 研究実施の概要

分子設計可能な酸化物クラスターを触媒素材として、グリーン化学合成を実現できる新機能ナノ構造制御固体触媒の開発を目指している。

ターゲットの一つは、現行の硫酸プロセスを放逐できる新機能固体酸触媒の開発である。このためには、水中で機能する固体酸触媒の開発が不可欠である。本年度は、ヘテロポリ酸セシウム酸性塩とアミノ基修飾したシリカとをナノレベルで複合化したハイブリッド型水中固体酸ならびに高温耐熱性の高い新規リン酸ジルコニウム系水中固体酸触媒を開発した。また、ヘテロポリ酸系触媒が高難度ファイン合成の一つであるテトラロン合成反応に有効なことを見出した。

もう一つのターゲットは、分子状酸素及び過酸化水素を酸化剤とする高効率な炭化水素選択酸化反応プロセスの開発である。本研究では、金属酸化物クラスター触媒や酵素（ナノあるいはサブナノサイズの分子触媒）が、温和な条件でも高効率に酸化反応を促進する理由をナノレベルで解明し、さらにこれらを高次機能化することで、低環境負荷型酸化反応プロセスへと発展させることを目指している。本年度は、タングステンを活性金属とする酸化物クラスター分子触媒が過酸化水素を酸化剤とした高効率なオレフィンエポキシ化反応触媒として機能することなどを明らかにした。

本研究目標を達成することで、現行のエネルギー・資源多消費型の酸触媒プロセスならびに選択酸化プロセスを新しい環境調和型プロセスへ転換することが可能であり、省資源・省エネルギーによる持続可能社会の実現に貢献できる。

## 2. 研究実施内容

### 2-1 酸触媒グループ

「現行の硫酸プロセスを放逐できる新機能固体酸触媒の開発」を目指している。現在、多くの化学プロセスで $H_2SO_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $HF$ などの液酸が用いられているが、多量に発生する廃酸/酸廃水は地球環境に対して大きな負荷を与えている。地球環境保全の観点から、これらの液酸プロセスを、固体酸触媒プロセスへと転換することが望ましい。しかし、液酸プロセスで行われている反応の多くは、反応物もしくは生成物に水が関与する。一般的に

固体酸触媒は酸点が水による被毒を受けるため、これらの反応に対して有効に機能しない。本年度は、2タイプ的水中でも有効に機能する固体酸（水中固体酸）の開発に成功した。また薄層担持ヘテロポリ酸触媒が、現在 $\text{AlCl}_3$ を用いて行われている高難度ファイン合成のひとつであるテトラロン合成に対して、有効なことを見出した。

#### 2-1-1 ヘテロポリ酸Cs酸性塩のナノ複合体

ヘテロポリ酸Cs酸性塩（ $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、Cs2.5と略す）は、水中酸触媒反応に対して非常に高い活性を有するが、これまでCs2.5の水への溶出が問題となっていた。我々は、Cs2.5をアミノ基修飾した $\text{SiO}_2$ と複合化することで、Cs2.5の高い触媒活性を損なうことなく、触媒の溶出を抑制することに成功した。Cs2.5ナノ粒子は、アミノ基との酸塩基相互作用により $\text{SiO}_2$ 表面に強く固定化されるため、溶出が抑制されると考えた（図1）。

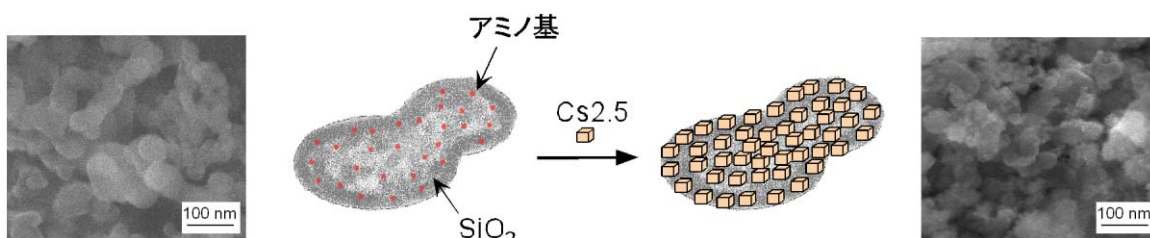


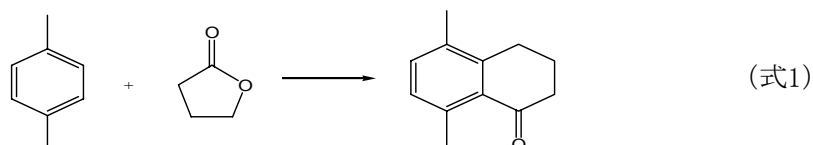
図1 Cs2.5と $\text{SiO}_2$ との複合化（SEM像ならびにモデル図）

#### 2-1-2 Zr-P系水中固体酸

アモルファスなリン酸ジルコニウムが、水中酸触媒反応に対して高活性であることを見出している。今回我々は、この触媒よりもさらに高活性な、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を担持した新規な水中触媒を開発した。この触媒は、 $120^\circ\text{C}$ の水熱条件下においても溶解が極めて少なく、高温耐熱型の水中固体酸として、高難度反応への展開が期待できる。

#### 2-1-3 テトラロン合成のための酸化物クラスタ触媒の設計

均質な酸点を持つヘテロポリ酸を基本構成単位と考え、それを異種金属で修飾することや担体へ担持することにより、酸強度を自在に制御した固体酸触媒の設計が可能である。本研究では $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ の担持量を変化させた触媒によるテトラロン誘導体合成（式1）を試みた。 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ を $\text{SiO}_2$ に担持すると、担持量の減少とともに酸強度が低下した。これは、 $\text{SiO}_2$ 表面でのヘテロポリ酸の配列が変化したことによると推測される。この触媒を使ってテトラロン誘導体合成を行ったところ、60%以上の収率でテトラロン誘導体を合成することができた。



## 2-2 酸化触媒グループ

分子状酸素及び過酸化水素等の安価かつ環境負荷の小さい(=グリーンな)酸化剤を用いた高効率な炭化水素選択酸化反応プロセスの開発を目的として、予め金属酸化物クラスターにおける触媒活性点構造を原子レベルで制御した上で、それらを3次元空間に規則的に配列すること(サブナノ領域からナノスケールまでの構造制御; 図2)により、触媒活性点の周辺環境をも制御した新規固体酸化触媒の開発を行っている。

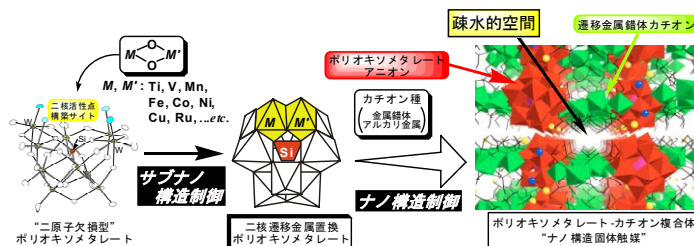


図2 酸化物クラスター触媒の設計コンセプト

により、触媒活性点の周辺環境をも制御した新規固体酸化触媒の開発を行っている。

### 2-2-1 金属酸化物クラスター分子を用いた活性点構造の精密制御とその酸化触媒特性

アニオン性金属酸化物クラスター分子であるポリオキシメタレートは、タングステンやモリブデン等の構成金属の一部を他の金属で置換することにより化学的性質の制御が可能であるが、特に置換金属核の種類や数、その原子配列に応じて特異な触媒活性が発現する。本研究では、分子状酸素あるいは過酸化水素との反応により酸化活性種の生成が期待される遷移金属種(バナジウム、マンガン、鉄等)を含有する遷移金属置換ポリオキシメタレートの合成と、それらの炭化水素選択酸化反応に対する触媒特性の解明を行っている。これまでに鉄やバナジウムの二核金属置換体の合成・構造解析に成功し、その活性点構造と酸化反応特性の相関が明らかとなりつつある。

一方タングステンは過酸化水素を酸化剤とする酸化反応触媒として有効な金属種であることが知られている。そこで種々のポリオキシタングステートについて、過酸化水素を酸化剤とするオレフィン類のエポキシ化反応に対する触媒活性を検討したところ、金属置換ポリオキシメタレートの前駆体となる二原子欠損型タングストケイ酸 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ が、これまでに報告されているタングステン系触媒の中で最も高活性であることを見出した。この触媒反応系では反応性の高い内部オレフィンのみならずプロピレンを含む鎖状末端オレフィン類に対しても良好な収率で対応するエポキシドを選択的に与え、しかもこの時の過酸化水素有効利用率は>99%であった。またcis-及びtrans-2-オクテン混合物を基質とした場合にはcis体の酸化が優先的に進行すること、反応過程においてタングストリン酸 $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ と過酸化水素との反応系において発生するペルオキシ種 $[\text{PO}_4\{\text{W}(=\text{O})(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ のようなクラスター構造が崩壊した酸化活性種の生成は認められず、反応後も触媒の回収・再使用が可能であった。従って、本反応系ではクラスター分子上の原子欠損部位に酸化活性種が生成しているものと推察される。

### 2-2-2 ポリオキシメタレートを構成ブロックとした新規機能性固体の開発

上述のポリオキシメタレートを空間サイズや雰囲気(疎水性あるいは親水性)を制御した微小空間内部に組み入れることで、分子ふるい効果や基質濃縮効果、活性酸素種の分解抑制効果等に基づく触媒性能の向上や、基質の分離吸着能といった機能の発現が期待され

る。そこで本研究では新規にポリオキソメタレートを基本構成要素とする結晶性ナノ構造多孔体を設計し、その合成と機能解明を行っている。これまでにKeggin型ポリオキソメタレート  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $X = P, Si, B, Co, n = 3, 4, 5, 6$  : 以下 **XW** と略記) と三核  $Cr(III)-\mu_3$ -オキソ錯体カチオン  $[Cr_3O(O_2CH)_6(H_2O)_3]^+$  をアルカリ金属イオン  $M^+$  共存下弱酸性水溶液中において混合することで、親水性微空間を有する結晶性固体  $M_{n-1} \cdot [Cr_3O(O_2CH)_6(H_2O)_3] \cdot [XW_{12}O_{40}]$  を単一生成物として得ることに成功した。ここでアニオン電荷が低いポリオキソメタレート **XW** により構成された固体ほど、カチオンとの間に働く相互作用が小さいために含有する微空間サイズは大きい。さらにこの結晶性固体より結晶水を除去して得られるゲストフリー相は、アルコールやニトリルなどの極性有機分子に対してイオン-双極子相互作用に基づく可逆的な識別収着能を示し、用いるポリオキソメタレートのアニオン電荷に応じて有機分子に対する識別収着（取り込み）能を炭素数一個の精度で制御可能であることが明らかとなった。現在、微空間内部の親水性及び疎水性制御や担持固体触媒への展開も検討中である。

### 3. 研究実施体制

#### 酸触媒グループ

研究分担グループ長：奥原 敏夫（北海道大学大学院地球環境科学研究科、教授）

研究項目：新機能固体酸触媒の設計、創製とその水中触媒、高難度ファイン合成への展開

#### 酸化触媒グループ

研究分担グループ長：水野 哲孝（東京大学大学院工学系研究科、教授）

研究項目：酸化物クラスタをベースとする高選択的酸化触媒の開発

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- K. Yamaguchi, N. Mizuno, “Efficient Heterogeneous Aerobic Oxidation of Amines by a Supported Ruthenium Catalyst”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1480-1483 (2003).
- K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, “Efficient Epoxidation of Olefins with  $\geq 99\%$  Selectivity and Use of Hydrogen Peroxide”, *Science*, **300**, 964-966 (2003).
- K. Yamaguchi, N. Mizuno, “Scope, Kinetics, and Mechanistic Aspects of Aerobic Oxidations Catalyzed by Ruthenium Supported on Alumina”, *Chem. Eur. J.*, **9**, 4353-4361 (2003).
- K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, “[ $\{W(=O)(O_2)_2(H_2O)\}_2(\mu-O)\}^{2-}$ -Catalyzed Epoxidation of Allylic Alcohols in Water with High Selectivity

and Utilization of Hydrogen Peroxide” , *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1193–1196 (2003).

- S. Uchida, N. Mizuno, “Unique Guest-Inclusion Properties of a Breathing Ionic Crystal of  $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ ” *Chem. Eur. J.*, **9**, 5850–5857 (2003).
- S. Uchida, N. Mizuno, “Zeotype Ionic Crystal of  $Cs_5[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-CoW_{12}O_{40}] \cdot 7.5H_2O$  with Shape-Selective Adsorption of Water” *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1602–1603 (2004).
- K. Yamaguchi, S. Shinachi, N. Mizuno, “[ $VO(H_2O)_5$ ]HPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-catalyzed nitration of alkanes with nitric acid” , *Chem. Commun.*, 1602–1603 (2004).
- K. Yamaguchi, M. Matsushita, N. Mizuno, “Efficient Hydration of Nitriles to Amides in Water Catalyzed by Ruthenium Hydroxide on Alumina” , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1576–1580 (2004).
- T. Tada, K. Yoshizawa, “Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms” , *J. Phys. Chem., B*, **107**, 8789–8793 (2003).
- M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröer, H. Schwarz, T. Yumura, K. Yoshizawa, “Alkane Oxidation by  $VO^{2+}$  in the Gas Phase: A Unique Dependence of Reactivity on the Chain Length” , *Organometallics*, **22**, 3933–3943 (2003).
- K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Kamachi, “Mechanistic Proposals for Direct Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5 Zeolite” , *J. Phys. Chem., B*, **107**, 11404–11410 (2003).
- T. Tada, M. Kondo, K. Yoshizawa, “Theoretical Measurements of Conductance in a DNA Molecule” , *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (ChemPhysChem)*, **4**, 1256–1260 (2003).
- A. Ogawa, M. Tachibana, M. Kondo, K. Yoshizawa, H. Fujimoto, R. Hoffmann, “Orbital Interactions between a C<sub>60</sub> Molecule and Cu(111) Surface” , *J. Phys. Chem., B*, **107**, 12672–12679 (2003).
- T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, K. Yoshizawa, “Molecular Orbital Interactions in the Nanostar Dendrimer” , *J. Phys. Chem., B*, **107**, 14204–14210 (2003).
- T. Yumura, K. Harihara, S. Bandow, K. Yoshizawa, S. Iijima, “A Theoretical Study on Geometrical Features of Finite-Length Carbon Nanotubes Capped with Fullerene Hemisphere” , *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 38–43 (2004).
- T. Kamachi, A. F. Shestakov, K. Yoshizawa, “How Heme Metabolism Occurs in Heme Oxygenase: Computational Study of Oxygen Donation Ability of the Oxo and Hydroperoxo Species” , *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3672–3673 (2004).
- M. Yamamoto, T. Nagano, I. Okura, K. Arakane, Y. Urano, K. Matsumoto,

“Production of singlet oxygen on irradiation of a photodynamic therapy agent, zinc-coproporphyrin **III**, with low host toxicity”, *BioMetals*, **16**, 591-597 (2003).

- N. Asakura, T. Kamahi, I. Okura, “Application of electrochemical quartz crystal microbalance technique to direct monitoring of cytochrome c3 function as the electron pool during intermolecular electron transfer”, *Anal. Biochem.*, **314**, 153-157 (2003).
- Y. Amao, I. Okura, “Optical oxygen sensing materials: Chemisorption film of ruthenium (II) polypyridyl complexes attached to anionic polymer”, *Sensors and Actuators B*, **88**, 162-167 (2003).
- A. Miyaji, R. Ohnishi, T. Okuhara, “Skeletal isomerization of n-heptane over Pd-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on SiO<sub>2</sub>: Comparative study with typical bifunctional catalysts”, *Appl. Catal. B*, **62**, 143-148 (2004).
- K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano and S. Yamanaka, “Organic-inorganic cooperative molecular recognition in alkyl-grafted MCM-41”, *Chem. Lett.*, **32**, 1110-1111 (2003).
- H. Matsushashi, K. Yamagata, and K. Arata, “Distinction of acid-type on solid acid surface by comparison of adsorption heats of nitrogen and argon”, *Chem. Lett.* 554 (2004).
- Y. Kawanami, H. Yuasa, F. Yoriyama, S. Yoshida T. Baba, “Addition of silanes to benzaldehyde catalyzed by KF loaded on alumina”, *Catal. Commun.*, **4**, 455-459 (2003).
- T. Baba, Y. Kawanami, H. Yuasa, S. Yoshida, “Synthesis of alkoxy- and aminosilanes over solid base catalysts”, *Catal. Lett.*, **91**, 31-34 (2003).
- 犬丸 啓, “有機・無機複合ナノ材料の環境浄化機能 (総説)”, ペトロテック, **26**, 817-821 (2003).
- Y. Kamiya, S. Ueki, N. Hiyoshi, N. Yamamoto, T. Okuhara, “Preparation of catalyst precursor for selective oxidation of n-butane by exfoliation-reduction of VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O in primary alcohol”, *Catal. Today*, **78**, 281-290 (2003).
- Y. Kamiya, E. Nishikawa, A. Satsuma, T. Okuhara, “Preparation and characterization of lamellar vanadyl alkylphosphates as catalyst precursors for selective oxidation of n-butane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 837-846 (2003).
- A. Miyaji, T. Echizen, K. Nagata, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, “Selective hydroisomerization of n-pentane to isopentane over Pd-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>”, *J. Mol. Catal. A*, **201**, 145-153 (2003).

- A. Miyaji, T. Okuhara, “Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds”, *Catal. Today*, **81**, 43-49 (2003).
- T. Okuhara, “Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis”, *Appl. Catal. A*, **256**, 213-224 (2003).
- Z. Hou, T. Okuhara, “Condensation of benzene and aqueous formaldehyde to diphenylmethane in a biphasic system consisting of an aqueous phase of heteropolyacid”, *J. Mol. Catal. A*, **206**, 121-130 (2003).
- L. Li, Y. Kamiya, T. Okuhara, “Catalytic dehydration of pentaerythritol to dipentaerythritol over heteropoly compounds”, *Appl. Catal. A*, **253**, 29-32 (2003).
- J. Mao, Y. Kamiya, T. Okuhara, “Alkylation of 1,3,5-trimethylbenzene with  $\gamma$ -butyrolactone over heteropolyacid catalysts”, *Appl. Catal. A*, **255**, 337-344 (2003).
- N. Hiyoshi, N. Yamamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara, “Selective oxidation of n-butane in the presence of vanadyl pyrophosphate synthesized by intercalation-exfoliation-reduction of layered  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 2-butanol”, *J. Catal.*, **221**, 225-233 (2004).
- W. Chu, T. Echizen, Y. Kamiya, T. Okuhara, “Gas phase hydration of ethane over tungstena-zirconia”, *Appl. Catal. A*, **259**, 199-205 (2004).
- T. Echizen, T. Suzuki, Y. Kamiya, T. Okuhara, “Mechanistic study for skeletal isomerization of n-butane using 1,4,  $^{-13}\text{C}_2$ -n-butane over typical solid acid and their Pt-promoted bifunctional catalysts”, *J. Mol. Catal. A*, **209**, 145-153 (2004).
- T. Okuhara, “Skeletal isomerization of n-pentane to clean-gasoline”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, 1 (2004).
- T. Okuhara “Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis”, *Appl. Catal. A* **256**, 123 (2003).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：0件）