

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289299

研究課題名(和文) サステナブル炭素資源からの化学品合成に有効な卑金属ナノクラスター触媒の開発

研究課題名(英文) Development of base-metal nanocluster catalysts for synthesis of chemicals from sustainable carbon resources

研究代表者

清水 研一 (Kenichi, Shimizu)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：60324000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：サステナブルな炭素源(CO<sub>2</sub>,カルボン酸類)を一段階で還元的に化学品へ変換する固体触媒法を探索した。カルボン酸をエステル,アルコール,アルカンに変換する3種の触媒系、レブリン酸をピロリドン類,バレロラクトン,ペンタン酸に変換する3種の触媒系に加え、CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>下でのアミンのメチル化、アミド水素化、スルホキシド・スルホンの水素化脱酸素に有効な触媒系も見出した。各触媒は再利用可能な不均一系触媒として作用し、幅広い基質に対して高い収率で目的物を与えた。反応機構・触媒構造に関する検討により、Lewis酸性担体によるC=O結合の活性化と隣接金属ナノ粒子上での水素解離を基盤とする触媒設計指針を提案した。

研究成果の概要(英文)：We studied heterogeneous catalytic methods for one-step reductive conversion of sustainable carbon sources (CO<sub>2</sub>, carboxylic acids) into chemicals. We developed three catalytic systems that convert carboxylic acids to esters, alcohols and alkanes, three catalytic systems that convert levulinic acid to pyrrolidones, valerolactone, and pentanoic acid and methods for methylation of amines under CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, amide hydrogenation, sulfoxide-sulfone hydrodeoxygenation. Each catalyst acted as a reusable heterogeneous catalyst and gave the target product in a high yield for a wide range of substrates. Mechanistic and structural studies showed a catalyst design guideline based on activation of C=O bond by Lewis acidic support and hydrogen dissociation on adjacent metal nanoparticles.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒 二酸化炭素 化学品合成 金属ナノ粒子 カルボン酸類 水素化反応

### 1. 研究開始当初の背景

脱石油資源，二酸化炭素排出抑制の観点から，再生可能炭素資源（カルボン酸類等のバイオマスや CO<sub>2</sub>）の有用化合物への変換が注目されている。これらの炭素資源は C=O 結合の安定性に由来する難還元性分子であるため，高付加価値品への転換には水素化に有効な触媒の開発が必須である。従来，選択水素化分野では白金族錯体触媒が先導的な役割を果たしてきたが，安定性に乏しく触媒/生成物の分離も困難であるため量産には不向きである。固体触媒法は両問題を回避できる反面，高温・高圧を要するため化学品の選択合成には不向きであった。

### 2. 研究の目的

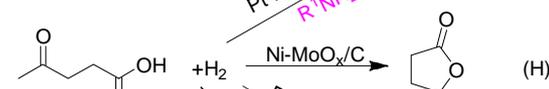
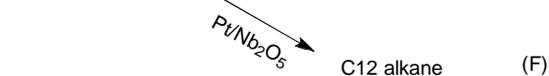
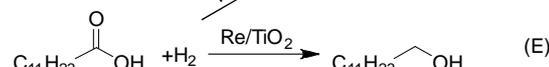
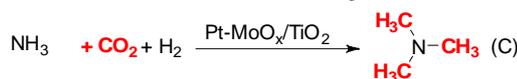
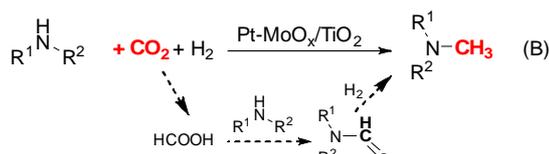
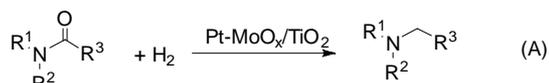
本研究では，担持金属触媒上での CO<sub>2</sub> やカルボン酸類の還元的官能基変換において，還元相が金属と強く相互作用する Lewis 酸性酸化物を担体に用いた場合に特異的な触媒特性を示すことを見いだした。各系の触媒特性及び基礎的検討より，触媒設計指針を提案した。

### 3. 研究の方法

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はニオブ酸(CBMM 製)を 500 °C で焼成して得た MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> は(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>O を TiO<sub>2</sub> (JRC-TiO4)に含浸担持して得た。担持 Pt 触媒は Pt(II)塩の溶液を用いた含浸法で調製し，水素流通下 300 °C で還元し，大気に曝さずに反応に用いた。Pt の分散度は CO 吸着により測定した。IR は常圧流通系に接続した IR セルに in situ 還元した触媒ディスク(40 mg)を入れ，200 (He 流通下)で吸着アセトアミドを観察した後，10%水素気流下での反応を追跡した。液相反応はステンレス製加圧反応器中で行った。

### 4. 研究成果

原子効率の高いアミン合成法として，アミドの水素化(式 A)が研究されてきたが高活性と再利用性を有する触媒の報告例はほとんどない。カルボン酸の C=O 基を Lewis 酸的に活性化する酸化物(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>)と水素解離サイト(Pt ナノ粒子)が協働作用する触媒を用いると，本反応に対して高活性と再利用性を示す固体触媒法が開発できた。本系を応用し，CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 下でのアミンのメチル化(式 B)や NH<sub>3</sub> のメチル化(式 C)にも成功した。CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガスを合成ガスやメタノールに替わるカーボンニュートラルなメチル化剤



とみなし，C1 化合物よりも高付加価値な生化学品を直接合成できる可能性が示された。

担体や金属種を最適に選択すれば，天然脂肪酸をエステル(式 D)，アルコール(式 E)，アルカン(式 F)に変換する 3 種の反応や，レブリン酸をピロリドン類(式 G)，γ バレロラクトン(式 H)，ペンタン酸(式 I)，ペンタン酸エチル(式 J)に変換する 4 種の反応を選択的に進行させることができる。同一基質の水素化でも触媒を換えるだけで全く異なる生成物を 100%近い収率で与える点が興味深い。

担体の選定指針を明確化するために種々の担持 Pt 触媒を用いて 180 °C でラウリン酸の水素化反応を行った(Table 1)。水素化脱酸素(式 1)に対しては，Pt-MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 及び Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が高活性を示し，ドデカンが高収率で得られた。脱 CO，脱 CO<sub>2</sub> や異性化による

副生成物は全く生成しなかった。両触媒は種々の脂肪酸の脱酸素化にも有効であった。酢酸吸着 IR より、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上の酢酸の C=O 伸縮振動バンドは他の一元系酸化物よりも低波数に位置し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がカルボニル酸素に対して最も強いLewis酸として作用することがわかった。Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の水素還元温度(100 ~ 500 °C)と活性の関係を検討したところ、300 °C 還元体が最も高活性を示した。TEM から見積もった Pt 粒子径は還元温度に依らずほぼ一定 (4.7-5.9 nm) であったが、CO 吸着量は還元温度が高いほど減少した。SMSI モデルを考慮し、Pt 表面の一部に Nb 酸化物が被覆(部分的 SMSI 化)し、Pt と Nb 酸化物の界面が増大した状態が高活性の要因であると結論した。Pt は水素解離吸着に、Nb 酸化物上の Lewis 酸点はカルボニル基の活性化を担う。

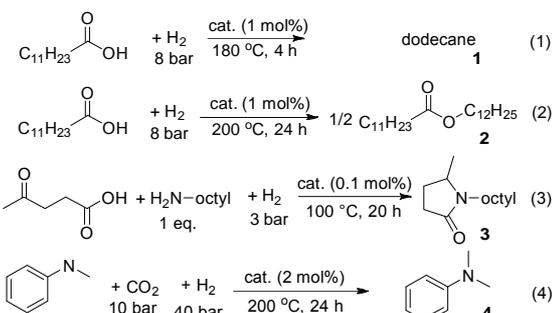
100 °C で還元した Pt/SnO<sub>2</sub> 触媒を用いるとラウリン酸水素化の生成物はエステルであった(式2)。本系はカルボン酸と水素から高収率でエステルを生成する初めての触媒系である。還元温度が高いと Pt と Sn は金属間化合物を形成し、活性が低下した。本反応でも活性・選択性に対する担体効果は顕著であった (Table 1)。SnO<sub>2</sub> はピリジンをプローブ分子に用いた IR 実験では酸性を示さないが、ギ酸の C=O 伸縮振動を指標とした場合、高い Lewis 酸性を示した。弱い Lewis 酸によるカルボン酸の C=O 基の活性化が本反応に有効なのである。

Pt-MoOx/TiO<sub>2</sub> はレブリン酸の還元的アミノ化によるピロリドン類の合成(式3) に対して他の Pt 触媒より高い収率を示した。活性及び Pt, Mo の酸化状態(XPS) に対する還元温度依存性を検討したところ、金属 Pt と Mo<sup>4+</sup> 種が共存した場合(300 °C 還元体) が最も高活性であった。アセトン吸着 IR より、Pt-MoOx/TiO<sub>2</sub> 上のアセトン吸着種の C=O 伸縮振動バンドは他の担持 Pt 触媒よりも低波数に位置し、本触媒がケトン(極性多重結合) に対して強い Lewis 酸として作用することがわかった。モデル反応による反応経路の検討より、イミン種の形成と還元を経る経路を提案した。Pt は水素の解離を担い、Mo<sup>4+</sup> 種は Lewis 酸点としてケトンやイミンを活性化し、イミンの形成・還元と分子内アミド化を促進するのである。

Pt-MoOx/TiO<sub>2</sub> は CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 共存下での 2 級アミンのメチル化(式 4) にも有効であり、脂肪族アミンやアニリン類を含む様々な 2 級アミンを高収率で 3 級アミンに変換した。N-メチルアニリンのメチル化の後、濾過回収・水素還元した触媒の繰り返し利用を行ったところ、9 回の再利用において 80% 以上の収率を維持

した。本系は中性条件で触媒的に本反応を進行させた初めての例である。この反応でも活性に対する担体効果は顕著であり、Lewis 酸性担体(MoOx/TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が有効であった。以上より、担持 Pt 触媒上での CO<sub>2</sub> やカルボン酸類の還元的官能基変換において、還元相が金属と強く相互作用する Lewis 酸性酸化物(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub>) を担体に用いた場合に特異的な活性・選択性を示すことを見いだした。CO<sub>2</sub> やカルボン酸類の還元的化学変換には金属と Lewis 酸性担体の協働触媒作用が共通の設計指針であることが示された。

Table 1 Pt-catalyzed hydrogenation reactions.



Catalyst	Acid-base Character <sup>a</sup>	Yield (%)			
		1	2	3	4
Pt-MoOx/TiO <sub>2</sub>	L acid	92	0 (95) <sup>b</sup>	99	85
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L acid	60	1 (80) <sup>b</sup>	24	39
Pt/SnO <sub>2</sub>	weak L acid	5	90	77	12
Pt/TiO <sub>2</sub>	L acid-base	6	45 (2) <sup>b</sup>	51	6
Pt/ZrO <sub>2</sub>	L acid-base	2	63	62	3
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L acid-base	1	17	89	3
Pt/CeO <sub>2</sub>	L acid-base	1	12 (1) <sup>b</sup>	71	2
Pt/HMFI	B acid	1	3 (2) <sup>b</sup>	56	10
Pt/MgO	base	1	4	74	2
Pt/SiO <sub>2</sub>	-	0	1	77	4
Pt/C	-	1	0	69	0

<sup>a</sup> Lewis (L) and Brønsted (B) acidity and basicity estimated by IR study of probe molecules.

<sup>b</sup> Yield of dodecane

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 28 件)

1. Acceptorless dehydrogenation of N-heterocycles by supported Pt catalysts, Sodomoyee K Moromi, SMAH Siddiki, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Catalysis Today, 2017, 281, 507-511 (査読有), 10.1016/j.cattod.2016.06.027
2. Atomic-Resolution HAADF-STEM Study of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Borrowing-Hydrogen and Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reactions of Alcohols, Kenta Yoshida, Kenichi

- Kon, [Ken-ichi Shimizu](#), *Top. Catal.* 2016, 59, 1740–1747 ( 査 読 有 ) , 10.1007/s11244-016-0695-7
3. Catalytic hydrolysis of hydrophobic esters on/in water by high-silica large pore zeolites, S.M.A.H. Siddiki, Takashi Toyao, Kenichi Kon, Abeda S. Touchy, [Ken-ichi Shimizu](#), *J. Catal.*, 344 (2016) 741–748 ( 査 読 有 ) , 10.1016/j.jcat.2016.08.021
4. Supported rhenium nanoparticle catalysts for acceptorless dehydrogenation of alcohols: structure–activity relationship and mechanistic studies, Kenichi Kon, Wataru Onodera, Takashi Toyao, [Ken-ichi Shimizu](#), *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 5864–5870 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C6CY00252H
5. Synthesis of 2,5-disubstituted pyrroles via dehydrogenative condensation of secondary alcohols and 1,2-amino alcohols by supported platinum catalysts, S. M. A. H. Siddiki, Abeda S. Touchy, Chandan Chaudhari, Kenichi Kon, Takashi Toyao, [Ken-ichi Shimizu](#), *Org. Chem. Front.*, 2016, 3, 846–851 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C6QO00165C
6. Machine-learning prediction of the d-band center for metals and bimetals, Ichigaku Takigawa, [Ken-ichi Shimizu](#), Koji Tsuda, Satoru Takakusagi, *RSC Adv.*, 2016, 6, 52587–52595 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C6RA04345C
7. Hydrodeoxygenation of sulfoxides to sulfides by a Pt and MoO<sub>x</sub> co-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst, Abeda Sultana Touchy, S. M. A. Hakim Siddiki, Wataru Onodera, Kenichi Kon, [Ken-ichi Shimizu](#), *Green Chem.*, 2016, 18, 2554–2560 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C5GC02806J
8. Lewis Acid-Promoted Heterogeneous Platinum Catalysts for Hydrogenation of Amides to Amines, [Ken-ichi Shimizu](#), Wataru Onodera, Abeda S. Touchy, S. M. A. H. Siddiki, Takashi Toyao, Kenichi Kon, *ChemistrySelect* 2016, 4, 736–740 ( 査 読 有 ) , 10.1002/slct.201600088
9. Direct Olefination of Alcohols with Sulfones by Using Heterogeneous Platinum Catalysts, S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda Sultana Touchy, Kenichi Kon, [Ken-ichi Shimizu](#), *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 6111 – 6119 ( 査 読 有 ) , 10.1002/chem.201505109
10. Direct Synthesis of Cyclic Imides from Carboxylic Anhydrides and Amines by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a water-tolerant Lewis acid Catalyst, Md. A. Ali, Sondomoyee Konika Moromi, Abeda S. Touchy, [Ken-ichi Shimizu](#), *ChemCatChem*, 2016, 8, 891–894 ( 査 読 有 ) , 10.1002/cctc.201501172
11. Amidation of Carboxylic Acids with Amines by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Reusable Lewis Acid Catalyst, Md. A. Ali, S. M. A. H. Siddiki, Wataru Onodera, Kenichi Kon, [Ken-ichi Shimizu](#), *ChemCatChem*, 2015, 7, 3555–3561 ( 査 読 有 ) , 10.1002/cctc.201500672
12. A Heterogeneous Niobium(V) Oxide Catalyst for the Direct Amidation of Esters, Md. A. Ali, S. M. A. H. Siddiki, Kenichi Kon, [Ken-ichi Shimizu](#), *ChemCatChem*, 2015, 7, 2705–2710 ( 査 読 有 ) , 10.1002/cctc.201500601
13. Acceptorless dehydrogenative synthesis of benzothiazoles and benzimidazoles from alcohols or aldehydes by heterogeneous Pt catalysts under neutral conditions, Chandan Chaudhari, S. M. A. Hakim Siddiki, [Ken-ichi Shimizu](#), *Tetrahedron Letters*, 2015, 56, 4885–4888 ( 査 読 有 ) , 10.1016/j.tetlet.2015.06.073
14. Unprecedented Reductive Esterification of Carboxylic Acids under Hydrogen by Reusable Heterogeneous Platinum Catalysts, Abeda S. Touchy, Kenichi Kon, Wataru Onodera, [Ken-ichi Shimizu](#), *Adv. Synth. Catal.*, 2015, 357, 1499–1506 ( 査 読 有 ) , 10.1002/adsc.201401172
15. Acceptorless dehydrogenative lactonization of diols by Pt-loaded SnO<sub>2</sub> catalysts, Abeda Sultana Touchy, [Ken-ichi Shimizu](#), *RSC Adv.*, 2015, 5, 29072–29075 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C5RA03337C
16. Selective Synthesis of Primary Amines by Reductive Amination of Ketones with Ammonia over Supported Pt catalysts, Yoichi Nakamura, Kenichi Kon, Abeda Sultana Touchy, [Ken-ichi Shimizu](#), Wataru Ueda, *ChemCatChem*, 2015, 7, 921–924 ( 査 読 有 ) , 10.1002/cctc.201402996
17. Selective N-alkylation of indoles with primary alcohols using a Pt/HBEA catalyst, S. M. A. Hakim Siddiki, Kenichi Kon, [Ken-ichi Shimizu](#), *Green Chem.*, 2015, 17, 173–177 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C4GC01419G
18. Synthesis of indoles via dehydrogenative N-heterocyclization by supported platinum catalysts, Sondomoyee Konika Moromi, Abeda Sultana Touchy, S. M. A. Hakim Siddiki, Md. Ayub Ali, [Ken-ichi Shimizu](#), *RSC Adv.*, 2015, 5, 1059–1062 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C4RA11893F
19. Heterogeneous catalysis for the direct synthesis of chemicals by borrowing hydrogen methodology, K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 1412–1427 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C4CY01170H
20. Acceptorless dehydrogenative synthesis of 2-substituted quinazolines from 2-aminobenzylamine with primary alcohols or aldehydes by heterogeneous Pt catalysts, Chandan Chaudhari, S. M. A. Hakim Siddiki, Masazumi Tamura, [Ken-ichi Shimizu](#), *RSC Adv.*, 2014, 4, 53374–53379 ( 査 読 有 ) , 10.1039/C4RA09205H
21. Versatile and Sustainable Synthesis of Cyclic Imides from Dicarboxylic Acids and Amines by

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Base-Tolerant Heterogeneous Lewis Acid Catalyst, Md. Ayub Ali, S. M. A. Hakim Siddiki, Kenichi Kon, Junya Hasegawa, Ken-ichi Shimizu, Chem. Eur. J. 2014, 20, 14256–14260 (査読有), 10.1002/chem.201404538

22. Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglyceride by Pt-loaded Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts, Kenichi Kon, Wataru Onodera, Satoru Takakusagi, Ken-ichi Shimizu, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 3705–3712 (査読有), 10.1039/C4CY00757C

23. Acceptorless dehydrogenative coupling of primary alcohols to esters by heterogeneous Pt catalysts, Sondomoyee Konika Moromi, S. M. A. Hakim Siddiki, Md. Ayub Ali, Kenichi Kon, Ken-ichi Shimizu, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 3631–3635 (査読有), 10.1039/C4CY00979G

24. Versatile and sustainable alcoholysis of amides by a reusable CeO<sub>2</sub> catalyst, S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda Sultana Touchy, Masazumi Tamura, Ken-ichi Shimizu, RSC Adv., 2014, 4, 35803–35807 (査読有), 10.1039/C4RA07419J

25. Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones, Abeda Sultana Touchy, S. M. A. Hakim Siddiki, Kenichi Kon, Ken-ichi Shimizu, ACS Catal., 2014, 4, 3045–3050 (査読有), 10.1021/cs500757k

26. Selective hydrogenation of levulinic acid to valeric acid and valeric biofuels by Pt/HMFI catalyst, Kenichi Kon, Wataru Onodera, Ken-ichi Shimizu, Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 3227–3234 (査読有), 10.1039/C4CY00504J

27. Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone by Ni and MoO<sub>x</sub> co-loaded carbon catalysts, Ken-ichi Shimizu, Shota Kanno, Kenichi Kon, Green Chem., 2014, 16, 3899–3903 (査読有), 10.1039/C4GC00735B

28. Sustainable Heterogeneous Platinum Catalyst for Direct Methylation of Secondary Amines by Carbon Dioxide and Hydrogen, Kenichi Kon, S. M. A. Hakim Siddiki, Wataru Onodera, and Ken-ichi Shimizu, Chem. Eur. J. 2014, 20, 6264–6267 (査読有), 10.1002/chem.201400332

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 清水研一, 金属触媒における活性制御因子: 実験・理論・情報科学によるアプローチ, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会公募シンポジウム, 基調講演, 2016 年 9 月 23 日, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪府吹田市
2. Kenichi Shimizu, “CeO<sub>2</sub>-catalyzed Transformations of Nitriles, Amides and Esters”, Rare Earths 2016, June 5-10, 2016, Sapporo, Japan (Invited Lecture)
3. Kenichi Shimizu, “Cooperative catalysis of

Lewis acid and Pt cluster for hydrogenation of carboxylic acids, amides and CO<sub>2</sub>”, I<sup>2</sup>CNER International Workshop 2016, February 4, 2016, Fukuoka, Ito Campus of Kyushu University, Japan (Plenary Lecture)

4. Kenichi Shimizu, “Heterogeneous catalysis for direct synthesis of chemicals from alcohols, CO<sub>2</sub> and biomass platform compounds”, 25th Annual Saudi-Japan Symposium–2015, December 7-8, 2015, KFUPM, Dhahran, Saudi Arabia,
5. Kenichi Shimizu, “Sustainable heterogeneous catalysis for transformations of CO<sub>2</sub> and biomass platform compounds into chemicals”, 7th China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, November 6-9, 2015, South China University of Technology, Guangzhou, China
6. 清水研一, 担体の協働作用を利用した金属ナノ粒子触媒の高機能化, 第 36 回 触媒学会若手会夏の研修会, 2015 年 8 月 5 日, 伊香保温泉ホテルニュー伊香保
7. 清水研一, 金属の脱水素・水素化能と Lewis 酸・塩基性酸化物の協働作用を利用した化学品合成, 平成 26 年度石油学会北海道支部講演会, 平成 27 年 2 月 20 日, 室蘭工業大学
8. Kenichi Shimizu, “Sustainable heterogeneous Pt catalyst for direct reductive amination of carbon dioxide and levulinic acid to fine chemicals”, Vietnam Malaysia International Chemical Congress, November 7-9, 2014, Hanoi, Vietnam.
9. 清水研一, 二酸化炭素・カルボン酸を還元的に化学品・燃料に変換する固体触媒, 第 114 回触媒討論会, 1G26 依頼講演, 平成 26 年 9 月 25 日, 広島大学
10. Kenichi Shimizu, “Base-Tolerant Lewis Acid Catalysis of Metal Oxides in Transformations of Nitriles, Carboxylic Acids and Amides”, The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, June 25-27, 2014, Melparque-Yokohama, Yokohama, Japan

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 研一 (SHIMIZU KEN-ICHI)  
北海道大学・触媒科学研究所・教授  
研究者番号: 60324000