

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 24 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～2011

課題番号：21360391

研究課題名（和文） 新規な金属水酸化物を前駆体とした担持触媒の開発

研究課題名（英文） Development of efficient supported catalysts using novel metal hydroxide precursors

研究代表者

水野 哲孝（MIZUNO NORITAKA）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：50181904

研究成果の概要（和文）：

本提案研究では、金属水酸化物の特長を利用した高機能固体触媒の開発を行った（担持金属水酸化物触媒）。担持金属水酸化物触媒を用いると、アルコールの酸化反応やアルキンの酸化ホモカップリング反応が効率よく進行した。本提案研究では、(1)アンモニアとアルコールからのニトリル合成、(2)アンモニアの N-アルキル化反応、(3)アジドのニトリルへの酸化反応、という新しい触媒反応も開発することができた。

研究成果の概要（英文）：

In this study, efficient heterogeneous catalysts using metal hydroxides (supported metal hydroxide catalysts) have been developed. Various kinds of functional group transformations, e.g., oxidative dehydrogenation of alcohols and amines and oxidative homocoupling of alkynes can be promoted by the concerted activation of substrates by the Lewis acid and Brønsted base sites on supported metal hydroxide catalysts. In addition, we can successfully develop novel catalytic transformations with metal hydroxide catalysts, (1) direct oxidative synthesis of nitriles from primary alcohols and ammonia, (2) N-alkylation of ammonia (or its surrogates) with alcohols to produce symmetrically substituted tertiary or secondary amines, and (3) oxidation of organic azides to nitriles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

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：金属水酸化物錯体・合成・溶存種・制御・担持

1. 研究開始当初の背景

工業触媒の大部分には担持触媒が用いられている。これらは通常、金属塩化物、金属アンモニウム塩、有機金属化合物などを前駆体として担体上に担持され、その後の焼成により塩素、アンモニア、硝酸、有機物が除去されて調製されている。また、金属化には高

温還元処理も必要となる。したがって、これらの熱処理により活性化金属(酸化物)成分の凝集が進行し、すべての担持金属成分が活性点とはなりえない。近年、環境基準の強化、希少金属資源の不足や価格の高騰に対処するため、金属使用量の大幅な低減かつ一層の高機能化が急務とされている。しかしながら、

これまでの触媒調製法は上述したように出発原料の制限による熱処理により、単核からクラスターというように触媒活性点構造を制御することはほとんど不可能であった。

2. 研究の目的

本申請研究では、(1)金属原料中に塩素、アンモニア、有機物を一切含まない単核ヒドロキソ錯体の調製、(2)単核ヒドロキソ錯体を前駆体とした、pH、濃度、温度等のパラメータ制御による溶存状態の系統的制御、(3)制御された溶存種の担体への固定化、という手法で構造の規定された活性点を有する高機能担持金属（水酸化物）触媒を設計・調製する。本手法で調製した触媒を用いて、グリーンかつ高効率な触媒反応系および新反応の開発を行う。

3. 研究の方法

pH=2 に調製した塩化ルテニウム水溶液 (8.3×10^{-3} M, 60 mL) と Al_2O_3 (2.0 g) の反応によりルテニウムを Al_2O_3 上に固定化しさらに、塩基(NaOH aq. pH=13.2)で処理することにより担持水酸化ルテニウム触媒 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。元素分析より、Ru の担持量は 1.4wt%であった。同様の手法で、担持銅水酸化物触媒などの他の担持水酸化物触媒の調製を行った。触媒反応は、図に示す条件にて行った。

4. 研究成果

(1) 担持水酸化ルテニウム触媒によるアルコールの活性化に関する研究

上記のように調製した担持水酸化ルテニウム触媒 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ が分子状酸素を酸化剤としたアルコールの酸化的脱水素反応に対する優れた不均一系触媒となることを見出した。その高活性の要因は、金属水酸化物が有する Lewis 酸点と Brønsted 塩基点の協奏的機能であることを明らかにした。具体的には、反応速度論・同位体効果、分光学的検討、量子化学計算により、アルコールが Lewis 酸点により活性化され、近傍にある Brønsted 塩基点（水酸基）との反応が容易になり、反応中間体のアルコキシド形成が容易になることが明らかにした（**図 1**）。また、 β -脱離により生成したヒドリド種が分子状酸素と容易に反応することも量子化学計算により明らかにした。

(2) 担持水酸化ルテニウム触媒による新触媒反応の開発

上記のように担持ルテニウム水酸化物触

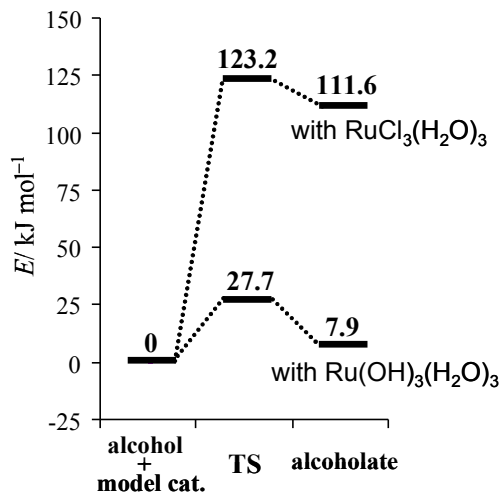


図 1 $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ および $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ を用いたアルコキシド生成の活性化エネルギー。水酸化物を用いた方がアルコキシド生成が容易に進行する。

媒はアルコールを効率よく活性化できる。このことを利用して、①アンモニアとアルコールからのニトリル合成およびアンモニアの N-アルキル化反応、という新しい反応を開発することができた。また、本触媒を用いると、③アジドのニトリルへの酸化反応、が実現できた。

①アンモニアとアルコールからのニトリル合成・アンモニアの N-アルキル化反応

担持水酸化ルテニウム触媒 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒として用いると、種々の 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成が実現できた（**図 2**）。酸化剤は空気(分子状酸素)である。本酸化的ニトリル合成は、1 級

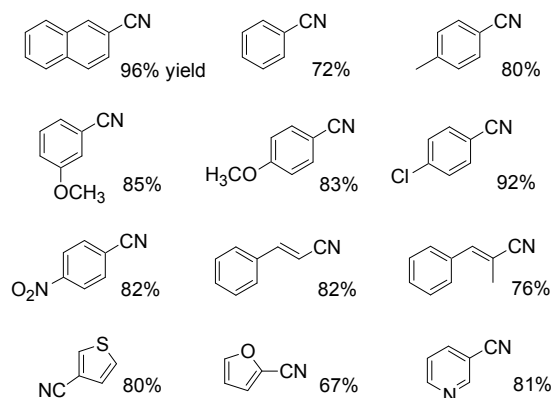
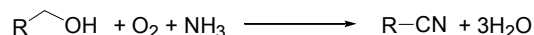


図 2 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒による 1 級アルコールとアンモニアからの酸化的ニトリル合成反応。反応条件： $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 mol%), アルコール (0.5 mmol), アンモニアの THF 溶液 (2 mL, 0.45 M), 120 °C, 空気 (6 atm), 3–7 h。

アルコールのアルデヒドへの酸化、アルデヒドとアンモニアの脱水縮合によるイミン生成、イミンのニトリルへの酸化、という3つの反応からなる。本法は、原子効率が高く副生成物が水のみであるため非常にグリーンなニトリル合成法といえる。

また、アルコールとアンモニアの反応を嫌気雰囲気で行うと、2級・3級アミンが選択的に合成できた(図3)。これらの反応においても Ru(OH)_x/Al₂O₃ は不均一系触媒として機能し、反応終了後回収した触媒は再使用が可能であった。



図3 Ru(OH)_x/Al₂O₃ 触媒によるアルコールを用いたアンモニアのアルキル化反応。反応条件: Ru(OH)_x/Al₂O₃(4 mol%, N に対して), アルコール(2.5 mmol), ウレア(0.25 mmol), 141 °C, Ar(1 atm), 12–24 h. 収率はN基準。

②アジドのニトリルへの酸化反応

ベンジルアジドをモデル基質として、種々の触媒を用いて反応を行った。Ru(OH)_x/Al₂O₃ を用いると反応が効率よく進行し、ベンズニトリルが高収率で得られた(85% yield)。Ru(acac)₃, RuCl₂(PPh₃)₃, Ru₃(CO)₁₂, RuCl₂(bpy)₃, RuCl₃ などの均一系触媒(~16% yield)や、Ru/C、RuHAP (HAP = hydroxyapatite), Ru(OH)_x, RuO₂ などの不均一系触媒(~23% yield)も効果的ではなかった。さらに、Ru(OH)_x と Al₂O₃ の物理混合物を用いても反応はほとんど進行しなかった。したがって、担体上に高分散担持された Ru 水酸化物種が本反応に重要な役割を果たすと考えられる。本反応はまず Ru 水酸化物種の Lewis 酸点と Bronsted 塩基点の作用により、N₂、H₂O の生成を伴い Ru-イミド種が生成する。続くβ-脱離により対応するニトリルが得られる。Ru-ヒドリド種と酸素との反応により Ru-ヒドロキソ種が再生する。

Ru(OH)_x/Al₂O₃ を触媒として用いると、芳香族、脂肪族、ヘテロ原子を有する種々のアジドのニトリルへの酸素化反応が空気(分子状酸素)を酸化剤として効率よく進行することが明らかとなった(図4)。また、本触媒はグラムスケールの反応においても図4の条件と同様に高い活性を示した。反応中に Ru(OH)_x/Al₂O₃ をろ過により除去すると、反応はただちに停止した。このとき反応溶液へのルテニウム種の溶出は観測されなかった。したがって、Ru(OH)_x/Al₂O₃ では、固体触媒表面上でのみ反応が進行していることが明らかとなった。さらに、反応終了後回収した触媒

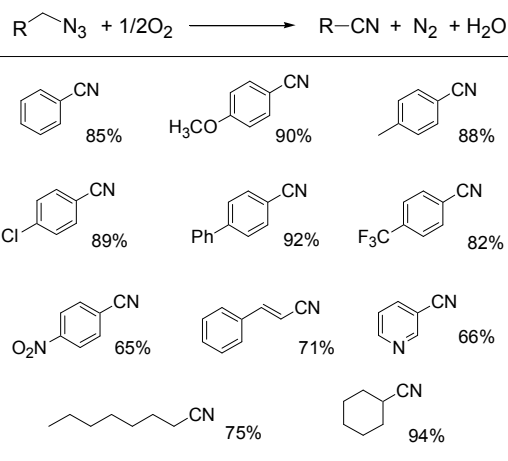


図4 Ru(OH)_x/Al₂O₃ 触媒による有機アジドのニトリルへの酸化反応。反応条件: Ru(OH)_x/Al₂O₃(4 mol%), アジド(0.5 mmol), トルエン(2 mL), 80 °C, 空気(1 atm), 3–24 h.

は活性・選択性を低下させることなく再使用が可能であった。

(3) 担持銅触媒によるアルキンの酸化的ホモカップリング反応の開発

ジエン誘導体は天然化合物、高分子化学、超分子化学、材料化学などの分野で重要な化合物である。ジエンの合成手法で最もよく用いられるもののひとつにアルキンのホモカップリング反応が挙げられる。特に酸素を酸化剤とする反応は原子効率もよく銅塩を触媒とする例が多数報告されているが、触媒の再使用や生成物/触媒の分離という点で有利な不均一系の反応例は少ない。

本研究期間中に我々は、チタニア担持銅水酸化物触媒を用いると酸素を酸化剤とした末端アルキンの酸化的ホモカップリング反応が効率よく進行することを見出した。反応は不均一系で進行し、種々の芳香族および脂肪族アルキンに対して適用可能であった。しかしながら、反応中に不活性な1価の銅アセチリド種が生成するために、再使用が困難、TONやTOFが小さいといった問題があった。

これらの問題は銅の再酸化反応を促進させることで改善されると考えた。基質から分子状酸素への速やかな電子移動を可能とする触媒設計を行った。マンガ酸化物の酸化還元電位 MnO₂/Mn₂O₃ (1.04 V) は Cu²⁺/Cu⁺ (0.67 V) と O₂/H₂O (1.23 V) との間に位置することから適切な電子伝導体になると考えた。すなわち、マンガ酸化物に担持した銅水酸化物触媒においては、マンガ酸化物は担体みならず速やかな電子移動を可能とする媒体としても機能することが期待される(図5)。本研究では特に、高表面積、電子伝導性、酸素還元能を有する OMS-2 に着目した。

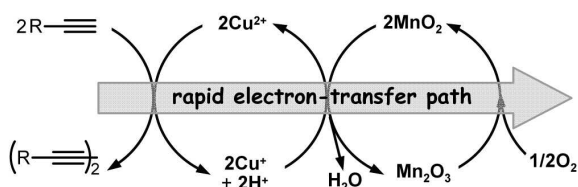


図 5 アルキンの酸化カップリングのための高機能固体触媒設計戦略.

担持銅水酸化物触媒 ($\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{OMS-2}$) は研究方法で示した手法で調製した。本触媒はフェニルアセチレンのカップリング反応に対して高い触媒活性を示し、1,4-ジフェニルブタジインが 90% の収率で得られた。同様の条件下で $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ 触媒を用いるとジインの収率は僅か 12% であった。このとき反応初速度はそれぞれ $88.4, 5.1 \text{ mM min}^{-1}$ であり、銅種の再酸化反応が OMS-2 によって促進されていることが示唆された。このことは触媒寿命の向上にも大きな影響を与えた。反応後に回収した $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{OMS-2}$ 触媒は再使用が可能であり、13 回目の再使用においてもジインが収率 90% で得られた。

アルゴン雰囲気下で反応を行ったところ、 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ 触媒では加えた銅 $10 \mu\text{mol}$ に対して $9.3 \mu\text{mol}$ のジインが生成した。このことはほぼ全ての銅(II)種が銅(I)種に還元されたこと、担体の TiO_2 は反応に関与していないことを示唆している。一方、 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ 触媒を用いて同様の反応を行った場合では 20 min

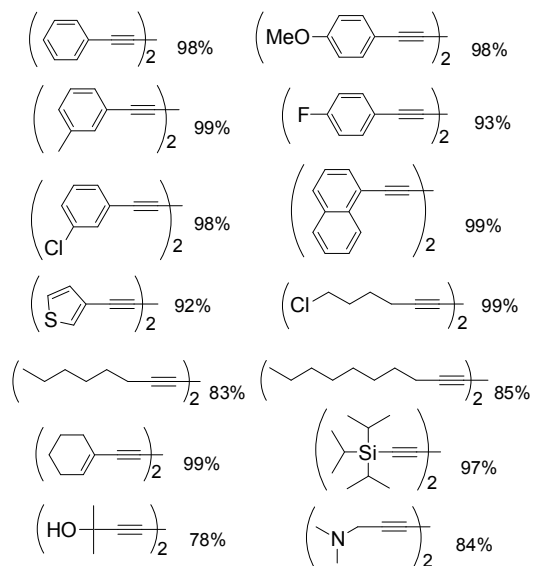
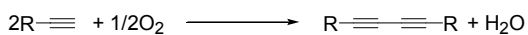


図 6 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{OMS-2}$ 触媒によるアルキンの酸化的ホモカップリング反応。反応条件： $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{OMS-2}$ (2–10 mol%)，アルキン (0.5 mmol)，トルエン (2 mL)， 100°C ， O_2 (1 atm)，10 min.

で $220 \mu\text{mol}$ と加えた銅量以上のジインが生成した。すなわち、OMS-2 中の 4 価のマンガン種が酸化剤として機能することで銅種の再酸化反応が進行することが示唆された。

最後に $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ 触媒の基質適用性の検討を行った (図 6)。基質には種々の脂肪族および芳香族アルキンを用いることが可能であり、置換基の電子求引性・供与性あるいは位置に関わらず対応するジインが高収率で得られた。

以上の (1) ~ (3) の研究成果はオリジナルなものである。本研究で開発した反応系は、従来使用されている触媒と比べて、高活性、高選択的、クリーン、経済的、である。特に医薬品や農薬などのファインケミカルズ合成の現行プロセスでは、副生廃棄物の量が圧倒的に大きい、これらを上記の反応系を新しい環境調和型のプロセスに転換できる可能性がある。また、新規な固体触媒設計の方法論を提供する点で学術的にも波及効果は大きいと思われる。

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 9 件)

(1) Efficient Catalytic Synthesis of Tertiary and Secondary Amines from Alcohols and Urea, J. L. He, J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 9888-9891 (2009). DOI: 10.1002/anie.200905385

(2) Catalytic Oxidative Synthesis of Nitriles Directly from Primary Alcohols and Ammonia, T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 6286-6288 (2009). (Hot paper) DOI: 10.1002/anie.200900418

(3) Heterogeneously Catalyzed Efficient Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Supported Copper Hydroxide on Titanium Oxide, T. Oishi, T. Katayama, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, 15, 7539-7542 (2009). DOI: 10.1002/chem.200901080

(4) The "Borrowing Hydrogen Strategy" by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts: Synthetic Scope of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Amines, K. Yamaguchi, J. He, T. Oishi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, 16, 7199-7207 (2010). DOI: 10.1002/chem.201000149

(5) Theoretical and Experimental Studies on Reaction Mechanism for Aerobic Alcohol Oxidation by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts,

F. Nikaidou, H. Ushiyama, K. Yamaguchi, K. Yamashita, N. Mizuno,
J. Phys. Chem. C, 114, 10873-10880 (2010).
DOI: 10.1021/jp101692j

(6) Green Functional Group Transformations by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts,

K. Yamaguchi, N. Mizuno,
Synlett, 2365-2382 (2010).
DOI: 10.1055/s-0030-1258565

(7) Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes by Supported Tungsten Oxide Catalyst,

K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Hirata, S. Nojima, N. Mizuno,
Angew. Chem. Int. Ed., 50, 12062-12066 (2011)
DOI: 10.1002/anie.201106064

(8) Conceptual Design of Heterogeneous Oxidation Catalyst: Copper Hydroxide on Manganese Oxide-Based Octahedral Molecular Sieve for Aerobic Oxidative Alkyne Homocoupling,

T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno,
ACS Catal., 1, 1351-1354 (2011).
DOI: 10.1021/cs200388v

(9) Aerobic Oxidative Transformation of Primary Azides to Nitriles by Ruthenium Hydroxide Catalyst,

J. L. He, K. Yamaguchi, N. Mizuno,
J. Org. Chem., 76, 4606-4610 (2011).
DOI: 10.1021/jo2004956

[学会発表] (計 8 件)

(1) Noritaka Mizuno
Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts,
International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIV, 2009/9/17, ストックホルム

(2) Noritaka Mizuno
Design of Highly Functionalized Polyoxometalate-based Nano-structured Catalysts,
Frontiers in Metal Oxide Cluster Science, 2010/07/14, イスラエル・エルサレム

(3) Kazuya Yamaguchi, Jinling He, Noritaka Mizuno,
Aerobic Oxidative Transformation of Azides to

Nitriles by Supported Ruthenium Hydroxide Catalyst,
International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XV, 2011/09/13, ベルリン

(4) 大石高路, 山口和也, 水野哲孝
担持銅水酸化物触媒による末端アルキンの酸化的ホモカップリング反応
第 44 回酸化反応討論会
2011 年 11 月 5 日, 大阪

(5) 山口和也, 水野哲孝
担持ルテニウム水酸化物触媒によるアジドからの酸化的ニトリル合成
第 44 回酸化反応討論会
2011 年 11 月 5 日, 大阪

(6) 水野哲孝
地球にやさしい環境材料開発
世界化学年カウントダウン記念シンポジウム
2011 年 12 月 1 日, 東京

(7) 大石高路, 山口和也, 水野哲孝
末端アルキンの酸化的ホモカップリング反応に対する高機能担持銅水酸化物触媒の研究
日本化学会第 92 春季年会
2012 年 3 月 25 日, 横浜

(8) 野島晋, 鎌田慶吾, 米原宏司, 住田康隆, 平田和久, 水野哲孝
担持酸化タングステン触媒を用いたアルケンのエポキシ化反応
日本化学会第 92 春季年会
2012 年 3 月 25 日, 横浜

[図書] (計 2 件)

(1) 内田さやか, 水野哲孝 (分担執筆)
錯体化学選書 7 「超分子錯体」(藤田誠, 塩谷光彦 監修), 三共出版, 2009.

(2) 水野 哲孝, 山口 和也 (分担執筆)
触媒調製ハンドブック, エヌ・ディー・エス, 2011.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/japanese/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 哲孝 (MIZUNO NORITAKA)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：50181904

(2) 研究分担者

内田 さやか (UCHIDA SAYAKA)
東京大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究者番号：10361510
(平成 21 年度のみ)

鎌田 慶吾 (KAMADA KEIGO)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：40451801