

## 研究課題別事後評価結果

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高機能触媒の開拓

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

奥原 敏夫 (北海道大学、大学院地球環境科学研究科、教授)

主たる共同研究者

水野 哲孝 (東京大学 工学研究科 教授)

3. 研究内容及び成果

### 3-1. 奥原グループ:液酸代替固体酸の開拓と硝酸汚染地下水の浄化

(余分な廃棄物を出さない先進的グリーン化学プロセスの創成)

#### (1) ヘテロポリ酸の基本単位の2次元集積制御

ヘテロポリ酸を SiO<sub>2</sub> に薄層担持した触媒が、 $\alpha$ -テトラロン合成、ジペンタエリスリトール合成、フリーデルクラフツアルキル化の優れた触媒であることを見出した。これらの合成には通常、硫酸、塩化アルミニウムなどの液酸が多く用いられており、薄層ヘテロポリ酸触媒は、これらを代替できる可能性がある。さらに Pd を担持した二元機能触媒は、アルカン骨格異性化によるクリーンガソリン合成に高活性かつ高選択性を示す優れた触媒であることを見いだした。また、独自に開発したベンゾニトリル昇温脱離法を用いて最外表面酸点の酸性質解析を行い、ヘテロポリ酸の薄層状態(2次元集積構造)が触媒の高性能化に重要なことを明らかにした。

#### (2) 基本単位の3次元集積制御

ヘテロポリ酸 3次元集積構造体 Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ナノ微粒子を、SiO<sub>2</sub> 表面に固定化したナノハイブリッド材料を合成した。この材料は、Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> と同等の高い水中酸触媒活性を示すと共に、水に完全不溶かつ高沈降性の優れた水中固体酸であった。

このハイブリッド触媒は、 $\alpha$ -ピネン水和に高い活性とアルコール選択性を示し、硫酸代替の可能性が示された。さらに、反応系に 1,4-ジオキサンを加えて反応溶液/触媒の二相系で反応を行うと、アルコール類として一水和物のみが高選択的に得られるユニークな溶媒効果があることを見出した。

#### (3) 硝酸汚染地下水の無害化技術の確立

(イ) Pd-Cu ナノクラスタ触媒による 2 段階プロセス: Pd-Cu ナノクラスタ触媒(1 段階目)と Pd/ $\beta$ -zeolite 触媒(2 段階目)を触媒とした 2 段階プロセスを開発し、硝酸汚染地下水をほぼ基準を満たすレベルにまで浄化できることを実証した。

(ロ) Cu-Pd 触媒による 1 段階プロセス

Pd-Cu クラスタ/AC による硝酸還元を中性条件で行うと、N<sub>2</sub> が 98% の選択率で生成し、NH<sub>3</sub> は 2% にまで抑制できた。また通常の場合でも担持方法や Cu/Pd を厳密に制御すると、ほぼ同等の極めて高い N<sub>2</sub> 選択性を示す触媒を得ることができた。この時、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0.1 ppm 以下)、NH<sub>3</sub> (0.5 ppm) の副生量を基準以下に抑制しながら、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を 18 ppm まで除去することができた。

### 3-2. 水野グループ:ポリオキシメタレート触媒活性点の分子設計

Keggin 型二欠損ポリオキソタングステート([ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>8-</sup>)のプロトン化により欠損部位に 2 つの W-(OH)<sub>2</sub> ユニットをもつ新規なポリオキソタングステート [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> (化合物 1) を合成した。1 は過酸化水素を酸化剤とする種々のアルケン類のエポキシ化反応、スルフィド類の酸素化反応に対して優れた触媒活性を示し、目的生成物への選択性・過酸化水素有効利用率はいずれの反応においても  $\geq 99\%$  であった。従来、過酸化水素を用いたエポキシ化反応系では、過酸化水素の非生産的な分解が抑制できなかったため、過剰量の過酸化水素を用いる必要があった。一方、本サブグループで開発した 1 触媒では過酸化水素の非生産的な分解を完全に抑制でき、さらにアルケンと当量の過酸化水素を用いても反応は効率よく進行する。また、原子効率はプロピレンのエポキシ化反応において 70% に達し、従来のクロロヒドリン法 (~30%)、過酸化水素法 (~30%) と比較しても極めて高い。

1 とメタバナジン酸ナトリウムの酸性水溶液中での反応により、稜共有バナジウム 2 置換の構造を有する [ $\gamma$ -1,2-SiV<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> (化合物 2) を合成した。tert-ブタノール/アセトニトリル混合溶媒

中、1-オクテン/過酸化水素比を1:1の条件下でエポキシ化を行ったところ、**2**では選択率 $\geq 99\%$ 、収率93%で相当するエポキシドを得ることができた。一方、バナジウム置換数、結合様式の異なるバナジウム置換ポリオキソタングステートは同条件下でほとんど活性を示さなかった。**2**も**1**と同様に、プロピレンやブテンなどの工業的に非常に重要なアルケンを含む種々の基質のエポキシ化を効率よく触媒する。これは、2個のバナジウムに架橋されたヒドロキソ基と過酸化水素とが効率的に反応し、活性なヒドロペルオキシ種が高効率で生成するためであることを種々の分光学的手法、速度論的解析により明らかにした。また、**2**は、ジエン類のエポキシ化反応において、これまでに全く報告されてない特異的な位置選択性を示した。例えば、*trans*-1,4-ヘキサジエンやリモネンでは、いずれの場合も立体障害のより低い末端の二重結合が選択的にエポキシ化された(選択率 $>90\%$ )。

**今後の展望**:本研究を通じて、薄層ヘテロポリ酸触媒の積層状態と表面酸点の定量評価が可能になった。この知見を生かし、ヘテロポリ酸と担体の組み合わせの多様化と積層状態の精密制御により、薄層ヘテロポリ酸触媒の酸性を自在にコントロールできる可能性がある。これにより、将来的には目的反応に適した触媒の提供が可能なる(テーラーメイド触媒)。また、薄層ヘテロポリ酸触媒で培った技術は、酸触媒だけでなく酸化触媒にも応用展開可能である。Cu-Pd合金触媒による水中での硝酸イオン水素化反応の選択性制御は、水溶媒中での選択還元反応(オレフィン、アルデヒドの水素化など)へ展開できる可能性がある。プロピレン、ブチレンなどのエポキシ化に高い活性と選択性をもつバナジウム2置換型ポリオキソタングステートなどの触媒には、企業が興味を示しているので実用化を目指した共同研究を進めて欲しい。

#### 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

グループ名	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	0	86	107	22	40	32	0	0

##### 新聞報道など

① トピックス	「貴金属-有機-メソ多孔体複合ナノ触媒を開発 広島大学」		
報道日	2005年9月16日	掲載新聞名	化学工業日報
② トピックス	「ナノポーラスシリカと酸化チタン複合体 広島大が開発」		
報道日	2006年5月23日	掲載新聞名	化学工業日報
③ トピックス	「広島大が新ナノ複合体 高性能な分子選択光触媒に」		
報道日	2006年9月26日	掲載新聞名	日刊工業新聞
④ トピックス	ニーズに応える多彩な研究成果 エチレンからの選択的プロピレン合成原料エタノールでもOK		
報道日	2006年11月6日	掲載新聞名	化学工業日報
⑤ トピックス	石化原料 エタノールから製造 特殊触媒を使う新技術		
報道日	2006年11月7日	掲載新聞名	日経産業新聞
⑥ トピックス	バイオマス由来のエタノールからプロピレンを合成		
報道日	2006年11月30日	掲載新聞名	化学工業日報
⑦ トピックス	過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化触媒開発		
報道日	2003年5月9日	掲載新聞名	日経産業新聞

論文発表は、質・量ともに十分であり、代表論文に見られるごとく評価の高いジャーナルに発表されている。新聞発表も積極的におこなった。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

液体強酸(硫酸など)に代替する固体ヘテロポリ酸触媒、地下水の硝酸イオンの触媒除去など、環境負荷低減に顕著な寄与が可能な技術が出て実用レベルの検討を始めている。また、ポリオキソメタレート(ヘテロポリアニオン)を精緻に分子設計し、オレフィンのエポキシ化反応では過酸化水素の100%近い利用効率で合成が可能になった。この知見はグリーン触媒に重要な指針を宛得るとともに、触媒化学における科学的インパクトの大きい成果である。具体的には、強酸性ヘテロポリ酸の合成(一次構造)、薄層担持による二次元構造制御と定量解析、シリカとの複合化による三次元構造制御といった、酸化物クラスターの原子レベルからナノレベルまでの階層制御による高機能触媒の開拓とそれによるいくつかのグリーン化学合成の実証がある。また、ナノ構造を制御したヘテロポリ酸系ナノ酸化触媒系を開発し、過酸化水素や分子状酸素による種々の高難度酸化反応を効率的に進行させることを示した。このように、ナノ構造を精密に制御することによりこれまでになくすぐれた機能が創出できることを示し、今後の選択酸化触媒の設計に重要な指針を提供している。一部の選択酸化は、大手化学メーカーと共同研究が進んでいる。これらの学問的・技術的成果により、数多くの賞を受けている。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

① 受賞者	奥原敏夫	授与機関	グリーンサステイナブルケミストリーネットワーク	受賞日	2007年3月7日
賞の名称	グリーン サステイナブルケミストリー賞(経済産業大臣賞)				
② 受賞者	犬丸啓	授与機関	触媒学会	受賞日	2003年3月26日
賞の名称	触媒学会奨励賞				
③ 受賞者	水野 哲孝	授与機関	昭和シェル石油環境研究助成財団	受賞日	2005年9月2日
賞の名称	第1回昭和シェル環境研究成果賞				
④ 受賞者	水野 哲孝	授与機関	財団法人 日産科学振興財団	受賞日	2006年3月27日
賞の名称	第13回日産科学賞				
⑤ 受賞者	大倉 一郎	授与機関	社団法人 石油学会	受賞日	2007年5月17日
賞の名称	平成18年度石油学会賞				

#### 昇格・昇任など

- ・ 引地 史郎 東京大学 助教授 →神奈川大学 教授
- ・ 松橋 博美 北海道教育大学 助教授 → 教授