

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410079

研究課題名(和文) 非分子性金属クラスター上の複数の金属原子を活性点とする新規触媒反応の開発

研究課題名(英文) Development of catalytic reactions over multimetallic sites on solid-state cluster compounds

研究代表者

上口 賢 (Kamiguchi, Satoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号：10321746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属クラスターは直接結合した複数の金属原子から成り、金属原子の協同効果により新しい反応を行う触媒として期待されているが、従来我々が用いてきた水配位子を持つハロゲン配位型クラスターでは加熱による前処理時に水配位子からヒドロキソ配位子が生成し、主にこれが触媒活性点として働く一方、この配位子は金属原子から脱離しにくいいため金属原子を活性点とする触媒反応の開発は難しかった。本研究では水配位子を持たないハロゲンまたは硫黄配位型非分子性クラスターを用いた結果、複数の金属原子が活性点として協同的に働き、脱水素や分解、種々のメチル化等、水配位子を持つクラスターでは行われない様々な反応が進行することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Metal cluster compounds have been expected to develop unique catalytic reactions by the use of synergism of the metal atoms held by direct metal-metal bonds. We have reported that molecular halide clusters with aqua ligands catalyze a wide variety of reactions. In these reactions, not the metal atoms but hydroxo (OH) ligands which were formed from the aqua ligands by thermal pre-activation mainly act as the catalytically active sites. In this research project, when solid-state metal halide- or sulfide-clusters without aqua ligands were used as catalysts, the metal atoms synergistically act as the catalytically active sites, catalyzing dehydrogenation of alcohols, decomposition of methyl tert-butyl ether (MTBE), dehydrogenative C-methylation of piperidine, and methylation of phenol selectively yielding o-cresol. This catalytic behavior is different from that of the molecular halide clusters with aqua ligands.

研究分野：触媒化学

キーワード：不均一系触媒反応 反応開発 新規触媒開発 無機材料 金属クラスター化合物 固体酸塩基触媒 二元機能触媒

1. 研究開始当初の背景

金属クラスターは結合により直接結ばれた複数の金属原子が協同的に働くことにより、他の触媒では実現できない新しい反応性や選択性を示す触媒として期待されてきたが、従来用いられてきた一酸化炭素や有機基を配位子とする有機金属クラスターでは金属原子間の結合が熱で切れやすく、複数の金属原子の協同効果の発現が難しかった。これに対し、触媒への利用例がそれまで非常に少なかった、ハロゲンを配位子とするクラスター（ハライドクラスター）や硫黄を配位子とするクラスター（スルフィドクラスター）では金属原子間の結合が強いため、この結合を維持しながら複数の金属原子が協同的に働く触媒として期待できる。我々はこれまでに水配位子を有する分子性のハライドクラスターが約 20 種類の反応の触媒となることを見いだしたが、これらの反応のほとんどは従来固体酸触媒により行われている反応であり、その理由として水素等のガス気流下加熱による前処理（活性化）の際に配位ハロゲンと配位水との反応によりヒドロキソ（-OH）配位子が生成し、これがプロトン酸点として働くためであることが種々の触媒分析により推察された。ヒドロキソ配位子の酸素は金属原子との親和性が高く脱離しにくいいため、複数の金属原子を活性点とする反応の開発には水配位子を持たないクラスターの利用が不可欠であると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では多数の金属クラスター骨格が連結された構造をとり、水配位子を持たない非分子性ハライドおよびスルフィドクラスターを触媒とし様々な反応を試みた。見いだされた反応性を従来の触媒反応の傾向と照らし合わせ、また触媒の分析結果から得られる知見も併せ、本触媒独自の特徴を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

非分子性クラスターを水素気流下加熱により活性化後、種々の有機化合物を反応させた。進行した反応について温度依存性や基質適用性、必要に応じ想定される反応中間体の反応性等を詳細に調べ、従来の触媒が示す反応性と比較した。また、様々な手法を用い触媒を分析し触媒活性点や反応機構について詳細に調べた。

4. 研究成果

水素気流下加熱活性化した非分子性ハライドクラスターについて反応探索を行った結果、ピペリジンとメタノールを反応させると C-メチル化および脱水素反応が同時に進行し 3-メチルピリジンが選択的に生成することを見いだした。また、想定される種々の反応中間体の反応性の結果から本反応は部分脱水素メチル化脱水素の段階を経て

進むことがわかった。本反応を行う触媒としてこれまでに担持ニッケル/クロム混合金属が唯一報告されているが、この触媒では完全脱水素メチル化を経て反応が進むことから、非分子性クラスターでは本反応が前例のない反応経路を経て進むことが明らかとなった。一方、この反応を水が配位した分子性ハライドクラスターを用い行くと N-メチル化反応の進行により N-メチルピペリジンが選択的に生成し、非分子性クラスターが示した選択性とは大きく異なることがわかった。各種分析により非分子性クラスターでは活性化により金属クラスター構造を保持したまま配位ハロゲンの一部が脱離し、1つのクラスターに複数の配位不飽和な金属原子が現れることが示され、これらの金属原子が協同的に触媒活性点として働くことにより水配位子を有するクラスターとは異なる選択性が発現されることが推察された。また、非分子性クラスターでは種々の化合物の水素化反応も低活性・低選択性ながら進行することがわかり、これらの反応はバルク白金族金属により行われていることからクラスター中の複数の金属原子の触媒反応への協同関与が示唆された。

一方、スルフィドクラスターについてはクラスター骨格のネットワークの間に銅などの金属カチオンを包蔵したモリブデンのクラスターを触媒として用いた。クラスターを約 3 ヶ月大気中で保存し、水素気流下加熱活性化後、様々な反応を試みた結果、メチル tert-ブチルエーテル (MTBE) の分解によるイソブテン合成反応の進行を見いだした。反応の温度依存性を調べるため、温度を変えて加熱活性化後、引き続き同じ温度で反応を行った結果、触媒活性は 100 で現れ低温領域 (125-200) および高温領域 (300 以上) で高い活性を示すことがわかった。このクラスターでは配位硫黄が部分的に欠損しており、大気中保存により金属カチオンの周りにヒドロキソ配位子が、また硫黄の欠損サイトにオキソ配位子 (-O) が取り込まれるが、上記活性化によりこれらの配位子が 250 前後で順次脱離する。MTBE 分解反応が種々の固体酸触媒を用い行われていることに照らし合わせると、低温領域ではヒドロキソ配位子がブレンステッド酸点として働き、高温領域ではオキソ配位子の脱離により現れた複数の配位不飽和なモリブデン原子がルイス酸点として働き反応が進行したと考えられる。

また、エタノールや 1-プロパノール、1-ブタノールのような一級アルコールのアルデヒドへの脱水素反応や 2-プロパノールや 3-ペンタノールのような二級アルコールのケトンへの脱水素反応もスルフィドクラスター上で進行することを見いだした。1-ブタノールの反応温度依存性からは本脱水素反応が上記高温領域 (300 以上) でのみ進行することがわかった。アルコールの脱水素反応

は主にマグネシアのような固体塩基触媒上で進行する反応であり、水が配位したハライドクラスターやアルミナのような固体酸触媒上ではむしろアルコール脱水反応が選択的に進行する。スルフィドクラスターによる1-ブタノールの反応を酸性被毒物質である安息香酸や塩基性被毒物質であるピリジン共存下で行うと共に転化率が10分の1程度に下がることから、本脱水素反応は塩基性を示す硫黄配位子とルイス酸性を示す複数の配位不飽和なモリブデン原子が触媒活性点として同時に働くことにより進行することが示唆された。

さらに、フェノールとメタノールをスルフィドクラスター上で反応させるとメチル化反応が進行し *o*-クレゾール類が高選択的に生成することを見いだした。フェノールとメタノールの反応を水が配位したクラスターを含め種々の固体酸触媒により行うと *o*-および *m*-, *p*-体が非選択的に生成するのに対し、固体酸塩基触媒により行うと *o*-体が選択的に生成することが知られている。本クラスターの選択性は固体酸塩基触媒のそれに近いことから、本反応でもアルコール脱水素反応と同様に硫黄配位子とモリブデン原子が同時に触媒活性点として働くことにより進行したと考えている。

新触媒・新反応は触媒化学において最も重要な研究テーマである。本研究では触媒としての利用例が従来非常に少なかった非分子性ハライドおよびスルフィドクラスターを触媒として様々な反応の進行を見いだすことができ、得られた反応性は我々がこれまで用いてきた水配位子を持つ分子性ハライドクラスターと異なり、さらに一部の反応は他の触媒でもほとんど前例がないものであった。触媒活性点や反応の機構も詳細に解明できており、他の国内外の研究と比べて独創性の高い成果が得られたと考えている。今後、本研究で得られた知見を生かし、さらに新規性の高い反応や付加価値の高い反応の開発を目指したい。

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12件)

- 1) S. Nagashima, T. Takahashi, N. Nasrin, S. Kamiguchi, T. Chihara, "Synthesis of Chromenes by Cyclizative Condensation of Phenols with α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds over Halide Cluster Catalysts", 査読有, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 1321–1323. DOI:10.1246/cl.160681
- 2) S. Nagashima, H. Nagashima, S. Furukawa, S. Kamiguchi, H. Kurokawa, T. Chihara, "Catalytic ring-opening addition of thiols to epoxides in the gas-phase over molecular rhenium sulfide cluster complexes $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]$ (X= Cl, OH, H₂O) with retention of their octahedral metal frameworks", 査読有, *Appl. Catal. A.* **2015**, 497, 167–175. DOI:10.1016/j.apcata.2015.03.007
- 3) S. Kamiguchi, Y. Seki, A. Satake, K. Okumura, S. Nagashima, T. Chihara, "Catalytic Cracking of Methyl *tert*-Butyl Ether to Isobutene over Brønsted and Lewis Acid Sites on Solid-state Molybdenum Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework.", 査読有, *J. Cluster Sci.* **2015**, 26, 653–660. DOI:10.1007/s10876-014-0781-6
- 4) S. Nagashima, T. Sasaki, S. Kamiguchi, T. Chihara, "Synthesis of Common-sized Heterocyclic Compounds by Intramolecular Cyclization", 査読有, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 764–766. DOI:10.1246/cl.150134
- 5) S. Kamiguchi, K. Okumura, S. Nagashima, T. Chihara, "Catalytic Dehydrogenation of Alcohol over Solid-State Molybdenum Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework", 査読有, *Mater. Res. Bull.* **2015**, 72, 188–190. DOI:10.1016/j.materresbull.2015.07.027
- 6) S. Kamiguchi, R. Kajio, H. Yamada, H. Yuge, K. Okumura, H. Iida, S. Nagashima, T. Chihara, "Thermal Activation of Solid-State Molybdenum Halide Clusters with an Octahedral Cluster Framework and Their Application to Catalytic Synthesis of 3-Methylpyridine from Piperidine and Methanol", 査読有, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1116–1122. DOI:10.1246/bcsj.20150055
- 7) S. Kamiguchi, K. Arai, K. Okumura, H. Iida, S. Nagashima, T. Chihara, "Solid-state molybdenum sulfide clusters with an octahedral metal framework as hydrogenation, dehydrogenation, and hydrogenolysis catalysts similar to the platinum group metals", 査読有, *Appl. Catal. A.* **2015**, 505, 417–421. DOI:10.1016/j.apcata.2015.04.036
- 8) S. Kamiguchi, S. Nagashima, T. Chihara, "Characterization of Catalytically Active Octahedral Metal Halide Cluster Complexes", 査読有, *Metals*, **2014**, 4, 84–107. DOI:10.3390/met4020084
- 9) S. Nagashima, S. Kamiguchi, T. Chihara, "Catalytic Reactions over Halide Cluster Complexes of Group 5–7 Metals", 査読有, *Metals*, **2014**, 4, 215–313. DOI:10.3390/met4020235
- 10) S. Nagashima, S. Furukawa, S. Kamiguchi, R. Kajio, H. Nagashima, A. Yamaguchi, M. Shirai, H. Kurokawa, T. Chihara, "Catalytic Activity of Molecular Rhenium Sulfide Clusters $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{(4-n)-}$ ($n = 0, 2,$

- 4, 6) with Retention of the Octahedral Metal Frameworks: Dehydrogenation and Dehydration of 1,4-Butanediol”, 査読有, *J. Clust. Sci.* **2014**, *24*, 1203–1224.
DOI:10.1007/s10876-014-0700-x
- 11) S. Nagashima, H. Yamazaki, K. Kudo, S. Kamiguchi, T. Chihara, “S-Acylation of aliphatic and aromatic thiols with carboxylic acids and their esters over solid acid catalysts in the gas phase at temperatures above 200 °C”, 査読有, *Appl. Catal. A* **2013**, *464–465*, 332–338.
DOI:10.1016/j.apcata.2013.06.011
- 12) 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 Butyraldehyde”, 査読有, *J. Cluster Sci.*, **2013**, *24*, 559–574.
(DOI:10.1007/s10876-012-0534-3)

〔学会発表〕(計9件)

- 1) 長島 大, 長島 佐代子, 黒川 秀樹, 上口 賢, 千原 貞次, “レニウムスルフィドクラスターを固体酸触媒とするチオールによるエポキシドの開環付加反応”, 第114回触媒討論会, 2014年9月26日, 広島大学(広島県東広島市).
- 2) 長島 佐代子, 畑中 秀仁, 長島 大, 上口 賢, 千原 貞次, “レニウムスルフィドクラスターを触媒とする塩化ベンゾイルによるFriedel-Crafts アシル化反応”, 第114回触媒討論会, 2014年9月26日, 広島大学(広島県東広島市).
- 3) 長島 大, 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, “レニウムスルフィドクラスターを固体Lewis酸触媒とするエポキシドのチオールによる開環付加反応”, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月28日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).
- 4) 長島佐代子, 工藤健太郎, 鎌田拓樹, 上口 賢, 千原貞次, “ハライドクラスターを触媒とするチオール類のS-アルキル化反応”, 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月3日, 琉球大学(沖縄県西原町).
- 5) 上口 賢, 山田仁美, 弓削秀隆, 奥村和, 長島佐代子, 千原貞次, “モリブデンハライドクラスター $[Mo_6I_8]I_4$ の活性化とピペリジンのメチル化脱水素触媒作用”, 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日, 琉球大学(沖縄県西原町).
- 6) 長島佐代子, Noor Nasrin, 上口 賢, 千原貞次, “ハライドクラスター触媒によるフェノールと α,β -不飽和カルボニル化合物を原料とするSkraup型クロメン合成”, 第112回触媒討論会, 秋田, 2013年9月18日, 秋田大学(秋田県秋田市).

- 7) 上口 賢, 関 泰也, 佐竹彰治, 奥村 和, 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固体酸触媒とする *tert*-ブチルメチルエーテル(MTBE)の分解反応”, 第112回触媒討論会, 2013年9月19日, 秋田大学(秋田県秋田市).
- 8) S. Nagashima, T. Sasaki, H. Yamazaki, S. Kamiguchi, T. Chihara, “Vapor-Phase intramolecular eliminative cyclization of α,ω -disubstituted alkanes to yield heterocyclic compounds over halide cluster catalysts”, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, TKP Garden City Shinagawa, Tokyo (Japan), May 13th, 2013.
- 9) S. Kamiguchi, K. Okumura, S. Nagashima, T. Chihara, “Ring-opening of tetrahydrofuran to butyraldehyde by Lewis acid sites on solid-state molybdenum sulfide clusters with an octahedral metal framework”, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, TKP Garden City Shinagawa, Tokyo (Japan), May 13th, 2013.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: アンモニア合成用触媒、及びその利用
発明者: 上口 賢・侯 召民
権利者: 上口 賢・侯 召民
種類: 特許権
番号: 2017-043269
出願年月日: 2017/3/7
国内外の別: 国内

○取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

上口 賢 (KAMIGUCHI, Satoshi)
国立研究開発法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員
研究者番号: 10321746

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者 ()

研究者番号 :

(4)研究協力者 ()