

令和元年6月12日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06859

研究課題名(和文) 特異な構造を有する積層ファイバー酸化物触媒による環境調和型ケトン合成

研究課題名(英文) Environmentally benign ketone synthesis by layered fiber oxide catalyst with unique structure

研究代表者

奥村 和 (Okumura, Kazu)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：30294341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Nb含有量の異なるNb-W酸化物触媒を調製したところ、組成によって構造が大きく変化した。調製した触媒のフリーデル-クラフツ反応活性はNb/(W+Nb)=0.014～0.12で最も高くなった。様々な種類の酸化物担体上に担持した酸化タングステンWO₃触媒で反応を行ったところ、TiO₂を担体として使用したときに最も高い活性が得られ、このWO₃/TiO₂触媒は再利用も可能であった。触媒のターンオーバー数(TOF)と担体のカチオンの電気陰性度との間に相関がみられたことから、TiO₂のような弱塩基性担体上ではWO₃の強い酸性質が保持されたために、WO₃/TiO₂が最も高い活性を示したものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、環境負荷の小さなプロセスの実現が求められている。本研究で見出したNb含有Nb-W酸化物結晶およびTiO₂を担体とするWO₃酸触媒はオクタン酸とアニソールによるフリーデル-クラフツアシル化反応に高い活性、および優れた再利用性をしめす。この反応での副生成物は水のみであるので環境負荷の小さな反応に活性を示す触媒を開発できた。触媒調製の方法は水熱合成法および含浸法という一般的なものであり、簡便である。

研究成果の概要(英文)：When Nb-W oxide catalysts with different Nb content were prepared, the structure was largely changed depending on the composition. The Friedel-Crafts reaction activity of the prepared catalyst was highest at the composition of Nb / (W + Nb) = 0.014-0.12. When Friedel-Crafts acylation of anisole with octanoic acid is carried out with a tungsten oxide WO₃ catalyst supported on various types of oxide supports, the highest activity is obtained when TiO₂ is used as a support, this WO₃ / TiO₂ catalyst was also reusable. A correlation was found between the turnover number of the catalyst (TOF) and the electronegativity of the cation of the support.

研究分野：触媒化学

キーワード：フリーデル-クラフツ反応 酸化タングステン 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

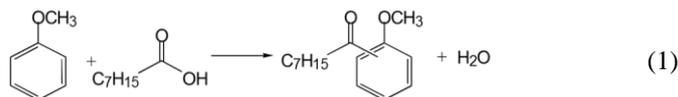
(1) 現在多くのプロセスにおいて、硫酸などの均一系の酸触媒が用いられているが、環境に対する配慮から固体酸触媒への転換が望まれている。芳香族ケトンやアルデヒドは、医薬品、農薬、香料などの中間原料として幅広い需要がある。従来、これらの芳香族ケトン・アルデヒドは液体の強酸などを使用して合成が行われているが、反応装置に特殊な加工が必要であり、反応後に廃酸を分離・回収する必要があるという問題点がある。一方、固体触媒によって酸触媒反応を実施できれば、これらの問題点のほとんどを解決できる。タングステンを主成分とする酸化物触媒は、フリーデル-クラフツ反応などのさまざまな酸触媒反応に高活性を示すことが報告されており、化成品や医薬品などの合成に使用される新しい酸触媒として期待されている。我々はニオブとタングステン塩混合物を前駆体として水熱合成を行ったところ、ヘキサゴナル構造を有し数マイクロメートルの細い酸化物ファイバー結晶が生成することを見出した①。この酸化物ファイバーは従来高活性を示すことが報告されているベータ型ゼオライトよりもフリーデル-クラフツ反応に高い活性を示すことが分かっている。さらにシュウ酸中で処理して得られる積層ファイバー酸化物は、約 $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ というタングステン含有酸化物としては高い表面積を有する。一方において従来、酸化タングステンを薄層状に担体に担持した酸化物が酸触媒として利用されてきたが、酸点や高活性発現の理由については十分には解明されていない。

(2) 本研究の対象とした酸化タングステンを含有する酸化物は、過去数十年にわたって光触媒、ガスセンサー、酸触媒として使用されてきた。これらの WO_3 系触媒は、いくつかの種類に分類することができる。例えば WO_3 結晶や WO_3 に異元素がドープされたものである。我々は以前に、共沈法および水熱法によって調製された、Nbドープ WO_3 触媒が Friedel-Crafts (フリーデル-クラフツ) 反応において活性であることを報告した②。一方、高表面積酸化物上に担持された薄層またはクラスター状の WO_3 が、光触媒、アルケン異性化用触媒、アルコールの脱水触媒などに有用であるとの報告がある。 WO_3 担持触媒は塩基性酸化物担体上に金属酸化物を薄層状に担持することによって酸特性が現れることが広く受け入れられている。しかしながら、担持 WO_3 での触媒活性が発現する理由はまだ完全には理解されていない。Wachsらは表面に担持された WO_x クラスターがメタノールの部分酸化活性を示すことを報告している③。Iglesiaらは、ヘテロポリアニオン形成と同様に ZrO_2 上の WO_x でプロトンが発現することを報告している④。一方、 WO_3 薄層ドメイン間の境界にブレンステッド酸点が発現することも提案されている⑤。以前の研究では主に特定の担体に担持した WO_x 種のキャラクタリゼーションや触媒作用に焦点が当てられていたが、本研究ではさまざまな担体に WO_3 を担持し、酸性質と触媒活性の相関を調べた。異なる種類の担体に担持した WO_3 の触媒性能と酸性特性を系統的に調べることにより、酸触媒活性発現に対する新たな知見が得られるものと期待される。

(3) フリーデル-クラフツアシル化反応は、酸無水物や酸塩化物をアシル化剤として広く実施されている。しかしこれらの試薬を使用すると、反応に伴いカルボン酸または塩化水素が副生するため、環境および経済的観点から望ましくない。一方、カルボン酸をアシル化剤として使用することができれば、副生成物が水のみであるので、環境負荷の小さなプロセスが実現できる。そこで、本研究では調製した触媒によってオクタン酸をアシル化剤としたアニソールのフリーデル-クラフツアシル化を実施し、酸性質と触媒活性との相関を調べた。

2. 研究の目的

(1) これまでの検討により微量のNbを含有した WO_3 触媒がカルボン酸をアシル化剤としたフリーデル-クラフツアシル化反応に高い活性を示すことが分かっているが、Nb含有量が触媒活性や構造に及ぼす影響は十分には検討されていなかった。本研究では、Nb含有量の異なるNb-W触媒を水熱合成法により調製し、オクタン酸とアニソールによるフリーデル-クラフツアシル化反応(1)を行ない、Nb含有量と触媒活性および構造との相関を調べることを目的とした。



(2) さまざまな種類の金属酸化物を WO_3 の担体として使用し、そこで発現する酸性質や触媒活性を比較することで、 WO_3 における強い酸点が発現する理由が明らかになることが期待される。本研究では WO_3 を担体に担持した触媒によってフリーデル-クラフツ反応を行い、担体の酸・塩基性質と WO_3 の触媒活性との相関を検討した。

3. 研究の方法

(1) Nb-W酸化物は下記の手順で調製した。(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O 2.04 g(0.65 mmol)とイオン交換水 60 mL をビーカーに投入し、ホットスターラー上(80 °C, 300 rpm)で溶解した。一方、NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)] 0-7.09 g(0-23 mmol)とイオン交換水 10 mL を別のビーカー中で溶解した。これらの水溶液をテフロン製容器に入れ、オートクレーブ中で静置させながら加熱し、170 °C, 48-336 h, 水熱合成をおこなった。得られた固形物を濾別し、70 °C, 空气中で乾燥させた。その後、窒素気流中、450 °Cで熱処理してNb-W触媒を得た。

(2) さまざまな担体に担持した WO_3 触媒の調製には、 CeO_2 (JRC-CEO-2), TiO_2 (JRC-TIO-16), ZrO_2 (RC-酸化ジルコニウム, 第一稀元素化学工業), Al_2O_3 (JRC-ALO-7)を担体として用いた. 担持 WO_3 触媒は, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を各担体に含浸し, 空气中, 500°C で熱処理して調製した. その際, W の表面密度が 4.5 nm^{-2} になるように, タングステンの担持量を調整した. TiO_2 を担体とした場合にのみ, さまざまな担持量で WO_3 を担持した.

(3)三口フラスコに, アニソール(46.3 mmol), オクタン酸(1 mmol), トリデカン (1 mmol, 内部標準物質), 触媒を 0.1 g 加えてフリーデル-クラフツ反応をおこなった. アルゴン(30 mL/min)をバブリングしながら攪拌し, 140°C で2または6時間反応を行なった. 反応終了後の溶液をFID-GC(Shimadzu GC-2025)で分析した. その際, トリデカンを内部標準物質として主生成物である4-メトキシオクタノフェノンを定量した.

(4) 蛍光エックス線測定は蛍光 X 線分析装置(SEA1000A)を使用して行った. Flow SorbII2300 (島津製作所)を使用し, 一点法によって BET 比表面積を測定した. FT-IR 測定はフーリエ変換型赤外分光装置(Spectrum One)を使用しておこなった. FE-SEM は日本電子(株)製 JSM-6701F を使用して触媒の観察をおこなった.

4. 研究成果

(1) 図1に調製時の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比と XRFで測定した水熱合成後の触媒の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比の関係を示す. 調製時の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比が増加すると $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物中の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比は増加した. また, 調製時の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比よりも, $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物に取りこまれた $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比が低いことが分かった. 熱処理を行っていない $\text{Nb}-\text{W}$ 触媒の BET 比表面積を図2に示す. $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比が増加すると, 比表面積が増大することが分かった. 熱処理前の $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物の SEM 画像を図3に示す. 調製した $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物の構造は $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比によって異なることが分かった. すなわち, $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物は $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})=0-0.006$ でロッド状, $0.007-0.21$ 付近でファイバー状, 0.23 以上でバルク構造を示した. 図4に窒素気流中で熱処理した $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物によるフリーデル-クラフツアシル化反応での $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比と収率の関係を示す. $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比が増加するにつれて収率は上昇し, 触媒の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})=0.014-0.12$ で収率が最も高くなったが, さらに $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ が増大すると収率は低下した. これらは Nb の含有量によって $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物の酸性質が変化するためであると考えられる.

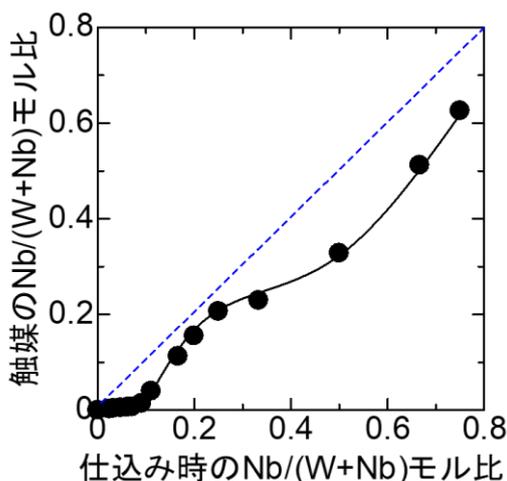


図 1. 合成 (仕込み) 時の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比と触媒中の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比の関係.

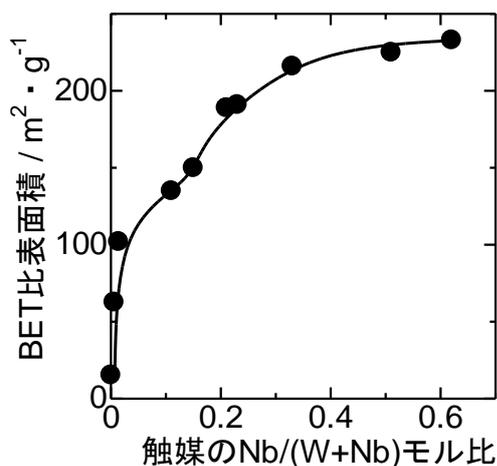


図 2. 触媒の $\text{Nb}/(\text{W}+\text{Nb})$ 比と BET 比表面積の関係.

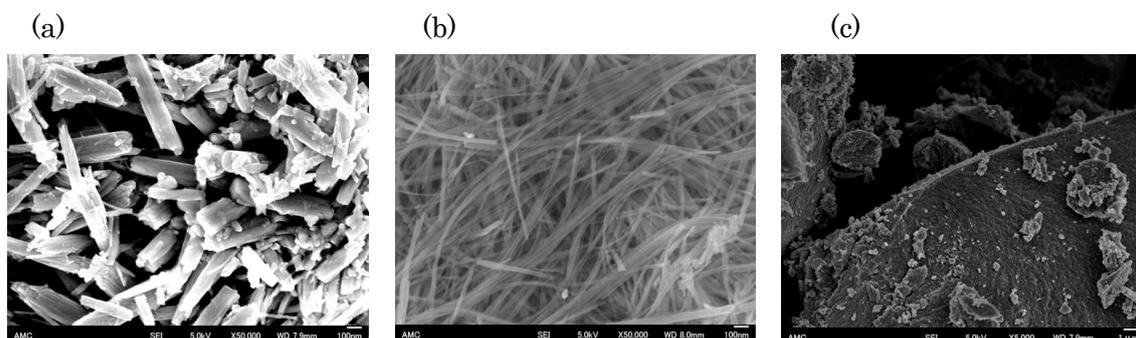


図 3. $\text{Nb}-\text{W}$ 酸化物の SEM 画像. $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{W})=(\text{a}) 0.0057, (\text{b}) 0.014, (\text{c}) 0.23$.

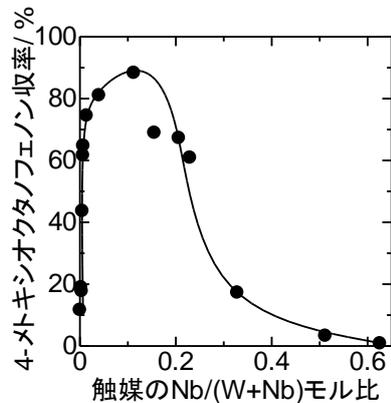


図 4. 触媒の Nb/(W+Nb)比と 4-メトキシオクタノフェノン収率の関係. 反応時間: 2 h.

(2) WO_3/TiO_2 を触媒としてフリーデル-クラフツ反応をおこなったところ、4-メトキシオクタノフェノンが約 97% の選択率で得られた。 TiO_2 を担体とし、W 担持量を変化させた触媒で反応を行ったところ、2 h において W 担持量が約 22 wt% で最も高い収率が得られ (図 5)、 WO_3 単原子層よりもやや多い W 担持量で最大活性が得られることがわかった。 WO_3/TiO_2 の酸性質を評価するために、ピリジンを吸着させて IR を測定したところ、 1540 cm^{-1} 付近にピークが現れたことから、 WO_3/TiO_2 にはブレンステッド酸点が存在することが分かった。一方、ルイス酸点に吸着したピリジンはほとんど観測されなかった。図 6 に各担体のカチオンの電気陰性度と収率の関係を示す。担体のカチオンの電気陰性度が低いほど収率が低下する傾向が見られた。これは電気陰性度が低い担体では塩基性が強いいため、担体との塩基点との相互作用により WO_3 上のブレンステッド酸点の酸強度が弱められたためであると考えられる。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ により種々の触媒の酸性質を測定したところ、酸強度の順は $\text{WO}_3/\text{TiO}_2 > \text{WO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{WO}_3/\text{CeO}_2$ であり、これは活性の序列と一致していた。すなわち CeO_2 のような強い塩基点をもつ担体では、 WO_3 の酸性質が弱められるのに対し、 TiO_2 のような弱い塩基点を持つ担体では酸-塩基相互作用が弱く、 WO_3 の表面で発現している強いブレンステッド酸性質が保持されたために、 WO_3/TiO_2 が高い活性を示したものと推察される。 WO_3 をさまざまな担体に担持し、アニソールとオクタノ酸によるフリーデル-クラフツ アシル化反応をおこなった。担体のカチオンの電気陰性度が高いほど収率が増大し、チタニアを担体とした場合に特に高い収率が得られた。これは、チタニアの塩基強度が比較的弱いいため、 WO_3 表面の酸点との相互作用が弱く、 WO_3 の強い酸点が保持されたためであると推察した。

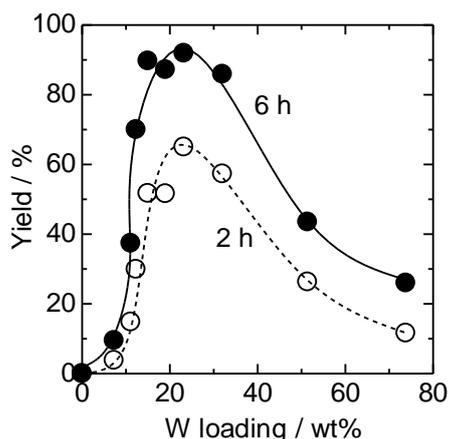


図 5. WO_3/TiO_2 触媒における W 担持量と 4-メトキシオクタノフェノン収率の関係.

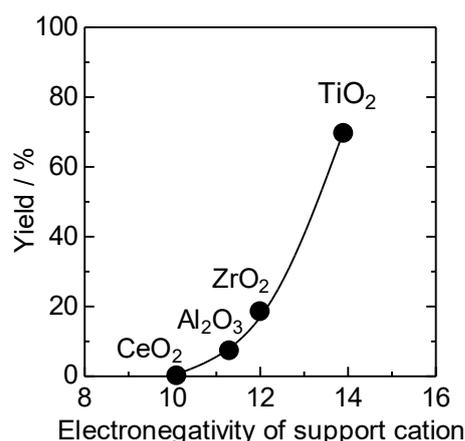


図 6. 担体の金属カチオンの電気陰性度と WO_3 を各担体に担持した触媒による 4-メトキシオクタノフェノン収率の関係. 反応時間: 6 h.

< 引用文献 >

- ① K. Okumura, T. Tomiyama, S. Shirakawa, S. Ishida, T. Sanada, M. Arao, M. Niwa, Hydrothermal synthesis and catalysis of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_x$ nanofiber crystal, *J. Mater. Chem.*, 21, 2011, 229-235.
- ② K. Okumura, S. Ishida, R. Takahata, N. Katada, Structure and catalysis of layered Nb-W oxide constructed by the self-assembly of nanofibers, *Catalysis Today*, 204, 2013, 197- 203.
- ③ T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, Molecular/electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts, *J. Catal.*, 246 , 2007, 370-381.
- ④ D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, 630-640.
- ⑤ T. Kitano, T. Hayashi, T. Uesaka, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Effect of High-Temperature Calcination on the Generation of Brønsted Acid Sites on $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, *ChemCatChem*, 6, 2014, 2011-2020.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① **Kazu Okumura**, Hajime Yamashita, *Molecular Catalysis*, Acylation of anisole with carboxylic acids catalyzed by tungsten oxide supported on titanium dioxide, *Mol. Catal.*, 475 (2019) 110410. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110410>

[学会発表] (計 1 件)

- ① 山下孟・飯田正暉・奥村和, WO_3/TiO_2 触媒によるカルボン酸をアシル化剤とした Friedel-Crafts 反応第 123 回触媒討論会, 2019 年.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1019/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：飯田 肇

ローマ字氏名：(IIDA hajime)

所属研究機関名：工学院大学

部局名：先進工学部

職名：講師

研究者番号：60327723

研究分担者氏名：石井 晃

ローマ字氏名：(ISHII akira)

所属研究機関名：鳥取大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号：70183001