

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22750061

研究課題名（和文） 5-7族金属クラスターの白金族金属代替触媒としての利用

研究課題名（英文） Application of metal cluster compounds of Group 5-7 metals to substitutes for the platinum group metal catalysts

研究代表者

上口 賢 (KAMIGUCHI SATOSHI)

独立行政法人理化学研究所・物質評価チーム・専任研究員

研究者番号：10321746

研究成果の概要（和文）：

白金族金属は様々な分野の触媒として使われているが、高価なうえ希少金属のため代替触媒の開発が急務である。我々は安価な5-7族金属で構成されハロゲンや硫黄が配位したクラスター化合物が水素気流下加熱活性化処理により種々の官能基の水素化やシクロヘキセンの脱水素、ハロゲン化ベンゼンの水素化分解のような白金族金属が行う種々の反応の触媒となることを見いだした。また上記活性化により配位子の一部が脱離し生じた配位不飽和サイトが触媒活性点として働くと推察された。

研究成果の概要（英文）：

Platinum group metals are widely used as catalysts for bulk and fine chemical synthesis. Since they are highly expensive and their production is limited, alternative catalysts are urgently needed. We have found that halide and sulfide clusters of Group 5-7 metals, thermally activated in a hydrogen stream, catalyze hydrogenation of various unsaturated organic compounds, dehydrogenation of cyclohexene, and hydrogenolysis of halogenated benzenes. These reactions have been catalyzed by the platinum group metals such as palladium, platinum, rhodium, and ruthenium. The thermal activation partially eliminates the halide or sulfur ligands, leading to the development of coordinatively unsaturated metal atoms, which would be active sites for the catalytic reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属クラスター化合物、無機材料、白金族金属代替、不均一系触媒反応、水素化反応、脱水素反応、水素化分解反応、開環反応

1. 研究開始当初の背景

白金族金属触媒の用途は環境触媒から工業触媒やファインケミカル触媒に至るまで多岐にわたる。わが国における白金族金属の需要は

増加の一途をたどっており、経済産業省の統計によれば1998年には9千トンだった年間使用量が2007年には約3倍の2万4千トンに達していた。しかし、埋蔵量の減少などが急激な係

格高騰を招いており、例えば Pt のグラム単価は 2007 年までの 10 年間で約 4 倍に跳ね上がっていた。白金族金属の供給を輸入に頼るわが国にとって、安価な白金族代替触媒の開発は緊急の課題であった。

2. 研究の目的

我々は本研究を開始する数年前からハロゲン配位子とするクラスター（ハライドクラスター）や硫黄配位子とするクラスター（スルフィドクラスター）の触媒利用について研究していた。これらのクラスターは主に正八面体を形成する金属骨格にハロゲンが配位した構造をとる。研究の対象は新規化合物の合成や物性に関するものが中心で、触媒としての利用例はほとんどなかった。しかし、我々は水素気流下加熱処理した 5-7 族金属のクラスター化合物が触媒として利用できることを見だし、さらに様々な反応を試みた結果、脂肪族アルキンの水素化やエチルベンゼンのヘリウム気流下におけるスチレンへの脱水素および水素気流下におけるトルエンやベンゼンへの水素化分解のような白金族上での進行が報告されている反応の触媒となることを見だしていた。本研究では白金族金属が用いられている広範囲の触媒反応を試みるにより、クラスターの白金族代替触媒としての可能性を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

クラスターの金属骨格が 600 °C 程度の高温まで安定であることを考慮し、反応装置には反応温度を高く設定できる常圧固定床流通反応装置を用いた。反応探索では効率化を図るため、まず活性化条件および反応条件を固定した上で各反応について 2~3 種のクラスターおよび基質を代表として選び反応スクリーニングを行った。そして有望だった反応について反応性を詳細に調べた。すなわち、構成する金属や配位子が異なる種々のクラスターを触媒とし、活性化温度や反応温度、キャリアガスの種類、触媒に対するキャリアガスの濃度などの反応条件を変えてより広範囲の基質を反応させ、活性や選択性についてのデータを収集した。これらの結果から、クラスターの違いが反応性に与える影響や反応する基質の傾向、反応が高い高活性かつ高選択的に進行する際の反応条件などを明らかにした。

4. 研究成果

ハライドクラスターを触媒とした場合、アルミナなどの固体酸を用いて行われている様々な反応が進行することが見いだされたが白金族を用いて行われている反応については新たに見いだすことが困難であった。これは触媒として用いたハライドクラスター

がすべてアクア配位子を持っており、加熱活性化処理によりアクア配位子のプロトンがハロゲン配位子の一部とともにハロゲン化水素として脱離し生じたヒドロキソ配位子の持つブレンステッド酸性が反応により強く反映されたためと推察された。そこで、アクア配位子を持たないクラスターであるモリブデンスルフィドクラスターを触媒とし反応探索を行った結果、アルキンのオレフィンへの水素化やオレフィンのパラフィンへの水素化、アルデヒドのアルコールへの水素化、ニトロベンゼンのアニリンへの水素化反応の進行を見いだした。さらにシクロヘキサノンのベンゼンへの脱水素やクロロおよびプロモ、ヨードベンゼンの水素化分解の進行も見いだした。これらの触媒反応はモリブデン金属やクラスター骨格を持たない二硫化モリブデンを触媒としても進行しなかったことから、クラスターはこれらの物質に分解せず金属骨格を保持したまま触媒として働いていることが示された。上記水素化および脱水素、水素化分解反応はパラジウムや白金、ロジウム、ルテニウムのような白金族金属を触媒とし行われている反応であり、モリブデンスルフィドクラスターは白金族が行う様々な反応の触媒となることがわかった。

また、テトラヒドロフランやテトラヒドロピランのような種々の無置換環状エーテルを白金族触媒上で反応させると一酸化炭素およびパラフィンに分解するが、モリブデンスルフィドクラスターでは開環異性化反応が進行しアルデヒドが生成することを見いだした。この反応は他の触媒では報告例が全くなく本クラスターを触媒とし初めて進行した反応である。

一方、詳細な反応機構の研究の結果、モリブデンスルフィドクラスターでは加熱活性化処理により硫黄配位子の一部が脱離し生じたモリブデン原子上の配位不飽和サイトが触媒活性点として働くことを明らかにした。

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 7 件）

- ① S. Kamiguchi, K. Takeda, R. Kajio, K. Okumura, S. Nagashima, T. Chihara, “Application of Solid-State Molybdenum Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework to Catalysis: Ring-Opening of Tetrahydrofuran to Butyaldehyde”, *J. Cluster Sci.* **2013**, Vol. 24, pp. 559–574 (査読有) .
- ② S. Nagashima, K. Kudo, H. Yamazaki, S.

- Kamiguchi, T. Chihara, "Gas-phase S-alkylation of benzenethiol with aliphatic alcohols, ethers, esters, alkyl halides and olefins over halide cluster catalysts of Groups 5 and 6 transition metals", *Appl. Catal.* **2013**, Vol. 450, pp. 50–56. (査読有)
- ③ S. Nagashima, S. Kamiguchi, S. Ohguchi, T. Chihara, "Gas-Phase Alkylation of Pyridine and Phenol with Alcohols over Halide Clusters of Group 5–7 Transition Metals as Solid Acid Catalysts", *J. Cluster Sci.* **2011**, Vol. 22, pp. 647–660. (査読有)
- ④ S. Nagashima, S. Kamiguchi, S. Ohguchi, T. Chihara, "Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over halide cluster catalysts", *Catal. Today*, **2011**, Vol. 164, pp. 135–138. (査読有)
- ⑤ S. Nagashima, S. Kamiguchi, K. Kudo, T. Sasaki, T. Chihara, "Intramolecular Condensation of 1,2-C₆H₄(CH₂RH)₂ (R = O, S, and NH) to Yield Heterocyclic Compounds over Halide-cluster Catalysts", *Chem.Lett.*, **2011**, Vol. 40, pp. 78–80. (査読有)
- ⑥ 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, "ハライドクラスター錯体を触媒とする新規反応開発", *Petrotech*, **2010**, Vol. 33, pp. 881–887. (査読有)
- ⑦ S. Nagashima, S. Kamiguchi, S. Ohguchi, T. Chihara, "Direct synthesis of 3-methylbenzofuran from phenol and acetone over halide cluster catalysts taking advantage of acidic and metallic properties", *Chem.Eng. J.*, **2010**, Vol. 161, pp. 384–387. (査読有)
- [学会発表] (計 20 件)
- ① 山崎仁美, 工藤健太郎, 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, "固体酸触媒によるカルボン酸やエステルをアシル化剤とするチオール の S-アシル化", 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月.
- ② 上口 賢, 山田仁美, 弓削秀隆, 梶尾 龍, 長島佐代子, 千原貞次, "非分子性モリブデンハライドクラスターを触媒とするピペリジンとメタノールからの 3-メチルピリジン合成", 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月.
- ③ 長島佐代子, 工藤健太郎, 上口 賢, 千原貞次, "ハライドクラスターを触媒とするベンゼンチオールの S-アセチル化", 第 110 回触媒討論会, 福岡, 2012 年 9 月.
- ④ 上口 賢, 長島佐代子, 奥村和, 新井佳奈子, 千原貞次, "モリブデン sulfidoklas-ta-の水素化・脱水素・水素化分解触媒作用", 錯体化学会第 62 回討論会, 富山, 2012 年 9 月.
- ⑤ S. Nagashima, K. Kudo, H. Yamazaki, S. Kamiguchi, T. Chihara, "S-Alkylation of Benzenethiol with Various Reagents over Halide Cluster Catalysts", 40 International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, September, 2012.
- ⑥ S. Kamiguchi, S. Nagashima, T. Chihara, "Platinum-like catalytic behavior of rhenium sulfide clusters", 15th International Congress on Catalysis 2012, Munich, July, 2012.
- ⑦ 上口 賢, 長島佐代子, 新井佳奈子, 千原貞次, "モリブデン sulfidoklas-ta-を触媒とする水素化, 脱水素, 水素化分解反応", 第 109 回触媒討論会, 東京, 2012 年 3 月.
- ⑧ 高橋 亨, 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, "ハライドクラスター触媒を用いたフェノールと α,β -不飽和カルボニル化合物の縮合環化反応によるクロメンの合成", 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 2012 年 3 月.
- ⑨ 上口 賢, 関 泰也, 佐竹彰治, 長島佐代子, 千原貞次, "モリブデン 6 核 sulfidoklas-ta-を触媒とする tert-ブチルメチルエーテル (MTBE) の分解反応", 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 2012 年 3 月.
- ⑩ 古河翔太, 長島佐代子, 上口 賢, 白井誠之, 山口有朋, 千原貞次, "分子性レニウム sulfidoklas-ta-を触媒とする 1,4-ブタンジオールの脱水素と脱水反応", 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 年 9 月.
- ⑪ 工藤健太郎, 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, "ハライドクラスターを触媒とする種々のアルキル化剤を用いたベンゼンチオー

ルの S-アルキル化反応”, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 年 9 月.

- ⑫ 上口 賢, 梶尾 龍, 長島佐代子, 白井誠之, 山口有朋, 千原貞次, “アセトニトリル配位モリブデンハライドクラスターの活性化によるルイス酸性の発現と触媒作用”, 第 108 回触媒討論会, 北見, 2011 年 9 月.
- ⑬ 長島佐代子, 佐々木智章, 工藤健太郎, 上口 賢, 千原貞次, “ハライドクラスター触媒による直鎖二置換アルカン $R(CH_2)_nR'$ ($R, R' = OH, SH, NH_2; n = 4, 5$) の縮合環化反応”, 錯体化学会第 61 回討論会, 岡山, 2011 年 9 月.
- ⑭ 上口 賢, 長島佐代子, 武田邦男, 千原貞次, “モリブデン 6 核スルフィドクラスターの活性化とテトラヒドロフランの開環異性化触媒作用”, 錯体化学会第 61 回討論会, 岡山, 2011 年 9 月.
- ⑮ 上口 賢, 新井佳奈子, 長島佐代子, 千原貞次, “モリブデン 6 核スルフィドクラスターを触媒とする炭化水素の水素化, 脱水素反応”, 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- ⑯ 長島佐代子, 工藤健太郎, 上口 賢, 千原貞次, “6 核ハライドクラスターを触媒とする $R(CH_2)_nR'$ ($R, R' = OH, SH, NH_2; n = 4, 5$) の分子内縮合環化反応”, 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月.
- ⑰ 長島佐代子, 工藤健太郎, 上口 賢, 千原貞次, “ハライドクラスターをブレンステッド酸触媒とする 1,2-二置換ベンゼンの分子内縮合反応”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月.
- ⑱ 上口 賢, 武田邦男, 梶尾龍, 長島佐代子, 千原貞次, “モリブデン 6 核スルフィドクラスターを触媒とする C-O 結合切断反応”, 第 106 回触媒討論会, 甲府, 2010 年 9 月.
- ⑲ S. Kamiguchi, S. Nagashima, N. Ikeda, H. Kurokawa, H. Miura, T. Chihara, “Utilization of hexanuclear rhenium sulfide clusters as catalysts for reaction of amines”, 60th Anniversary Conference on

Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka, September, 2010. (Invited)

- ⑳ S. Kamiguchi, S. Nagashima, T. Chihara, “Vapor phase Beckmann rearrangement over halide cluster catalysts”, The 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & the 5th Asia Pacific Congress on Catalysis, Sapporo, July, 2010.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上口 賢 (KAMIGUCHI SATOSHI)

独立行政法人理化学研究所・物質評価チーム・専任研究員

研究者番号: 10321746

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし