

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760634

研究課題名(和文)機能性原子団を導入した分子性金属酸化物アニオンで構成されたイオン結晶の触媒機能

研究課題名(英文)Catalytic properties of ionic crystals composed of molecular metal oxide anions with functional groups

研究代表者

神谷 裕一(Kamiya, Yuichi)

北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10374638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドロキシル基、n-ブチル基、n-オクチル基を導入したケギン型ヘテロポリアニオンのセシウム中性塩を合成し、その構造と触媒特性を調べた。導入した官能基の種類によらず得られたセシウム中性塩の結晶構造は同一であり、かつ約0.6 nmのマイクロ孔を持つ多孔体であった。n-オクチル基を導入したセシウム中性塩は、過酸化水素を酸化剤とするアルコール酸化に高い触媒活性を示した。導入されたn-オクチル基によってマイクロ孔内部に疎水反応場が構築され、これが高い触媒活性を与える理由と推定した。

研究成果の概要(英文)：Neutral cesium salts of Keggin-type heteropoly anions introduced with hydroxyl, n-butyl, and n-octyl groups were synthesized and their structures and catalytic performances were investigated. Regardless of the functional groups introduced into the Keggin-type heteropoly anions, the neutral cesium salts had the same crystal structure each other and were microporous materials with micropore of about 0.6 nm. Among the neutral cesium salts tested here, that with n-octyl group showed the highest activity for oxidation of alcohol with hydrogen peroxide. The hydrophobic reaction field formed inside the micropore with n-octyl group may cause the high catalytic activity.

研究分野：触媒化学

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：ヘテロポリ酸 ポリオキシメタレート 疎水性 アルコール酸化 オキシム化

1. 研究開始当初の背景

一般的な金属酸化物触媒の表面は質的・空間的に不均質なため、触媒表面に存在する反応活性サイトの性質は本質的にある分布を持つ。その結果、金属酸化物触媒の触媒性能、特に反応選択性は、分子設計された均一触媒（分子触媒）に劣る。反応活性サイトを所望の特性を示すよう設計し、かつそれらのみで構成された金属酸化物触媒を合成できれば、固体触媒と分子触媒の優れた特性を併せ持つ優れた金属酸化物触媒となる。

表面構造が均質な金属酸化物触媒を合成する方法論として、分子性酸化物クラスターをビルディングブロックと考え、それを規則的に集積することによって金属酸化物を合成する方法がある。この方法論では、目的反応に合致した反応活性サイトを分子性酸化物クラスターの分子設計によって適切に組み入れることができるため、得られた金属酸化物は均質な反応活性サイトのみから構成されると期待できる。しかし、このような方法論に基づいて開発された固体触媒は数える程しかない。

2. 研究の目的

Keggin 型ヘテロポリアニオン（以後 *KegginPOM* と記す）は、構造が明確かつ化学的に安定な分子性酸化物クラスターアニオンである。本研究の目的は、反応活性サイトとなるもしくは反応活性サイトを修飾する機能性原子団を *KegginPOM* に導入し（以後 *FunctionPOM* と記す）適切な対カチオンと反応させることで *FunctionPOM* が規則的に集積したイオン結晶触媒を合成し、その触媒機能を調べることである。

このようなイオン結晶触媒においては、*FunctionPOM* そのものだけでなく、対カチオンも反応活性サイトになりうる。ゆえに、*FunctionPOM* に導入する機能性原子団と対カチオンとの組み合わせによって、2 つの触媒機能を併せ持つ様々な新規触媒群が創製できることが期待される。また、Cs⁺などのサイズの大きな対カチオンと *FunctionPOM* からは、多孔質なイオン結晶触媒が合成できる。なお、このようなイオン結晶は厳密な意味においては金属酸化物では無い。しかし、*KegginPOM* は原子よりも圧倒的に大きい酸化物マクロアニオンであるため、構造が明確な金属酸化物のモデルと見なすことができる。

3. 研究の方法

(1) *FunctionPOM* およびイオン結晶触媒の合成

Sn-OH、Sn-C₄H₉ および Sn-C₈H₁₇ 導入した *FunctionPOM* は、一欠損型 *KegginPOM* (K₇[PW₁₁O₃₉]) から合成した。353 K に加温した K₇[PW₁₁O₃₉] 水溶液に N₂ を吹き込んで溶存空気を追い出した後、SnCl₂・2H₂O を加えて [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ と反応させた。溶液を減圧濃縮して固体を析出させた。この固体を再び蒸留水に

溶解した後、臭素水を加え Sn²⁺ を Sn⁴⁺ へと酸化した。得られた溶液に CsCl 水溶液を加え、静置した後、固体をろ過別した。化学分析より、得られた固体は Cs_{3.6}K_{0.4}[PW₁₁O₃₉SnOH] であることが確かめられた。以後、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOH と記す。

Sn-C₄H₉ を導入した *FunctionPOM* も K₇[PW₁₁O₃₉] から合成した。ただし、SnCl₂・2H₂O に代えて (n-C₄H₉)SnCl₃ を用い、かつ臭素水による酸化は行わなかった。化学分析により、得られた固体は Cs_{4.0}[PW₁₁O₃₉SnC₄H₉] であることが確かめられた。以後、Cs_{4.0}-PW₁₁SnBu と記す。

Sn-C₈H₁₇ を導入した *FunctionPOM* は、(n-C₈H₁₇)SnCl₃ を用いたことを除き Cs_{4.0}-PW₁₁SnBu と同様に合成した。以後、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc と記す。

比較のために、機能性原子団を導入していない *KegginPOM* のイオン結晶 (Cs₄[SiW₁₂O₄₀]) を、H₄[SiW₁₂O₄₀] 水溶液に Cs₂CO₃ 水溶液を滴下して合成した。以後、Cs_{4.0}-SiW₁₂ と記す。

(2) キャラクターリゼーション

得られたイオン結晶触媒のメソ細孔およびミクロ細孔特性は、77 K で測定した N₂ 吸着等温線の DH 法解析および 87 K で測定した Ar 吸着等温線の Saito-Foley 法解析によって評価した。

水および種々の有機化合物の吸着等温線を 298 K で測定し、イオン結晶表面の分子吸着特性を評価した。

(3) 過酸化水素を酸化剤とする液相酸化反応

バッチ式反応装置を用いて行った。ネジ口試験管にヘキシルエーテル（内部標準）、アルコール、アセトニトリル（溶媒）、過酸化水素水、触媒を入れ 343 K に加熱した。所定時間が経過したところで加熱を中止し、遠心分離によって触媒を分離した上澄み液を GC-FID で分析した。アンモニア水と過酸化水素を用いたベンズアルデヒドのオキシム化も、アルコール酸化と同様にして行った。

4. 研究成果

(1) *FunctionPOM* で構成されたイオン結晶触媒の構造解析

Cs_{4.0}-PW₁₁SnOH、Cs_{4.0}-PW₁₁SnBu、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc は、いずれも ³¹P MAS NMR スペクトルに 1 本のピークを与え、また化学分析結果が予想される組成にほぼ一致したことから、機能性原子団が *FunctionPOM* に導入されていることが確認された。また、Cs_{4.0}-PW₁₁SnBu、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc においては IR スペクトルおよび TG-DTA 測定からも機能性原子団（アルキル基）の導入が確認できた。Cs_{4.0}-PW₁₁SnOH、Cs_{4.0}-PW₁₁SnBu、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc、Cs_{4.0}-SiW₁₂ の結晶構造を粉末 X 線回折法で調べたところ、いずれも体心立方構造に帰属されるほぼ同一の回折パターンを与えたことから、機能性原子団の導入の如何によらずイ

オン結晶触媒の結晶構造は同一であることが確かめられた。

機能性原子団を持たない $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}$ は、アニオン欠損に由来したマイクロ孔を有し、かつメソ孔は有していないことが報告されている。今回合成した *FunctionPOM* イオン結晶も $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}$ と結晶構造が同じことから、 $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}$ と同様のアニオン欠損によるマイクロ孔を有すると期待される。実際、 N_2 および Ar 吸着等温線を測定し細孔構造を調べたところ (図1) 0.59 nm と 0.62 nm にピークを持つ容積の大きいマイクロ孔を持つことが分かった。

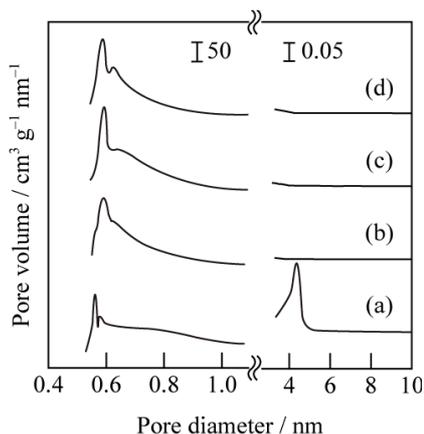


図1 イオン結晶触媒の細孔径分布。
(a) $\text{Cs}_{3.0}\text{-PW}_{12}$, (b) $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}$,
(c) $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnBu}$, (d) $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnOH}$.

FunctionPOM に導入された機能性原子団の全てが、マイクロ孔の内壁側に張り出しているとは限らない。そこで、 $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnBu}$ については $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnBu}$ を水蒸気中、473 K で加熱してマイクロ孔の内壁側に張り出している $\text{Sn-C}_4\text{H}_9$ のみを加水分解し、処理前後での炭素量の変化からマイクロ孔内壁側に張り出している機能性原子団の割合を算出したところ、およそ21%であった。また、 $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnOH}$ についても同様にマイクロ孔の内壁側に張り出している Sn-OH のみを $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ と反応させ、処理前後での炭素量の変化により調べたところ、23%の OH 基がマイクロ孔の内壁側に張り出していることが確かめられた。これらの結果から、*FunctionPOM* イオン結晶の細孔構造を図2の模式図のように提案した。

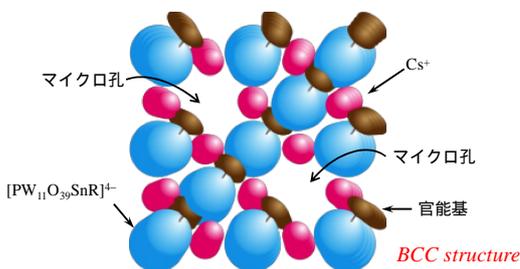


図2 イオン結晶触媒の細孔構造の模式図。

(2) *FunctionPOM* イオン結晶触媒の分子吸着特性

FunctionPOM イオン結晶触媒の表面特性は、それらの触媒特性に大きく影響することが予想される。そこで、導入された機能原子団が表面特性に与える影響を H_2O , MeOH , EtOH , 1-PrOH , C_6H_6 , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ の吸着等温線測定により調べた。調べた中では最も疎水的なプローブ分子である $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ の吸着特性には、導入された機能原子団の影響は全く見られなかった。一方、最も親水的なプローブ分子の H_2O の吸着特性は、機能性原子団の影響を大きく受けた。機能性原子団を導入していない $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}$ と OH 基が導入された $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnOH}$ の表面は親水的であったが (図3) C_4H_9 基が導入された $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnBu}$ の表面は、 $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}$ や $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnOH}$ と比較して、親水性に乏しいことが分かった。 MeOH EtOH 1-PrOH とプローブ分子の親水性が低くなるに従って、3者の吸着特性の差異は徐々に小さくなった。また、 $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnOH}$ は C_6H_6 を特異的に強く吸着する事が明らかになった。 -OH 間に働く水素結合が吸着特性に現れたためと考えられる。

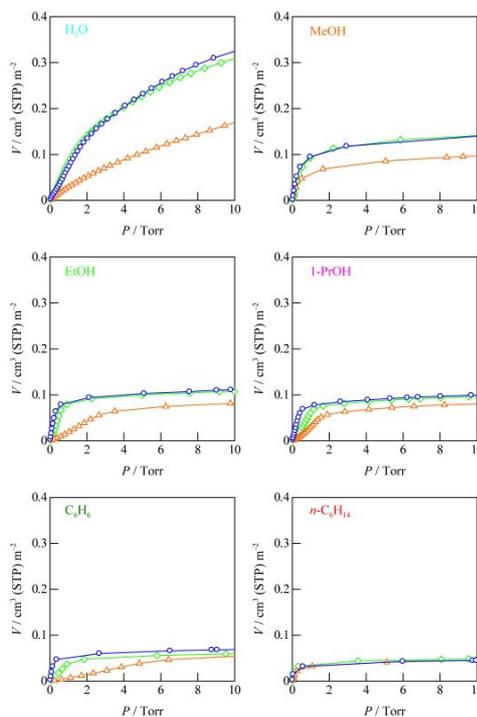


図3 イオン結晶触媒の分子吸着特性。

() $\text{Cs}_{4.0}\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}$, () $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnBu}$,
() $\text{Cs}_{4.0}\text{-PW}_{11}\text{SnOH}$

(3) 過酸化水素を酸化剤としたベンジルアルコールの液相選択酸化

前述したように導入された機能性原子団の種類によってイオン結晶触媒の表面特性は大きく変化した。特に親水性には大きな差異が現れたことから、導入された機能性原子団は水中での触媒特性に大きな影響を及ぼすと考えた。そこで、過酸化水素を酸化剤と

した水中でのベンジルアルコール選択酸化をモデル反応として、機能性原子団の効果調べた(表1)。

表 1 過酸化水素を酸化剤としたベンジルアルコール選択酸化反応に対するイオン結晶触媒の触媒特性。

イオン結晶触媒	比表面積 (m ² g ⁻¹)	ベンズアルデヒド収率 (%)
Cs _{4.0} -SiW ₁₂	139	19
Cs _{4.0} -PW ₁₁ SnOH	167	28
Cs _{4.0} -PW ₁₁ SnBu	163	23
Cs _{4.0} -PW ₁₁ SnOc	66	51
Cs _{4.0} -PMo ₁₁ V	63	5
Cs _{3.0} -PMo ₁₂	162	11

いずれのイオン結晶触媒もベンズアルデヒドを高選択的に与えたが、触媒活性には大きな差異が見られた。機能性原子団を導入していない Cs_{4.0}-SiW₁₂ のベンズアルデヒド収率は 19% であった。OH 基が導入された Cs_{4.0}-PW₁₁SnOH は、Cs_{4.0}-SiW₁₂ よりも高い触媒活性を示した(収率 28%)。やや親水性の低い Cs_{4.0}-PW₁₁SnBu は、Cs_{4.0}-SiW₁₂ とほぼ同じ収率を示した。一方、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc のベンズアルデヒド収率は 51% であり、他のイオン結晶触媒の約 2 倍も高い触媒活性を示した。Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc は比表面積が他のイオン結晶触媒の 1/2 程度であるにも関わらず高い触媒活性を与えたことは注目に値する。

水中では水が触媒表面に強く吸着しており、そのため活性サイトへの基質分子の接近が抑止されていることが指摘されている。Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc のミクロ孔の内壁側には C₈H₁₇ 基が張り出しており、孔内部に疎水的な反応場が構築されている。そのような疎水的な反応場の中に活性サイトが存在しているため、基質分子(ベンジルアルコール)の活性サイトへの接近が容易に起こり、その結果、高い触媒活性を示したと考えた。

Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc を触媒としたベンジルアルコール酸化反応の途中で触媒をろ過によって反応溶液から分離したところ反応は停止した。このことから、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc は不均一系触媒として機能していることが確かめられた。また、Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc は少なくとも 3 回の再使用において触媒性能の大幅な低下は見られなかった。Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc は、ベンジルアルコールだけでなく、種々の 2 級アルコール(メトキシベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-ペンタノールなど)の過酸化水素酸化にも有効であった。しかし、1 級アルコール酸化に対しては低活性であった。Cs_{4.0}-PW₁₁SnOc は過酸化水素を酸化剤とした

ベンズアルデヒドのオキシム化の触媒としても有効に機能し、ほぼ定量的にベンズアミドを与えた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yu-ki Miura, Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, Yuichi Kamiya, Microporous cesium salts of tetravalent Keggin-type polyoxotungstates Cs₄[SiW₁₂O₄₀], Cs₄[PW₁₁O₃₉(Sn-*n*-C₄H₉)], and Cs₄[PW₁₁O₃₉(Sn-OH)] and their adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, 174 巻, 2013 年, 34-43 ページ
DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.02.034

〔学会発表〕(計 6 件)

神谷裕二、藤田千春、三浦裕紀、12-タングストリン酸セシウム中性塩を触媒とした過酸化水素によるアルコール酸化、第 43 回石油・石油化学討論会、2013 年 11 月 14 日、北九州国際会議場(北九州市)

Yuichi Kamiya, Yu-ki Miura, Catalytic oxidation of alcohols with H₂O₂ over Cs salts of Keggin-type heteropolyacids, *The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis*, 2013 年 7 月 2 日、ウインク愛知(名古屋市)

Yuichi Kamiya, Shogo Sano, Yukari Iwase, Yu-ki Miura, Synthesis of micro-meso bimodal Cs salts of dodecatungstosilicic acid and their post-treatment, *8th International Mesoporous Materials Symposium*, 2013 年 5 月 24 日、淡路夢舞台国際会議場(淡路市)

Yuichi Kamiya, Quantitative understanding of surface acidity of supported heteropolyacids, *7th International Symposium on Acid-Base Catalysis*, 2013 年 5 月 12 日、TLP ガーデンシティ品川(東京都)

三浦裕紀、神谷裕二、Keggin 型ヘテロポリ酸セシウム塩を触媒とした過酸化水素によるアルコール酸化、2012 年 9 月 24 日、九州大学伊都キャンパス(福岡市)
Yu-ki Miura, Yuichi Kamiya, Catalytic properties of caesium salts of phosphotungstate with hydroxyl-tin group for acid-catalyzed and oxidation reactions, *15th International Congress on Catalysis*, 2012 年 7 月 4 日、ミュンヘン国際会議場(ミュンヘン市、ドイツ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 裕一 (KAMIYA Yuichi)
北海道大学・大学院地球環境科学研究院・
准教授
研究者番号：10374638