

平成21年 5月27日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360388

研究課題名 (和文) シルセスキオキサンを活用した環境対応型触媒の創製

研究課題名 (英文) Development of silsesquioxane-based novel catalysts for environmentally benign organic transformations

研究代表者 和田 健司 (WADA KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：10243049

研究成果の概要：

金属含有シルセスキオキサンの特長を生かして、制御された細孔・ビルドアップ構造を有する新しいタイプの環境対応型触媒開発を検討し、アルコールの空気酸化反応に有効なシルセスキオキサン保護パラジウムナノクラスター触媒、アルケンのヒドロホルミル化反応に有効なルテニウム種内包多孔質触媒、アルケンのエポキシ化反応に高活性を示すシリカ固定化チタン含有シルセスキオキサン触媒およびチタン含有シルセスキオキサングル触媒を新たに開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2007年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	9,100,000	2,730,000	11,830,000

研究分野：触媒機能化学

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：シルセスキオキサン・環境対応型触媒・ルテニウム・チタン・パラジウム・ナノクラスター・固定化触媒・ゲル触媒

1. 研究開始当初の背景

有害物質を使わず作らず、安全かつ経済的な合成プロセスを可能にする環境対応型不均一系触媒の創製のためには、触媒活性点の原子レベルでの自在制御に加えて、ナノレベルおよびマクロレベルでの反応場の立体構造、電子構造、細孔構造、親溶媒性等が完全に掌握・制御可能であるような、新しいタイプの触媒材料の創製が欠かせない。

一方、金属含有籠状シルセスキオキサンは、代表的な固体触媒であるゼオライト等を切り出したような構造を有する興味深い化合

物である。そこで我々は、金属含有籠状シルセスキオキサンを前駆体とすることで活性点構造が制御された不均一系触媒が調製できないかとの着想に至り、これまでに種々の新規金属含有シルセスキオキサンを合成するとともに、種々の形態の不均一系触媒を開発しているが (Kenji Wada and Take-aki Mitsudo, *Catal. Surveys Asia*, 9, 2005, 229-241 他), さらに、シルセスキオキサンならではの特長を生かした新しい環境対応型触媒の創成が求められている。

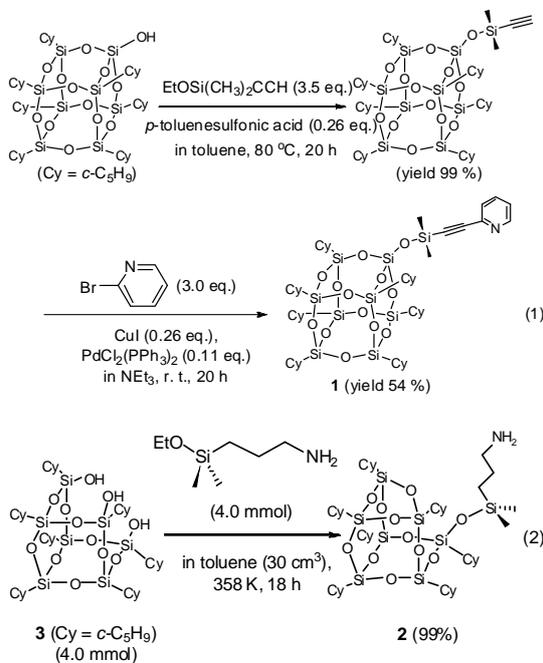
2. 研究の目的

こうした背景から、本研究では制御された細孔・ビルドアップ構造を有する新しいタイプの環境対応型シルセスキオキサン触媒の開発を検討した。具体的には、新規金属含有籠状シルセスキオキサンの特長をフルに活かしたナノクラスター触媒や、回収再利用が容易で環境負荷の少ない有機合成プロセスを可能にするゲル触媒・固定化触媒・酸化触媒といった、不均一系触媒の開発に取り組み、以下に示した結果を得た。

3. 研究の方法

シルセスキオキサン配位子 **1** ($(c-C_5H_9)_7Si_8O_{12}-OSiMe_2-CC-C_5H_4N$) は、シラノール基を有するシルセスキオキサンから、エチニルシリル基を有する分子に導き、さらにプロモピリジン類との菌頭カップリング反応により合成した (式 1)。

また、**2** は式 2 に示した方法で合成した。



4. 研究成果

(1) シルセスキオキサン保護パラジウムナノクラスター触媒の開発

シルセスキオキサン部位を有する新規配位子を合成し、パラジウム種と組み合わせることでアルコール類の空気酸化反応に有効な触媒を調製した。

酢酸パラジウムおよび新規配位子 **1** (モル比 1 : 1, Pd 0.10 mol%) を触媒として使い、ベンジルアルコールの空気酸化反応を 80 °C で 20 時間行ったところ、収率 97% で選択的にベンズアルデヒドが得られた (式 3, 表 1)。

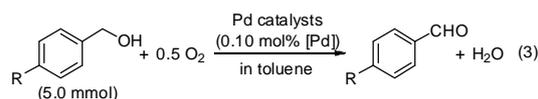


Table 1. Catalytic activity of the silsesquioxane-Pd catalysts

Run	Catalysts ^a	R	Conditions	Yield (%) ^b
1	Pd(OAc) ₂ + 1	H	80 °C, 2 h, in air	6
2		H	80 °C, 20 h, in air	97
3	Pd(OAc) ₂ + pyridine	H	80 °C, 2 h, in air	19
4		H	80 °C, 20 h, in air	86
5	Pd(OAc) ₂ + 1	Me	80 °C, 20 h, in O ₂	20
6		Me	100 °C, 20 h, in O ₂	27
7	Pd(OAc) ₂ + pyridine	Me	80 °C, 20 h, in O ₂	13

^aMolar ratio Pd : ligand = 1^bDetermined by GLC.

配位子としてピリジンを用いた場合には反応開始後直ちに黒色の沈殿が生成したが、シルセスキオキサン配位子を用いた場合には沈殿の生成は認められず、直径 2 nm 程度の Pd 種ナノクラスターを含む黒褐色透明溶液を形成したことが特徴的である (図 1)。すなわち、シルセスキオキサンの高い有機溶媒に対する親和性を活かし、沈殿の生成を抑制することで優れた触媒活性が保持されたものと考えられる。

本研究の成果を *Catalysis Letters* 誌に報告した。

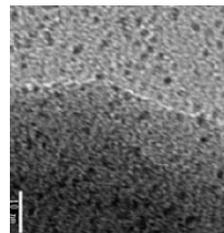


Figure 1. TEM photograph of the contents of the reaction mixture after 10 min of the reaction.

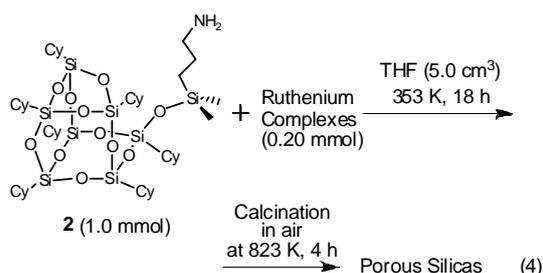
(2) シルセスキオキサン配位子を活用した遷移金属種内包多孔質触媒の開発

最近我々は、シルセスキオキサン配位子を含有する Pd 錯体と種々の酸化担体を組み合わせることで焼成することによって、Pd ナノ粒子を内包する多孔質酸化物を調製し、これらが水中でのベンジルアルコールの空気酸化反応に対して高い触媒活性を示すことを見出した (Kenji Wada et al., 117, *Catal. Today* 2006, 242-247). 本手法は、微細化・高分散化された遷移金属種ナノ粒子を含むシリカ系多孔質酸化物の一般的調製法として興味深い。

そこで本研究では、シルセスキオキサン配位子を活用した種々の遷移金属種を内包するシリカの種ナノ粒子を内包する一連の多孔質酸化物を調製し、特に Ru 種を含む触媒に焦点を絞ってアルケンのヒドロホルミル化反応に対する触媒活性の検討を行った。

シルセスキオキサンアミン配位子を用いて、Ru 種ナノ粒子を含有する多孔質酸化物

の調製を試みた。例えば, Ru(cod)(cot) (cod = 1,5-cyclooctadiene, cot = 1,3,5-cyclooctatriene), シルセスキオキサンアミン配位子 **2** (式2参照), およびフマル酸ジメチル(dmfm)から合成した錯体を乾燥空気気流中, 823 K で4時間焼成することにより, 直径が2.0から2.5 nmに制御された RuO₂ のナノ粒子を含有する多孔質シリカが得られた (式4)。窒素吸脱着測定の結果, 径が約 0.6 nm に均一に制御されたマイクロ細孔を有することが示された (BET 表面積 287 m²g⁻¹)。本手法は多様な金属種を含有する触媒開発に有効であり, Pt 種, Ni 種等のナノ粒子を内包するマイクロポラスシリカを調製した。



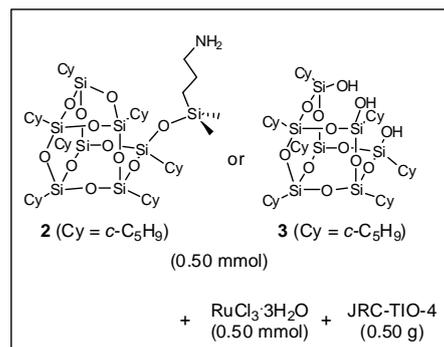
ところで, ミクロ細孔のみを有する多孔質酸化物を触媒として用いた場合, 反応基質および生成物の細孔内拡散の制限によって反応の進行が妨げられる場合がある。そこでシルセスキオキサン配位子と, Ru 種前駆体, および担体との複合化によるメソ細孔とマイクロ細孔を併せ持つ触媒の調製を検討した (スキーム1)。RuCl₃·3H₂O およびシルセスキオキサンアミン配位子 **2** (Ru/2 = 1/1), 担体として酸化チタン (JRC-TiO₄, BET 表面積 55 m²g⁻¹) を用い, THF 溶液中で加熱攪拌 (341 K, 16 h) し, 減圧乾燥後に空気気流下 823 K で12時間焼成して多孔質酸化物を得た。以下, 本手法によって調製した酸化物を Ru-2-TiO₂-823 のように表記する。Ru-2-TiO₂-823 は, 担体の酸化チタンを大きく上回る比表面積を有し (BET 表面積 256 m²g⁻¹), 直径が約 0.6 nm のマイクロ細孔とインクボトル型メソ細孔を併せ持つ, 特異的な細孔構造を有することが, 窒素吸着測定により判明した。一方, 配位子 **2** に替えてアミノ基の無いシルセスキオキサン **3** を用いて同様に調製した酸化物は BET 表面積は 175 m²g⁻¹ に留まり, 細孔構造に及ぼすアミノ基の大きな影響が示された。

シルセスキオキサン配位子を活用して調製した Ru 触媒について, 1-オクテンのヒドロホルミル化反応に対する活性の検討を行った (式5, 表2)。検討した触媒の中では, シリカ担持触媒および酸化チタン担持触媒が優れた活性および直鎖選択性を示した。例えば, Ru-2-TiO₂-823 触媒 (Ru 触媒量 1.5 mol%) 存在下, 130 °C, 20 h の反応で対応するアルデヒドが 31 % の総収率で得られた。

配位子 **2** を用いずに調製した触媒はほとんど活性を示さず, アミノ基を有さないシルセスキオキサン **3** を用いて調製した触媒は低活性にとどまり, アミノシルセスキオキサンの活用の有効性が示された。なお, これらの触媒は若干の活性低下を伴うものの再利用可能であり, ICP 発光分析の結果, Ru 種の反応溶液への溶出は認められず, 本触媒は不均一系触媒として機能していることが示された。

本研究の成果を *Applied Catalysis A: General* 誌に報告した。

Scheme 1.



i) in THF (reflux), 16 h

ii) drying in vacuo

iii) calcination in an air stream at 823 K (W/F 12 g h mol⁻¹, 12 h)

Bimodal Porous Oxides

(Ru-2-TiO₂-823 or Ru-3-TiO₂-823)

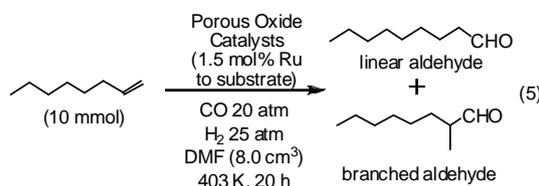


Table 2. Catalytic activity of supported catalysts prepared from Ru complexes, **1**, and various supports towards the hydroformylation of 1-octene

Run	Catalyst (BET S. A. (m ² g ⁻¹))	Yield of aldehyde (%) ^a	Linear selectivity (%) ^b
1	Ru-TiO ₂ -823 (37)	trace	n.d. ^c
2	Ru-3-TiO ₂ -823 (175)	23	66
3	Ru-2-TiO ₂ -823 (256)	31	71
4	Ru-SiO ₂ -823 (86)	5	>99
5	Ru-3-SiO ₂ -823 (140)	19	95
6	Ru-2-SiO ₂ -823 (288)	31	94
7	reuse from run 6	26	95

^a Determined by GLC. ^b Linear selectivity = linear aldehyde/(linear aldehyde + branched aldehyde) × 100. ^c Not determined.

(3) 固定化チタン含有シルセスキオキサン触媒の開発

チタン含有シルセスキオキサン **4c** を, 白金触媒を用いたヒドロシリル化反応によってシリカ系担体に化学的に固定化する手法に

より、有機過酸化物を酸化剤とするアルケン
のエポキシ化反応に高活性を示す触媒を開
発した(スキーム2, 表3)。固定化触媒は、
チタン含有シルセスキオキサンを均一系触
媒として用いた場合の約2倍のTOFを示し、
高い触媒活性を有することが判明した。また、
繰り返し再利用しても活性の低下はほとん
ど認められず、反応中に触媒をろ過によっ
て除去するとさらなる反応の進行が停止し
たことから、本触媒は不均一系触媒として機能
していることが示された。さらに、本固定化触
媒は、過酸化水素水を酸化剤とするエポキシ
化反応に対しても優れた活性を示した。

本研究の成果を *Chemical Engineering
Science* 誌に報告した。

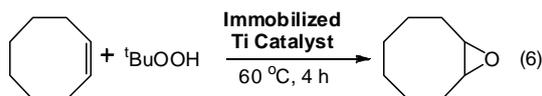
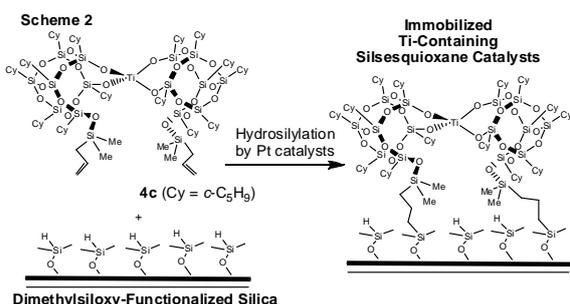


Table 3. Preparation of immobilized catalysts and their activity for epoxidation of cyclooctene by ^tBuOOH at 60 °C^a

Run	Immobilization method	Ti loading (mmol g ⁻¹)	Ti (mol%)	Yield of epoxide (%) ^b
1	support only	0	0	0
2	40 °C, 24 h	0.015	0.84	60
3	40 °C, 24 h, with sonication	0.010	0.55	66
4			1.1	91 ^c
5	45 °C, 24 h, with sonication	0.0065	0.36	36
6			0.72	66 ^c
7		0.017	0.94	56
8			1.4	67 ^{c,d,e}
9			1.4	66 ^{c,d,f}
10			1.9	90 ^c
11	4c (homogeneous)		1.1	50 ^c

^aCyclooctene (0.33 mmol) in toluene (1.5 cm³), ^tBuOOH (0.33 mmol) in decane (0.6 cm³), 4 h. ^bDetermined by GLC. ^c^tBuOOH (0.66 mmol). ^dCyclooctene (0.44 mmol). ^eYield using the fresh catalyst. ^fYield using the recycled catalyst.

(4) チタン含有シルセスキオキサゲル触媒の開発

籠状シルセスキオキサンの重合による多孔質ゲル触媒の開発を検討した。

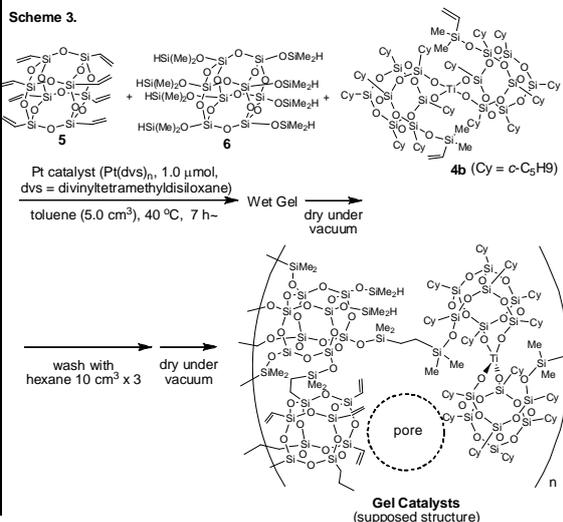
ビニル基を8つ有する籠状シルセスキオキサン **5**、ジメチルシリル基を8つ有する籠状シリケート **6**、およびビニル基を2つ有するチタン架橋型シルセスキオキサン **4b** のトルエン溶液に白金触媒を添加し、40 °Cでゲル化させた。得られた湿潤ゲルを真空下で乾燥し、ヘキサンで繰り返し洗浄して、乾燥ゲルを得

た(スキーム3)。得られたゲルについて、窒素吸脱着測定等によって物性を調べるとともに、過酸化水素水を酸化剤とするシクロオクテンのエポキシ化反応に対する触媒活性を検討した(式7, 表4)。

ゲル触媒について、原料中の **5/6** 比を調整することによって、窒素吸脱着による表面積測定ではほとんど比表面積を示さない非多孔質ゲルから、300 m²g⁻¹以上の比表面積を有する多孔質ゲルに至るまで系統的に得られた。また、多孔質ゲルはいずれも、直径1.5 nm以下のマイクロ細孔を中心とする幅広い分布の細孔を有していることが判明した。これらのゲルは過酸化水素水を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応に対して優れた触媒活性を示した。過剰量のシクロオクテン 16 mmol に対して酸化剤である過酸化水素水を2.0 mmol 加えて反応を検討したところ、特に非多孔質の触媒が高い活性を示した(Table 1)。この際、ゲル内部のシクロオクテンによる膨潤を経て反応が進行しているものと考えられる。

ゲル調製時の原料の添加順序の及ぼす影響を検討したところ、**6**および**4b**を1時間反応させた後に**5**を添加することによって、ゲルの比表面積、エポキシ化反応に対する触媒活性ともに著しく低下した。なお、**6**と**4b**を1時間反応させた後に得られた生成物をMALDI-TOF MASS測定によって観察した結果、主生成物として**6**と**4b**の1対1付加体の生成が示唆された。これらの結果から、各原料の添加順序によって触媒のナノ構造が大きく変化したものと考えられる。このように、いずれも**4b**と同様のチタン種周辺部位構造が保持されているにもかかわらず、触媒活性に大きな差異が認められたことが特徴的であり、触媒活性点の原子レベルの構造のみでなく、その近傍のナノ構造も触媒活性を決定する重要な要素であることが示された。

本研究の成果を *Topics in Catalysis* 誌に報告した。



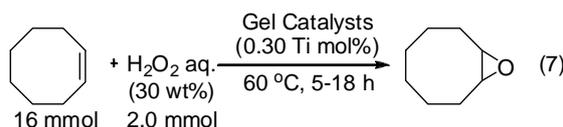


Table 4. Preparation, properties and catalytic activities of gels towards the epoxidation of cyclooctene with aqueous hydrogen peroxide at 60 °C for 5 h^a

Entry	Preparation condition of gels				BET S. A. (m ² g ⁻¹)	Yield of Epoxide (%) ^c
	5 (mmol)	5/6 ratio	Solvent	Time ^b		
1	0.25	1.0	Toluene	22 h	312	46
2	0.20	0.80	Toluene	19 h	239	62
3	0.15	0.60	Toluene	22 h	199	47
4	0.10	0.40	Toluene	7 h	16	57
5	0.088	0.35	Toluene	60 d ^d	17	74
6						54 ^e
7			Toluene	60 d ^{df}	40	76
8						83 ^e
9			THF	7 h	10	66
10						76 ^e
11			CHCl ₃	12 h	7	68

[a] Preparation condition of gels, **6** (0.25 mmol), **4b** (0.050 mmol), 40 °C, Pt catalyst (Gelest) 1.0 μmol. [b] Gelation time. [c] Determined by GLC based on the initial amount of hydrogen peroxide. Reaction conditions, cyclooctene (16 mmol), H₂O₂ aq. (2.0 mmol, titrated before use), at 60 °C for 5 h. [d] Gelation occurred after mixing 7 days at 40 °C and cooling the rest of time at 15 °C. [e] Reused. [f] Gelation temperature 80 °C. [g] Reaction time 18 h.

Table 5. Effect of the delayed addition of **5** during the gel preparation on the catalytic activity towards the epoxidation of cyclooctene with aqueous hydrogen peroxide

Preparation method of the gel catalysts ^a	BET S. A. (m ² g ⁻¹)	Yield of epoxide (%) ^b
Simultaneous mixing	208	58
Delayed addition of 5	67	7

[a] For detailed preparation condition of gels, see Supporting Information. [b] Determined by GLC. Reaction conditions, cyclooctene (16 mmol), H₂O₂ aq. (2.0 mmol) at 60 °C for 5 h.

(5) シルセスキオキサンを活用した環境対応型触媒に関する考察

上述のシルセスキオキサンを活用した新しい形態の環境対応型触媒開発について、我々による研究成果を主として分野横断的かつ系統的な考察を行い、本研究によるものも含めた成果を、2冊の書籍(分担執筆)にとりまとめて上梓した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

1. Kenji WADA, Ryuta TOMOYOSE, Teruyuki KONDO, Take-aki MITSUDO

Preparation of porous ruthenium catalysts utilizing a silsesquioxane ligand; catalytic activity towards hydroformylation of 1-octene *Applied Catalysis A General* (査読あり), **356**, **2009**, 72–79.

2. Kenji WADA, Kazuhiko HIRABAYASHI, Naoki WATANABE, Shingo YAMAMOTO, Teruyuki KONDO, Take-aki MITSUDO,

Masashi INOUE

Ti-Containing Silsesquioxane Gels with Tunable Porosity: Preparation and Catalytic Activity for the Epoxidation of Cyclooctene by Aqueous Hydrogen Peroxide

Topics in Catalysis (査読あり), **52**, **2009**, 693–698.

3. Kenji WADA, Naoki WATANABE, Teruyuki KONDO, Take-aki MITSUDO

Preparation of silica-immobilized titanium-containing silsesquioxane catalysts and activity for the epoxidation of alkenes

Chemical Engineering Science (査読あり), **63**, **2008**, 4917–4923.

4. Kenji WADA, Kosuke, YANO, Teruyuki KONDO, Take-aki MITSUDO

Preparation and the Catalytic Activity of Novel Pd Nanocluster Catalysts utilizing an Oligosilsesquioxane Ligand

Catalysis Letters (査読あり), **112**, **2006**, 63–67.

[学会発表] (計15件)

1. 佐久川周子, 和田健司, 井上正志

Ti含有シルセスキオキサンを活用した酸化触媒の調製とアルケンのエポキシ化活性
石油学会関西支部第17回研究発表会
日本エネルギー学会関西支部第53回研究発表会
合同研究発表会, 平成20年12月5日, 京都市.

2. 和田健司

金属含有籠状シルセスキオキサンを活かした触媒開発(依頼講演)
第27回無機高分子研究討論会, 平成20年11月7日, 東京都.

3. Kenji Wada, Kazuhiko Hirabayashi, Masashi Inoue

Ti-containing Silsesquioxane Gel Catalysts: Synthesis and Activity for Epoxidation of Alkenes by the Use of aq. H₂O₂

International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the celebration of 50th anniversary of the Catalysis Society of Japan, 平成20年7月9日, 京都市.

4. 佐久川周子, 平林和彦, 和田健司, 井上正志

シルセスキオキサンを活用した配位性官能基含有有機-無機複合ゲルの調製
日本化学会第88春季年会, 平成20年3月27日, 東京都.

5. 平林和彦, 和田健司, 井上正志
ナノサイズのシルセスキオキサン分子を活用したチタン含有有機無機複合触媒の調製
日本化学会第 88 春季年会, 平成 20 年 3 月 27 日, 東京都.

6. Kenji Wada, Kousuke Yano, Ryuta Tomoyose, Take-aki Mitsudo
Preparation and Catalytic Activity of Silsesquioxane-based Transition Metal Catalysts
C&FC2007 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007, 平成 19 年 12 月 20 日, シンガポール.

7. Kazuhiko Hirabayashi, Kenji Wada, Masashi Inoue
Ti-containing silsesquioxane gel catalysts: Synthesis and activity for epoxidation of alkenes by the use of aq. H₂O₂
C&FC2007 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007, 平成 19 年 12 月 18 日, シンガポール.

8. 平林和彦, 和田健司, 光藤武明
チタン含有シルセスキオキサンを用いた新しい触媒の開発
第 100 回触媒討論会, 平成 19 年 9 月 19 日, 札幌市.

9. 和田健司, 平林和彦, 山本伸吾, 光藤武明
チタン含有シルセスキオキサングル触媒の細孔構造制御
日本化学会第 87 春季年会, 平成 19 年 3 月 26 日, 吹田市.

10. 友寄隆太, 和田健司, 近藤輝幸, 光藤武明
シルセスキオキサン配位子を活用した Ru 種ナノ粒子内包多孔質酸化物の調製と触媒活性
石油学会関西支部第 15 回研究発表会 日本エネルギー学会関西支部第 5 1 回研究発表会合同研究発表会, 平成 18 年 12 月 8 日, 京都市.

11. 和田健司, 平林和彦, 山本伸吾, 近藤輝幸, 光藤武明
チタン含有シルセスキオキサングル触媒の構造制御とアルケンのエポキシ化活性
石油学会鹿児島大会, 平成 18 年 12 月 1 日, 鹿児島市.

12. Kenji Wada, Shingo Yamamoto, Naoki Watanabe, Take-aki Mitsudo
Preparation, Activity, and Dynamic Behavior of Ti-Containing Silsesquioxane Catalysts for the Epoxidation of Alkenes

5th International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis, 平成 18 年 11 月 24 日, 吹田市.

13. 和田健司, 友寄隆太, 近藤輝幸, 光藤武明
シルセスキオキサン配位子を活用した Ru 種ナノ粒子内包多孔質酸化物の調製と触媒活性
第 98 回触媒討論会, 平成 18 年 9 月 29 日, 富山市.

14. 和田健司, 山本伸吾, 渡辺直樹, 光藤武明
チタン含有シルセスキオキサングル触媒の調製とアルケンのエポキシ化活性
日本ゾルゲル学会第 4 回討論会, 平成 18 年 7 月 27 日, 岡山市.

15. Kenji Wada, Naoki Watanabe, Shingo Yamamoto, Teruyuki Kondo, Take-aki Mitsudo
Preparation of Novel Ti-Containing Silsesquioxane-Based Heterogeneous Catalysts for the Epoxidation of Alkenes
5th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 平成 18 年 7 月 26 日, 東京都.

〔図書〕(計 2 件)

1. 和田健司(分担執筆)
シルセスキオキサン材料の化学と応用展開
〔「金属含有シルセスキオキサンの触媒への応用」の章を分担執筆〕, シーエムシー出版, **2007**, 286-300.

2. 和田健司(分担執筆)
ケイ素化合物の選定と最適利用技術〔「籠状シルセスキオキサンの触媒への応用」の章を分担執筆〕, (株)技術情報協会, **2006**, 363-381.

6. 研究組織
(1) 研究代表者
和田 健司 (WADA KENJI)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 1 0 2 4 3 0 4 9

(2) 研究分担者
該当なし

(3) 連携研究者
該当なし