

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18686064

研究課題名（和文） 金属酸化物をベースとした固体酸触媒・酸化反応触媒の開発

研究課題名（英文） Development of Solid Acid and Oxidation Catalysts Based on Metal Hydroxides

研究代表者

山口 和也（YAMAGUCHI KAZUYA）

東京大学・工学系研究科

研究者番号 50334313

研究成果の概要：従来より様々な反応プロセスの不均一系触媒として、担持金属触媒や金属酸化物触媒が用いられてきたが、金属水酸化物に関しては未開拓に近い状態であった。本研究では、溶液中での溶存状態を pH、濃度、温度、溶媒の種類などをコントロールして厳密に制御し、アルミナのような無機酸化物担体上に単核(もしくはそれに近い高分散)のルテニウム水酸化物種を創製することに成功した。このようにして調製した触媒が、光学活性アルコールのラセミ化反応、カルボニル化合物・アリル型アルコールの水素化反応などの水素移行反応に対しても非常に有効であることを見出した。種々の物理化学的検討および触媒の構造解析を行ったところ、単核の金属水酸化物種が上記の反応に対する活性点となること、その高活性の要因は「同一金属上に存在する水酸基由来の Brønsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協働効果」によることを明らかにした。さらに、本研究の触媒設計指針がルテニウム以外の種々の遷移金属種(ロジウム、銅など)にも適用可能で一般性が高いことも示し、これらの水酸基由来の Brønsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協働効果を利用した新しい官能基変換反応(例えば、アミンの酸素化によるアミド合成、アルコールとアンモニアからの直接ニトリル合成)の開発にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2007 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	22,000,000	6,600,000	28,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：金属水酸化物・不均一系触媒・分子状酸素・酸化反応・酸塩基反応

## 1. 研究開始当初の背景

医薬・農薬・有機機能物質などのファインケミカルズ合成では目的生成物に対して副生廃棄物の量が圧倒的に多い。例えば、種々

の有機基質の含酸素有機化合物への変換と脱水素反応に代表される酸化的官能基変換は、実験室レベルの反応から医薬品やファインケミカルズの合成、さらに石油化学工業に

おけるバルクケミカルズの製造にいたるまで広く行われているが、含酸素有機化合物の合成にはいまだに量論量以上のクロム、マンガ、鉛等を含む重金属塩、次亜塩素塩、硝酸などの試薬が用いられているのが現状であり、毒性重金属塩の処理等の問題も抱えている。また、酸触媒反応では、塩酸、硫酸などの鉱酸が広く用いられ、酸反応後に塩基で中和するというように、本来相反する化学反応を繰り返すという無駄な過程が多い。物質・材料の合成を担う化学にはとりわけ量的拡大から質的向上への転換が迫られている。その実現に向けては、安全性と経済性の高い環境調和型の触媒的技術の開発が社会的に切望されている。酸化反応では過酸化水素、分子状酸素を酸化剤とする反応系、酸反応では塩酸、硫酸などの鉱酸に替わる固体酸触媒の開発が望まれる。

## 2. 研究の目的

本申請研究では、(1) 過酸化水素、分子状酸素などの環境に優しい(副生成物は水のみ)酸化剤、固体触媒を用いた高効率な不均一触媒酸化反応系の開発、および(2) 塩酸、硫酸などの鉱酸や金属塩などの均一系 Lewis 酸に替わる固体酸触媒の開発を目的として行う。具体的に、以下のような種々のファインケミカルズ合成を指向した官能基変換反応をターゲットとした金属酸化物をベースとした固体触媒設計を行う。(1) 酸化反応: アルカンの酸素化(水酸化)、アルケンのエポキシ化、アルコール、アミンの酸化的脱水素反応、芳香族炭化水素の酸素化・脱水素、ジオールの酸化開裂および、超高難度酸化反応である分子状酸素を用いたメタンからメタノール、ベンゼンからフェノールへの水酸化反応の達成も視野に入れる。(2) 酸触媒反応: アミド、アルドキシムの脱水反応、エステル化、エステル交換反応、アルドール反応、ニトリルの水和、カルボニル-エン反応、Diels-Alder 反応など。

## 3. 研究の方法

本申請研究では、(1) 過酸化水素、分子状酸素などの環境に優しい酸化剤、固体触媒を用いた高効率な不均一触媒酸化反応系の開発、および(2) 塩酸、硫酸などの鉱酸や金属塩などの均一系 Lewis 酸に替わる固体酸触媒の開発を目的として行う。具体的に、以下のような種々のファインケミカルズ合成を指向した官能基変換反応をターゲットとした酸化物をベースとした固体触媒設計を行う。(1) 酸化反応: アルカンの酸素化(水酸化)、アルケンのエポキシ化、アルコール、アミンの酸化的脱水素反応、芳香族炭化水素の酸素化・脱水素、ジオールの酸化開裂および、超高難度酸化反応である分子状酸素を用いた

メタンからメタノール、ベンゼンからフェノールへの水酸化反応の達成も視野に入れる。(2) 酸触媒反応: アミド、アルドキシムの脱水反応、エステル化、エステル交換反応、アルドール反応、ニトリルの水和、カルボニル-エン反応、Diels-Alder 反応など。触媒設計は以下のように行う。(i) 有機補助配位子を含まない、もしくは容易に脱離する配位子のみを有する金属種を脱水縮合・イオン交換などにより各種酸化物もしくは水酸化物担体へ担持する、および(ii) ゴル-ゲル法、共沈法により酸化物、複合酸化物を調製する。

## 4. 研究成果

従来より様々な反応プロセスの不均一系触媒として、担持金属触媒や金属酸化物触媒が用いられてきたが、金属水酸化物に関しては未開拓に近い状態であった。本研究では、溶液中での溶存状態を pH、濃度、温度、溶媒の種類などをコントロールして厳密に制御し、アルミナのような無機酸化物担体上に単核(もしくはそれに近い高分散)のルテニウム水酸化物種を創製することに成功した。このようにして調製した触媒が、光学活性アルコールのラセミ化反応、カルボニル化合物・アリル型アルコールの水素化反応などの水素移行反應對しても非常に有効であることを見出した。種々の物理化学的検討および触媒の構造解析を行ったところ、単核の金属水酸化物種が上記の反応に対する活性点となること、その高活性の要因は「同一金属上に存在する水酸基由来の Brønsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協働効果」によることを明らかにした。さらに、本研究の触媒設計指針がルテニウム以外の種々の遷移金属種(ロジウム、銅など)にも適用可能で一般性が高いことも示し、これらの水酸基由来の Brønsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協働効果を利用した新しい官能基変換反応(例えば、アミンの酸素化によるアミド合成、アルコールとアンモニアからの直接ニトリル合成)の開発にも成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[ 雑誌論文 ] (計 25 件)

- [1] Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Catalytic Oxidative Synthesis of Nitriles Directly from Primary Alcohols and Ammonia” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, in press. (査読有り)
- [2] Tatsuyori Katayama, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “A Supported Copper Hydroxide as an Efficient, Ligand-free, and Heterogeneous Precatalyst for 1,3-Dipolar

Cycloadditions of Organic Azides to Terminal Alkynes” *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 59-62. ( 査読有り )

[3] Jung Won Kim, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Heterogeneously catalyzed selective *N*-alkylation of aromatic and heteroaromatic amines with alcohols by a supported ruthenium hydroxide” *J. Catal.*, **2009**, *263*, 205-208. ( 査読有り )

[4] Yoshiyuki Ogasawara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “A Tin-Tungsten Mixed Oxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for C–C Bond-Forming Reactions” *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 4343-4349. ( 査読有り )

[5] Syuhei Yamaguchi, Kazuhiro Uehara, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “A  $\gamma$ -Keggin-type Dimeric Silicotungstate Sandwiching an Adamantanoid Tetra-nuclear Ruthenium-Oxygen Cluster Core” *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 328-329. ( 査読有り )

[6] Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi “Selective aerobic oxidations by supported ruthenium hydroxide catalysts” *Catal. Today*, **2008**, *132*, 18-26. ( 査読有り )

[7] Keigo Kamata, Syuhei Yamaguchi, Miyuki Kotani, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Efficient Oxidative Alkyne Homocoupling Catalyzed by a Monomeric Dicopper-Substituted Silicotungstate” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2407-2410. ( 査読有り )

[8] Jung Won Kim, Takeshi Koike, Miyuki Kotani, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Synthetic Scope of Ru(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Catalyzed Hydrogen-Transfer Reactions: An Application to Reduction of Allylic Alcohols via a Sequential Process of Isomerization/Meerwein-Ponndorf-Verley-Type Reduction” *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 4104-4109. ( 査読有り )

[9] Yuji Kikukawa, Syuhei Yamaguchi, Kazutaka Tsuchida, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Synthesis and Catalysis of Di- and Tetranuclear Metal Sandwich-type Silicotungstates [( $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> and [( $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>)<sub>2</sub>M<sub>4</sub>( $\mu$ -O)( $\mu$ -OH)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> (M = Zr or Hf)” *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5472-5478. ( 査読有り )

[10] Kazuya Yamaguchi, Keigo Kamata, Syuhei Yamaguchi, Miyuki Kotani, Noritaka Mizuno “Synthesis and structural characterization of a monomeric di-copper-substituted silicotungstate [ $\gamma$ -H<sub>2</sub>SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -1,1-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> and the catalysis of oxidative homocoupling of alkynes” *J. Catal.*, **2008**, *258*, 121-130. ( 査読有り )

[11] Hiroshi Fujiwara, Yoshiyuki Ogasawara,

Miyuki Kotani, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “A Supported Rhodium Hydroxide Catalyst: Preparation, Characterization, and Scope of the Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes” *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 1715-1721. ( 査読有り )

[12] Jung Won Kim, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Heterogeneously Catalyzed Efficient Oxygenation of Primary Amines to Amides by a Supported Ruthenium Hydroxide Catalyst” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9249-9251. ( 査読有り )

[13] Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Silicotungstate” *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15304-15310. ( 査読有り )

[14] Kazuya Yamaguchi, Miyuki Kotani, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno “An Efficient One-pot Three-component Reaction to Produce 1,4-Disubstituted-1,2,3-triazoles Catalyzed by a Dicopper-substituted Silicotungstate” *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 1258-1259. ( 査読有り )

[15] Yuji Kikukawa, Syuhei Yamaguchi, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Synthesis of a Dialuminum-Substituted Silicotungstate and Highly Diastereoselective Cyclization of (+)-Citronellal” *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15872-15878. ( 査読有り )

[16] Kazuya Yamaguchi, Takeshi Koike, Jung Won Kim, Yoshiyuki Ogasawara, Noritaka Mizuno “Highly Dispersed Ruthenium Hydroxide Supported on Titanium Oxide Effective for Liquid-Phase Hydrogen-Transfer Reactions” *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 11480-1148. ( 査読有り )

[17] Keigo Kamata, Miyuki Kotani, Kazuya Yamaguchi, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno “Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>” *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 639-648. ( 査読有り )

[18] Kazuya Yamaguchi, Hiroshi Fujiwara, Yoshiyuki Ogasawara, Miyuki Kotani, Noritaka Mizuno “A Tungsten-Tin Mixed Hydroxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Aldoximes to Nitriles” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3922-3925. ( 査読有り )

[19] Hiroshi Fujiwara, Yoshiyuki Ogasawara, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “A One-Pot Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes in Water in the Presence of a Supported Rhodium Catalyst” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5202-5205. ( 査読有り )

[20] Syuhei Yamaguchi, Yuji Kikukawa,

- Kazutaka Tsuchida, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Synthesis and Structural Characterization of a  $\gamma$ -Keggin-Type Dimeric Silicotungstate with a Bis( $\mu$ -Hydroxo) Dizirconium Core  $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ ” *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8502-8504. (査読有り)
- [21] Jun Kasai, Yoshinao Nakagawa, Sayaka Uchida, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “[ $\gamma$ -1,2- $\text{H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ ] Immobilized on Surface modified  $\text{SiO}_2$  as a Heterogeneous Catalyst for Liquid-phase Oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ” *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4176-4184. (査読有り)
- [22] Noritaka Mizuno, Yoshinao Nakagawa, Kazuya Yamaguchi “Bis( $\mu$ -hydroxo) Bridged Di-vanadium-catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ” *J. Mol. Catal. A*, **2006**, *251*, 286-290. (査読有り)
- [23] Miyuki Kotani, Takeshi Koike, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno “Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidation and reduction” *Green Chem.*, **2006**, *8*, 735-741. (査読有り)
- [24] Kazuya Yamaguchi, Toru Imago, Yoshiyuki Ogasawara, Jun Kasai, Miyuki Kotani, Noritaka Mizuno “An Immobilized Organocatalyst for Cyanosilylation and Epoxidation” *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 1516-1520. (査読有り)
- [25] Noritaka Mizuno, Shiro Hikichi, Kazuya Yamaguchi, Sayaka Uchida, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Keigo Kamata “Molecular design of selective oxidation catalyst with polyoxometalate” *Catal. Today*, **2006**, *117*, 32-36. (Full Paper) (査読有り)

〔学会発表〕(計7件)

- [1] Kazuya Yamaguchi “Supported Metal Hydroxides as Effective Heterogeneous Catalysts for Green Functional Transformation”, Asian International Symposium in The 89<sup>th</sup> Annual Meeting of Chemical Society of Japan, Funabashi, 29 March 2009.
- [2] 山口和也 “金属水酸化物を基盤とした高機能固体触媒の開発”, 日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月27日.
- [3] Kazuya Yamaguchi “Supported Metal Hydroxides as Highly Active Heterogeneous Catalysts for Green Functional Group Transformations”, 2nd RSC/CSJ Joint Meeting on Green Chemistry and Sustainability, Belfast, UK, 4 September 2008.
- [4] 山口和也 “金属水酸化物の特長を生かした高機能不均一系触媒の開発”, 触媒学会神奈川地区講演会, 神奈川, 2007年10月13日.
- [5] 山口和也 “金属水酸化物を基盤とした固

体触媒による環境調和型酸化反応系の開発”, 第100回触媒討論会「協奏機能触媒」セッション, 北海道, 2007年9月19日.

[6] 山口和也 “金属水酸化物触媒を用いた有機合成”, 触媒学会若手会「夏の研修会」, 箱根, 2007年8月1日.

[7] 山口和也 “触媒による環境に優しいものづくり”, 特定領域「極微構造反応」一般公開シンポジウム, 大阪, 2007年5月27日.

〔図書〕(計4件)

- [1] Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi, Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa “Activation of Hydrogen Peroxide by Polyoxometalates” *Mechanism in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Epoxidation*, S. Ted Oyama, eds., Elsevier, the Netherlands, p.155-176, **2008**.
- [2] 水野哲孝, 山口和也 “固定化水酸化ルテニウム触媒を用いた酸素酸化反応・水合反応” 固定化触媒のルネッサンス, 小林修, 小山田秀和 監修, シーエムシー出版, p.85-98, **2007**.
- [3] 水野哲孝, 山口和也 “グリーンプロセス” 第5版 実験化学講座, 25巻, 触媒化学・電気化学, 丸善株式会社, p.148-159, **2006**.
- [4] Noritaka Mizuno, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi “Liquid Phase Oxidation Catalyzed by Polyoxometalates” *Surface and Nanomolecular Catalysis*, Ryan M. Richards, eds., Taylor and Francis Group, LLC., New York, p.463-492, **2006**.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 和也 (YAMAGUCHI KAZUYA)

研究者番号: 50334313

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし