

機関番号：11301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750089

研究課題名 (和文) 理論的設計に基づく複核活性点触媒による高難度酸化反応系の開発

研究課題名 (英文) Development of selective oxidation catalysts with multi-core active center using a theoretical approach

研究代表者

中川 善直 (NAKAGAWA YOSHINAO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10436545

研究成果の概要 (和文)：二核バナジウム活性点のポリオキシメタレート触媒による過酸化水素酸化反応について検討し、中心元素がリンの触媒がアルケンエポキシ化およびアルカン水酸化にきわめて有効であることを見いだした。非水溶性元素担持触媒による多価アルコールの選択酸素酸化についても検討し、銀と貴金属を組み合わせた触媒がジヒドロキシアセトン高収率に有効であることを見いだした。

研究成果の概要 (英文)：Catalyses of polyoxometalate catalysts with di-vanadium core were investigated. The catalyst with phosphorous as a central atom showed high performance for both epoxidation of alkenes and hydroxylation of alkanes. Catalysts for selective oxidation of aqueous poly-ols were also investigated. The combination of silver and noble metal showed high performance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：触媒・化学プロセス

キーワード：合成化学、計算化学、ポリオキシメタレート、バナジウム、銀

## 1. 研究開始当初の背景

選択酸化反応は、安価な基質から有用な生成物を得る重要な反応である。しかし、生成物の逐次酸化が起こりやすい点、基質中に反応するサイトが複数存在する点から高選択的に目的生成物を得ることが困難である。また、過酸や高原子価金属塩など多くの酸化剤は反応後大量の副生成物を発生させ環境負荷が大きく、副生成物を発生しないもしくは水のみである分子状酸素や過酸化水素を

酸化剤に用いることが望まれている。これらの酸化剤を用いて選択酸化反応を行うには、酸化剤（および必要に応じて基質も）を適切に活性化させる触媒が必要である。また副反応を抑えるために触媒は厳密に制御された均一な活性点と活性点周囲の立体環境を有している必要がある。

量子化学計算ではあらゆる構造・構成元素の分子を取り扱うことが可能であり、触媒調製前に反応性の予測が可能である。特に、同一の配位構造で異なる金属種を有する分子

を計算して比較することは容易であり、とりわけポリオキシメタレートのように同一構造で種々の金属を導入した化合物群を比較するのに有効である。最近の計算機の進歩により、重元素を多数含む錯体やポリオキシメタレートであっても分子全体をモデルに含めた量子化学計算が現実的な速度で行えるようになってきている。

しかし、従来の触媒についての理論的アプローチは、要求される計算規模と理論精度から理論専門の研究者・研究ユニットで行われており、計算結果と実際の実験での結果を相互に速やかにフィードバックする体制は整っていなかった。研究代表者は、Lewis 酸性を示す  $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ 、 $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Zr}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OH})_6]^{8-}$ 、 $[\gamma\text{-H}_3\text{SiW}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{38}]^{3-}$  触媒によるシトロネラルの環化反応、 $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{Cu}_2\text{O}_{36}(\text{N}_3)_2]^{4-}$  触媒の銅 2 核活性点による有機アジドとアルキンの 1,3-双極子付加反応といった触媒反応系について量子化学計算を適用し反応機構や立体効果等を的確に計算できることを示している。また、バナジウムを含むポリオキシメタレートやその誘導体の合成、およびそのエポキシ化触媒作用の解明を実験してきている。このように、研究代表者は計算と実験の両方を深く習熟することで両方を生かした研究が可能となっていた。

## 2. 研究の目的

本研究は、量子化学計算による理論的予測を活用しつつ高難易度の酸化反応に有効な触媒を開発することを目的とする。

ターゲットとした反応は以下の通りである。

### (1) 過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応

本研究がスタートする前から研究代表者がバナジウム 2 核含有ポリオキシメタレート  $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$  触媒を用いて研究しており、高収率・高立体特異的・高位置選択的に末端アルケンのエポキシ化を行えることを明らかにしてきた。本研究では、本触媒で他の元素で交換可能なポリオキシメタレート中心元素の Si に着目し、これを他の元素に交換することによる効果を理論と実験両面で明らかにする。特に、 $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$  触媒でまだ不十分であった反応速度の向上に焦点をあてた。

### (2) 過酸化水素を酸化剤としたアルカンの水

## 酸化反応

アルカンは化学製品の元々の原料である石油中に最も豊富に含み、最も安価な有機資源である。アルカンの水酸化反応により一段で有用な含酸素化合物を得ることができれば非常に価値が高い。しかし、同じ酸素化反応であるアルケンのエポキシ化と異なり、アルカン水酸化反応は強固な C-H 結合を切断する必要がある点、基質中に多数の C-H 結合が存在していて位置選択性のコントロールが極めて困難であるという点から非常に難しい反応である。また有機錯体触媒では触媒の配位子に C-H 結合が含まれているため、触媒の破壊による短寿命が避けがたい。活性種の反応性が高いほど短寿命になりやすい。さらに、基質の反応性が低いため反応条件が厳しく、活性種の反応性が高いため、酸化剤の分解による酸化剤利用効率の低さも大きな問題である。さらに、最も望ましい反応は  $\text{R-H} + (\text{O}) \rightarrow \text{R-OH}$  でアルコールが生成する反応であるが、通常アルコールはアルカンよりも反応性が高いため、容易にケトンへと逐次酸化が進行してしまう。逐次酸化で酸化剤が消費されるとこれも酸化剤利用効率の低下につながる。これらの点から、アルカンから高収率でアルコールを得る触媒の開発は進んでいない。

以上を踏まえ、本研究では有機配位子を含まずアルケンエポキシ化に有効なバナジウム 2 核含有ポリオキシメタレートに着目し、過酸化水素から生成する活性種の反応性を可能な限り高めるように設計し、アルカン酸化に有効な触媒を開発することにした。また、アルケンエポキシ化で現れた高い立体効果による位置選択性が、アルカン水酸化で不可欠となる位置選択性にも利用できることも期待した。

### (3) 過酸化水素を酸化剤とした芳香族水酸化反応

芳香族水酸化反応は、反応性の特に高いフェノール類についてはチタノシリケート触媒で過酸化水素を酸化剤とした反応系が実用化されているが、電子供与性基を持たない基質に対しては、ベンゼンの場合で多段階での間接的な方法であるクメン法があるのみで、1 段水酸化反応が開発できれば有用である。バナジウム系ポリオキシメタレートが生成する強力な活性種を本反応に適用した。

### (4) 分子状酸素を酸化剤とした多価アルコールの位置選択的酸化反応

研究代表者が期間中に現所属機関に異動し、バイオマス由来化合物の変換反応を扱

やすい環境となったため対象に加えた反応である。バイオマスは将来有機資源としての重要性が大きく増すことが確実であり、必ず必要となる研究ということで取り組むことにした。

### 3. 研究の方法

#### (1)~(3)

理論的なアプローチとして、密度汎関数法 B3LYP を用いてバナジウム 2 置換ポリオキソメタレート  $[\gamma\text{-H}_2\text{XV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}$  と各基質 (1) ではエチレン、(2) ではイソブタン、(3) ではベンゼン) との反応の中間安定状態  $[\gamma\text{-XV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)]^{n-}$  および遷移状態を求めた。X の種類による障壁の差等を検討し、触媒の有効性を予測した。実験的には、X=Si, Ge, P (それぞれ  $n=4, 4, 3$ ) のポリオキソメタレートを合成、キャラクターゼーションし、反応に用いた。

#### (4)

多価アルコール酸化は溶媒が水にほぼ限定されるため、水中で構造が変化しやすい金属置換ポリオキソメタレート系触媒や、バナジウム・モリブデン等の水に溶出しやすい活性金属は不適である。そこで、水に溶解しにくい金属として白金族・マンガン・チタン・ジルコニウム・レニウム・銅・銀を触媒候補とした。現状では理論予測よりも実験的に調製した方が容易であるため、まずこれらの元素を単一または 2 種類含むシリカ担持 (シリカは担持された成分との相互作用が弱い) 触媒を系統的に調製しスクリーニングを行った。基質には単純な低分子ながら 2 種類の OH 基を含み、バイオディーゼルの副生物として現在供給過剰が問題となっているグリセリンを用いた。2 種類の OH 基のうち 2 級の方のみを酸化して得られるジヒドロキシアセトンを目的生成物とした。(1 級の方のみを酸化する触媒は金をベースとした触媒で報告例が多いが、2 級の方のみは例が少ない)

### 4. 研究成果

#### (1) エポキシ化反応

中心元素 X=Si, P, S, Ge, Se について計算し、図 1 のような遷移状態構造を得た。振動解析の結果より、中間体の  $[\gamma\text{-XV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)]^{n-}$  の中の活性ペルオキシ基の酸素 (下線部) の一つが基質へ移動することで反応が進行することが示された。どの X についてもほぼ同様の構造となった。

中間体の生成エネルギー  $\Delta E = E([\gamma\text{-XV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)]^{n-}) + 2E(\text{H}_2\text{O}) - E([\gamma\text{-H}_2\text{XV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}) - E(\text{H}_2\text{O}_2)$  は、X=Si, P, S, Ge, Se でそ

れぞれ 57.3, 55.1, 48.4, 52.0, 41.0 kJ mol<sup>-1</sup> となり、周期表で右の方、および下の方で小さくなる傾向となった。一方、中間体と遷移状態とのエネルギー差は X=Si, P, S, Ge, Se で 48.9, 43.3, 43.0, 52.2, 47.3 kJ mol<sup>-1</sup> となり、周期表で右側、および上側ほど小さくなった。これより、活性種の生成しやすさの点では周期表の右下、活性種の反応性の点では周期表の右上が有利である。一方、活性種が生成しやすい場合、最初の状態が不安定ということでもあるので、触媒の安定性の点で不利である。本研究も含めて合成に成功している  $\gamma$  型ポリオキソメタレートは X が周期表の比較的左上側の Si, Ge, P に限られている点もこのことと一致する。正味の活性化エネルギーは、Si>Ge>P>S>Se であった。

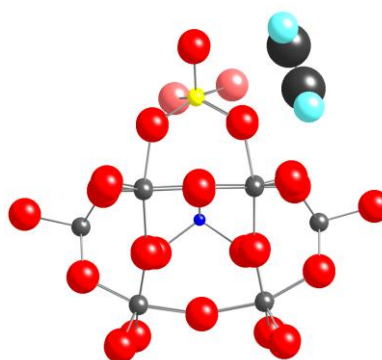


図 1. エチレンエポキシ化遷移状態構造 (赤：酸素、青：X、灰色：タングステン、黄色：バナジウム、淡赤：活性酸素、水色：水素、黒：炭素)

実験的に X=Si, Ge, P のポリオキソメタレートを合成し、1-オクテンのエポキシ化反応に適用した。反応速度は X=Si, Ge, P で TOF 14, 26, 120 h<sup>-1</sup> (333 K) と計算による活性化エネルギー順序と一致した。収率はいずれも 90% 以上と高かった。X=Ge, P で他の基質で反応したところ、X=Si で大きな特徴であったジエン類の位置選択性や trans/cis アルケンでの立体特異性といった特徴は保たれていた。計算より、X=S, Se ではさらなる活性向上の可能性はあるが、安定性を踏まえると X=P は最適に近いと言える。

#### (2) アルカン水酸化反応

エポキシ化反応と同一活性種を仮定し、X=Si, Ge, P について遷移状態を計算した。中間体と遷移状態とのエネルギー差は X=Si, Ge, P で 78.2, 79.8, 71.0 kJ mol<sup>-1</sup> と、周期表で下に進む Si→Ge で上昇、右に進む Si→P で減少するエポキシ化と同様の傾向となった。正味の活性化エネルギーは Si>Ge>P の順序となった。

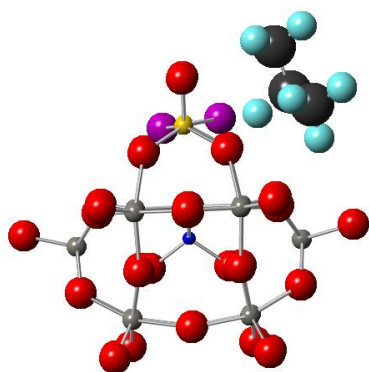


図 2. イソブタン水酸化遷移状態構造

基質にシクロヘキサンを用いて実際に反応を行った。アルケンに比べ反応性が低いため厳しめの条件にする必要はあるが（反応温度 293 K→333 K、基質濃度~1%→30%）、高選択的 (>97%) にシクロヘキサノールが得られた。反応速度、収率は  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{P}$  と計算で予測される順序と一致した。X=P の触媒を種々のアルカンに適用したところ、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンといったシクロアルカン類の水酸化に特に有効であり、かつ通常反応しにくい 2 級 C-H への選択性が際だって高い結果が得られた。

遷移状態からの疑似 IRC 計算により、活性ペルオキシ基の酸素の一つがアルカンの水素を求電子的にヒドリドとして引き抜いて OH 基となり、同時に生じたカルベニウムカチオンが触媒と離れる前にその OH 基が結合することで反応が進行することが示された。通常アルカンの水酸化反応はラジカル的に水素引き抜きが起こると考えられており、そのため位置選択性の制御や逐次酸化の制御が困難とされてきた。求電子的な活性種によるアルカン水酸化反応が進行することが明らかになったことで、エポキシ化等の求電子的活性種で進行する反応で得られている選択性制御の指針が活用可能になった。実験的に観測される 2 級 C-H への高い選択性も、ジエンエポキシ化での位置選択性に現れる基質と触媒との立体反発による相互作用と同様に説明ができる。今後のアルカン水酸化の発展に大きく結びつくことを期待している。

### (3) 芳香族水酸化反応

(1), (2) で最適であった X=P について、遷移状態の計算を行った。中間体と遷移状態のエネルギー差は  $77.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  と反応性の低いアルカンに比べてもさらに大きな値となり、本触媒の有効性は疑問となる結果であった。遷移状態構造から、ベンゼンの二重結合に酸素が付加しベンゼンのエポキシドを一旦与える経路が示唆された。ただし、この計算は非常に SCF の収束が悪く、実際はラジ

カル的性質が関与した反応である可能性も考えられる。

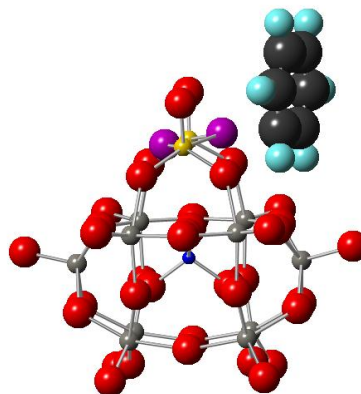


図 3. ベンゼン水酸化遷移状態構造

実際に反応を行ったところ、やはりアルカンに比べてもはるかに反応性が低く、X=P で 10% 程度の過酸化水素有効利用率しか得られなかった。芳香族水酸化反応も一般にラジカル的な水素引き抜きが関与する反応と思われるが、アルカン水酸化と異なり求電子的反応による芳香族水酸化反応は困難である可能性が高い。

### (4) 多価アルコール酸素酸化

水溶媒、1 気圧酸素、353 K 程度の条件で反応を行い、銀がジヒドロキシアセトンへの選択性に優れていることを見いだした。反応活性は白金族が優れており、両者を組み合わせることでジヒドロキシアセトン選択率を保ちつつ収率を向上させることができた。現状の二元担持触媒では表面構造が均一でないため様々サイトが混在していると考えられる。理論計算と実験を組み合わせることで最適な触媒の設計を進めていきたいと考えている。また、グリセリン以外へのバイオマス由来多価アルコール、たとえばエリトリトールや 1,2,6-ヘキサントリオールのような基質への展開が今後期待される。

### 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 1 件)

1. Keigo Kamata, Kazuhiro Yonehara, Yoshinao Nakagawa, Kazuhiro Uehara, Noritaka Mizuno, "Efficient stereo- and regioselective hydroxylation of alkanes catalysed by a bulky polyoxometalate", Nature Chemistry, 査読有, 2 巻, 2010 年, 478-483

〔学会発表〕(計1件)

1. 鎌田慶吾、米原和宏、中川善直、上原和洋、水野哲孝、「新規バナジウム二置換ホスホタングステートによるアルカンの位置選択的ヒドロキシル化反応」、第106回触媒討論会、2010年9月15日、甲府

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 善直 (NAKAGAWA YOSHINAO)  
東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10436545

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：