

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：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発

2. 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院 教授）

3. 研究概要

【酸触媒グループ】本研究グループは、廃棄物を出さない「先進的グリーン化学プロセス」の創成と「硝酸汚染地下水の無害化技術」の確立を当初目標に設定した。いずれも、高機能触媒の開発が鍵となる。これを実現可能な材料として、金属酸化物クラスター、金属ナノクラスター、酸化物ナノ微粒子がある。その利点は、(1)原子レベルで基本単位の設計ができる、(2)基本単位の3次元集積(ナノ構造)構造や、(3)ナノ構造体表面やナノ細孔内反応場の疎水性を制御することで、触媒性能の大幅な向上や、全く新しい触媒機能の発現が期待できることである。金属酸化物クラスターとして、ヘテロポリ酸に着目した。ヘテロポリ酸は分子性の酸化物クラスターであり、Keggin 構造や Dawson 構造という基本構造を保持したまま構成成分を変換することで、基本構造を設計できる。

【酸化触媒グループ】本研究グループは、分子状酸素及び過酸化水素を酸化剤とした、有害な副生成物を与えないことのない高効率な炭化水素選択酸化反応プロセスの基盤となる触媒の開発を目的とする。分子性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固定化・自己組織化配列すること(サブナノ領域からナノスケールまでの構造制御)により、触媒活性点の近傍に基質・酸化剤の活性化及び反応場となる親水性・疎水性空間を構築した新規な固体酸化触媒の開発を行う。具体的な達成目標は以下の通りである。

1nm 程度までの分子サイズを有するサブナノサイズの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触媒における触媒活性点構造の精密制御と、分子状酸素や過酸化水素を酸化剤とする選択酸化反応系の構築。

ポリオキシメタレートの静電的自己組織化能に基づいた、ナノサイズの細孔を有する新規多孔性ポリオキシメタレート結晶固体の構築と、その吸着特性・触媒特性を活用した環境材料及び分子状酸素や過酸化水素を酸化剤とする選択酸化反応触媒系の開発。

4. 中間評価結果

4 - 1. 研究の進捗状況と今後の見込み (4 - 2. 研究成果の現状と今後の見込み)

【酸触媒グループ】

- ・ 酸化物クラスター触媒としてヘテロポリ酸に注目し、Sを中心元素とするヘテロポリ酸の合成とその酸性度評価、 SiO_2 へ担持した薄層あるいはナノ粒子ヘテロポリ酸の水中酸触媒としての有効性、疎水ナノ空間の構築や多孔性のニオブ酸化物の合成と触媒反応への適用など、グループ全体として水中酸触媒反応について基礎研究ベースで進捗は順調である。

今後、有望な合成プロセスの選択と企業と連携した研究体制の構築に期待したい。

- ・ 金属クラスター触媒による硝酸 亜硝酸イオンの処理は、実用化を強く意識した研究であり、二段法によって NH_3 生成を抑制した処理が可能なことを示したのは評価できる。
- ・ 今後、既存の処理法と比較して、本処理法の優位性を具体的に示すことが求められる。触媒の耐久性の実地下水による評価も必要と思われる。
- ・ 具体的には、次のような研究に進展が見られた。
 - [1] 固体酸触媒の基本ユニットの分子設計：Dawson 型の $\text{H}_4\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ の合成
 - [2] 薄層ヘテロポリ酸による低環境負荷化学合成： SiO_2 担体上にヘテロポリ酸を薄層担持
 - [3] ヘテロポリ酸塩ナノ微粒子ハイブリッド水中固体酸： $\text{CS}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ナノ微粒子を、3-アミノプロピルトリエトキシシランで修飾した SiO_2 表面に固定化した
 - [4] 硝酸汚染地下水の無害化技術：Pd-Cu ナノクラスター触媒による 2 段法プロセス
 - [5] 硝酸汚染地下水の無害化技術：Cu-Pd 触媒による 1 段法プロセス Cu-Pd/活性炭の表面に撥水化を施すことで、低水素分圧での高活性かつ水素を非常に有効に利用できる。

【酸化触媒グループ】

- ・ ポリオキシメタノールを出発物質としてナノ構造を制御したナノ酸化触媒系を構築する手法を開発したこと、これらの触媒が過酸化水素による種々のオレフィンのエポキシ化反応を効率的に進行させることを示したことは高く評価できる。
- ・ 分子状酸素によるアルコール等の酸化反応に有効な触媒を見いだしたことは、真の意味での環境調和型化学プロセスにつながるものであり、今後もさらに力を入れてほしい。
- ・ 具体的には、以下の研究で進展が見られた。

ポリオキシメタレート触媒：過酸化水素を酸化剤とするアルケンエポキシ化反応触媒について、活性点を構成する金属核種及びその配列、クラスター分子の全体構造に応じて特異な反応性が発現することを明らかにした。

ポリオキシメタレートの静電的自己組織化能を利用した、ナノサイズの細孔を有する新規多孔性ポリオキシメタレート結晶固体の構築。

環境調和型の有機合成反応(分子状酸素によるアルコール、アミン、アルキルアレーン、ナフトール類の選択酸化等)に対して高活性なアルミナ担持水酸化ルテニウム触媒の開発。

4 - 3 . 今後の研究に向けて

【酸触媒グループ】

- ・ 固体酸全般に広く視点が広がっていて学術的にも応用研究としても高いレベルにある。学術的なことをやりながら応用もやるという基本スタンスはあるが、企業と連携するにはもう一歩ふみこんで使える材料にして欲しい。
- ・ パラジウム - 銅クラスター触媒の調製と硝酸汚染地下水の無害化技術は大変興味深い成果である。実践的な成果を明確にされることを期待したい。欧州では関連する研究が活発に行

われているようだが、本研究が科学的に独創的である点を比較検討して明示する必要があるのではないかと。

- ・ 今後の展開が多いに期待されるものの一つは、疎水性ナノ空間／表面とヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩とのコンポジット化である。水中で高性能を発揮する固体酸触媒の実現に期待したい。

【酸化触媒グループ】

- ・ ヘテロポリ酸の自在合成とこれを用いる過酸化水素酸化反応の開拓により、研究が進展し、学術的にもしっかりした成果が得られており、この分野に対する貢献度は高い。
- ・ シリカ表面にイオン溶液を付した触媒系の特性の把握、不斉合成への展開、難易度の高い基質の酸化など、今後の発展が期待できる。
- ・ 今後、この触媒系がもっとも得意とするエポキシ化反応を選択し、企業と連携して実用化開発を進めてほしい。
- ・ 液相均一系における過酸化水素を酸化剤とするアルケンエポキシ化に対し、高活性・高選択性のバナジウム及びタングステン触媒を見出した。今後、不斉エポキシ化触媒にチャレンジしてもらいたい。
- ・ 過酸化水素を使うからグリーンであるというだけでなく、過酸化水素の製造も含めて、エポキシ化反応のグリーン度を評価することも必要であろう。

4 - 4 . 戦略目標に向けての展望

【酸触媒グループ】

本研究グループは、ナノ構造を制御した高機能触媒を開発し、これにより廃棄物を出さない「先進的グリーン化学合成プロセス」の創成と「硝酸汚染地下水の完全無害化技術」の構築を目標として研究を行っている。前者は「環境保全」であり、後者は「環境修復」である。これらの研究テーマは、戦略目標に直接寄与できる。特に、化学工業における硫酸法プロセスの環境に与える影響は大きく、固体酸触媒プロセスへの変換が望まれている。また近年、硝酸イオンによる地下水汚染は、日本だけでなくヨーロッパ、アメリカなど世界的に顕在化しており、固体触媒を使った浄化法の実用化が望まれている。

【酸化触媒グループ】

- ・ 本研究グループは、ポリオキソメタレートが無機分子触媒と捉え、分子状酸素や過酸化水素といった、“環境に優しい”酸化剤を用いたグリーン酸化プロセスの開発を目指している。戦略目標に沿った研究である。
- ・ 今後は、固体触媒とか選択性が良いという一般的定性的な説明ではなく、どれか良い反応例を挙げて、具体的に環境改善にどれだけ寄与するか定量的なアセスメントを行う必要がある。

4 - 5 . 総合的評価

【酸触媒グループ】

- ・ 酸化物クラスター触媒としてヘテロポリ酸に注目し、水中酸触媒反応等について基礎研究ベースで十分な成果を出しつつある。
- ・ パラジウム - 銅クラスター触媒の調製と硝酸汚染地下水の無害化技術は興味深い成果である。実践的な成果を明確にされることを期待したい。

【酸化触媒グループ】

- ・ ポリオキシメタレートを出発物質としてナノ構造を制御したナノ酸化触媒系を構築する手法を開発したこと、これらの触媒が過酸化水素による種々のオレフィンのエポキシ化反応を効率的に進行させることを示したことは評価できる。
- ・ 開発した反応が環境改善にどれだけ寄与するか定量的なアセスメントを行う必要がある。