

## 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 5月 9日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560796

研究課題名（和文） 分子構造設計による新規ヘテロポリ酸触媒の開発

研究課題名（英文） Development of new heteropoly acid catalysts

研究代表者

定金 正洋（SADAKANE MASAHIRO）

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10342792

研究成果の概要（和文）：1) Preyssler型ヘテロポリ酸( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ )およびその金属置換体が硫酸やこれまでに酸触媒として実績の高いKeggin型リンタングステン酸( $H_3PW_{12}O_{40}$ )よりプロトンあたりの酸強度が高いこと、また、優れた酸触媒であることを明らかにした。2) ルテニウム置換Keggin型ヘテロポリアニオンのルテニウムがルイス酸点として働くことピリジン化合物との反応性から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We could demonstrate that 1) Preyssler-type heteropoly acids ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$  and its derivatives) have stronger acid site compared to  $H_2SO_4$  and the most known heteropoly acid, Keggin-type phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), and 2) Ru in Ru-substituted heteropoly anion can act as a Lewis acid site by reacting Ru with pyridine derivatives (Lewis base).

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研ひの分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：ポリオキシメタレート、酸触媒、触媒調製化学

## 1. 研究開始当初の背景

近年高まりを見せているバイオマス転換を速やかに進行させるためには多くの場合酸触媒が必要となる。様々な酸触媒のなかでもヘテロポリ酸と呼ばれる化合物に注目が集まっている。

ヘテロポリ酸とはタングステン酸またはモリブデン酸とリン酸またはケイ酸が縮合した分子性多金属酸であり、酸強度は硫酸やゼオライトなど他の酸に比べて高い化合物

である。

強い酸性質に加えて、ヘテロポリ酸は、1) 酸性度、2) 酸化還元特性、および 3) 溶解度の制御が可能という特徴を持つ。更に、これら分子（1次構造）としての性質に加えて、4) 自己集積化制御（2次構造）により、細孔の形成およびその制御が可能であり、触媒物質として非常に優れている。

酸触媒としてヘテロポリ酸は非常に魅力的な化合物であるが、利用できるヘテロポリ酸は市販のケギン型4種類( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,

$H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  と  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ )に限られており、選択肢は少ない。この弱点を克服し、ヘテロポリ酸を幅の広い酸触媒としてパワーアップするために、分子構造設計により新しいヘテロポリ酸触媒の開発を行うという着想に至った。

## 2. 研究の目的

2つの研究目的(1) 強酸性を示す新規ヘテロポリ酸触媒の開発と(2)新規不斉ルイス酸触媒開発をあげた。

### (1) 強酸性を示す新規ヘテロポリ酸触媒の開発

ヘテロポリ酸の構造と酸強度の関係は Keggin 型 ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) < Dawson 型 ( $H_6P_2W_{18}O_{62}$ )である。Dawson 型は Keggin 型ヘテロポリ酸が縮合したものであり、縮合により、タングステン当たりの負電荷が高くなる上に安定性も増すためである。このことから、更に縮合が進んだ Preyssler 型( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ )リンタングステン酸にもっと高い酸強度が期待できる。しかしながら、Preyssler 型は合成に水熱条件を必要とするなど、合成精製が複雑で、触媒研究者にはこれまで注目されていなかった。最近、我々は Preyssler 型が Keggin 型と同等以上の酸触媒活性を示すことを、予備実験で見出している。申請者がこれまで培った水熱法によるヘテロポリ酸縮合技術を Preyssler 型分子合成に展開し、簡便な合成法の開発、酸性質の定性的かつ定量的分析、それと組み合わせた酸触媒活性を系統的に検討し、新しい酸触媒の開発を行うことを目標とした。

### (2)新規不斉ルイス酸触媒開発

申請者は Keggin 型ヘテロポリ酸の W を Ru に置換した化合物 ( $[SiW_{11}O_{39}Ru]^{5-}$ ) の合成、構造解析および物性研究を行ってきた。最近、これまでの予備実験で、この Ru がルイス酸点として機能し、エポキシド化合物の開環エステル化触媒として働くことを見出した。ヘテロポリ酸にルイス酸性が発現した数少ない例の1つである。

Ru 置換 Keggin 型ヘテロポリ酸は活性中心の Ru 上に対称面が通る *meso* 体であるため、Ru 周りはプロキラルな環境で、不斉構築が容易である。申請者は、Ce 置換体がアミノ酸との相互作用により、ジアステレオマー化することを見出している。この相互作用を利用して、Ru 周りに不斉環境を導入し、新規不斉ルイス酸触媒を開発することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 強酸性を示す新規ヘテロポリ酸触媒の開発

まずは、Preyssler 型リンタングステン酸 ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) (図 1(a)) を純度良く得ることが出来る合成法を検討する。その後、酢酸エチルの加水分解反応をモデル反応に用いて、酸触媒としての性能を硫酸や Keggin 型リンタングステン酸 ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) と比較し、利点弱点を理解する。その後、セルロースの加水分解などバイオマス転換反応への応用を試みる。

### (2)新規不斉ルイス酸触媒開発

まずは、Keggin 型ヘテロポリ酸の W を Ru に置換した化合物  $[SiW_{11}O_{39}Ru]^{5-}$  (図 1 (b)) の Ru がルイス酸点として働くかどうかを確認するために Ru がルイス塩基と反応するかどうかを検証する。その後、ルイス酸触媒としての応用を試みる。

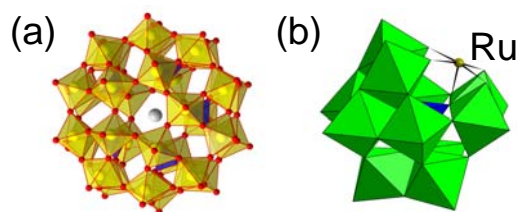


図 1. ヘテロポリ酸の構造(a) Preyssler 型リンタングステン酸( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ )と(b)Ru 置換 Keggin 型シリコタングステート ( $[SiW_{11}O_{39}Ru]^{5-}$ )の構造(ポリヘドラル表記)。

## 4. 研究成果

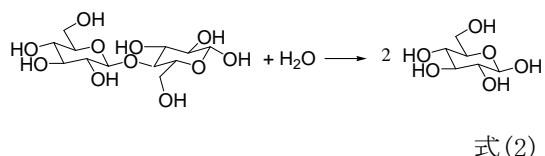
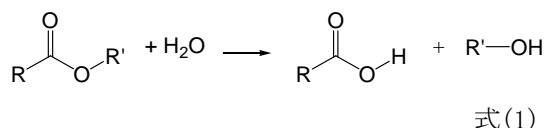
### (1) 強酸性を示す新規ヘテロポリ酸触媒の開発

まず Preyssler 型リンタングステン酸 ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) を純度良く得ることが出来る合成および精製法を見出した。まず、Preyssler 型リンタングステン酸 ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) のカリウム塩 ( $K_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) を合成し、水から再結晶化することで純度の良い Preyssler 型リンタングステン酸のカリウム塩 ( $K_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) を精製し、その後、プロトン形イオン交換樹脂 (Dowex50W) を用いてカリウムをプロトンに交換することで純度の良い Preyssler 型リンタングステン酸 ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) を得ることに成功した。カリウム塩の再結晶により繰り返し不純物を取り除くこととイオン交換樹脂の選択が重要である。Preyssler 型リンタングステン酸 ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) は  $^{31}P$ -NMR、 $^{183}W$ -NMR、IR および全元素分析によって分析し、純度が高いことを確認した。

Preyssler 型ヘテロポリ酸 ( $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ ) の熱安定性、水中での pH 安定性、および酸触媒活性の検討を行った。現在、酸触媒として実績の高い Keggin 型ヘテロポリ酸 ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) と比較すると Preyssler 型ヘテロ

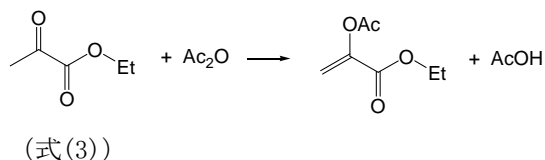
ポリ酸固体状態での熱安定性は低いが、水溶液中では広範囲で安定であることが分かった。また、トリメチルホスフィンオキシドをプローブ分子として用いた酸強度測定を行うと、Preyssler 型ヘテロポリ酸はプロトンあたり Keggin 型ヘテロポリ酸より高い酸強度を示すことが明らかとなった。

酸触媒反応としては水溶液中での酢酸エチルおよびセロビオースの加水分解反応を検討した(式(1)と(2))。両反応に対して Preyssler 型ヘテロポリ酸はプロトンあたり Keggin 型ヘテロポリ酸とほぼ同程度の活性を示した。この値は強酸として知られる硫酸の約 1.5 倍の高活性である。また、Preyssler 型ヘテロポリ酸は Keggin 型ヘテロポリ酸にくらべプロトン密度が 2 倍ほど高いので、重量あたりの触媒活性は Keggin 型ヘテロポリ酸のほぼ 2 倍と非常に高い活性が得られた。



更に様々なエステル類の加水分解を行ったところ、酢酸メチルや酢酸エチルなどの小さい分子に対しては Preyssler 型ヘテロポリ酸はプロトンあたり Keggin 型ヘテロポリ酸と同程度の触媒活性を示したのに対して、エステル基が大きくなると触媒活性は低下し、Preyssler 型ヘテロポリ酸はプロトンあたり Keggin 型ヘテロポリ酸より活性が低くなることが明らかとなった。(雑誌論文 2)

また、バイオマス材料の 1 つである乳酸のエチルエステルのアセチル化(式(3))にも高い触媒活性を示すことがわかった。(雑誌論文 5)



Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )の酸強度、安定性および触媒活性を硫酸や Keggin 型( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )と比較した例はこれまでになく新しいものであり、Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )の今後の酸触媒としての応用に有用なデータを示せた。

Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )は円盤状の分子の中心に空洞があり、その中に Na(+) が存在している。(図 1(a))その Na(+) は Na(+) とイオン半径が近いイオンと交換することが可能である。Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )の弱点である熱安定性の低さを解決するため、更に酸触媒性能を変化させることを目的として中心 Na(+) を他のイオンと交換することを試みた。中心に存在する Na(+) をイオンを他のイオン(Ca(2+), Y(3+), Bi(3+), Ce(3+), Eu(3+), Lu(3+))に変換すると分子全体の負電荷が変わるのでその物性(熱安定性や酸強度)を変えることを期待した。

条件検討の結果、純度良く Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14-n}\text{XP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )分子中に Ca(2+, n=1), Y(3+, n=2), Bi(3+, n=2), Ce(3+, n=2), Eu(3+, n=2)を導入した化合物の合成に成功した。Preyssler 型リンタングステン酸のカリウム塩( $\text{K}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )と導入したい金属の硝酸塩、塩化物または酢酸塩を水熱条件下で反応させることで中心イオンを交換し、再結晶化により純度を上げた後に、プロトン型イオン交換樹脂を用いてカリウムをプロトンに交換した。

得られた化合物の水溶液中での酸強度(トリメチルホスフィンオキシドをプローブ分子)、酢酸エチル加水分解酸触媒能、およびセロビオース加水分解酸触媒能を測定し、3 価のイオンを導入すると Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )よりも高い酸性度を有することを明らかにした。また、元の Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )より熱安定性を 50 度から 100 度程度向上させる事ができた。

Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ )の中心イオンの Na(+) を他のイオンに変えた Preyssler 型ヘテロポリ酸( $\text{H}_{14}\text{XP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ , X=Bi, Y, Ca, Eu, Ce)の合成と構造解析はこれまでにない新規なものである。また、中心イオンを変えて熱安定性や酸触媒能を比較した例もこれまでにない新しいものであり、今後の Preyssler 型ヘテロポリ酸を用いた酸触媒開発に役立つデータを示すことができた。

## (2)新規不斉ルイス酸触媒開発

ルテニウム置換 Keggin 型ヘテロポリ酸( $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}]^5$ )の Ru(3+)のルイス酸性を確認することを目的としてルイス塩基であるピリジンと反応させたところ、ルテニウムとピリジンの窒素が反応し、ルテニウム置換 Keggin 型ヘテロポリ酸のルテニウムがルイス酸として機能することを明らかにできた。ピリジンが Ru に Ru-N 結合を介して結合していることは IR および単結晶構造解析を用い

て確認した。また、目的化合物が純度良く得られていることの確認は CV、XANES および元素分析により確認した。

更にこの Keggin 型ヘテロポリ酸中に導入した Ru は高原子価状態が安定されることを見出した。これはヘテロポリ酸配位子がアニオン性であるためである。このことは Ru のルイス酸性を低下させることになり、強いルイス酸を必要としない反応へ応用する必要がある。

ピリジンを他のピリジン誘導体 (4-カルボキシピリジン、4-メタノールピリジン、4,4'-ビピリジン、4-アセトアミドピリジン) に変えた化合物でも同様の Ru-N 結合を持つ化合物の合成が出来た。単結晶構造解析の結果、電子吸引性のピリジン誘導体 (4-カルボキシピリジンおよび 4,4'-ビピリジン) を持つ化合物の場合、結晶中ではピリジン部位の  $\pi$ - $\pi$  相互作用により 2 量化していることが分かった。この 2 量化合物を水に溶解させると 2 量化は離れ、単量体で存在していることも明らかになった。(図 2) また、4-アセトアミドピリジンを有する化合物では結晶中でも 2 量化は見られなかった。(雑誌論文 1)

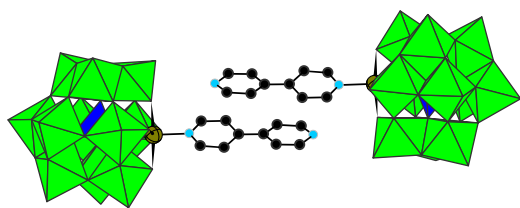


図 2.  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{III})(4,4'\text{-bpy})]^{5-}$  の 2 量化合物の構造

ピリジンと同様にルイス塩基性を示す dimethyl sulfoxide (dmsO) も Ru に配位し、Ru-S 結合を持つ化合物 ( $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{II})(\text{dmsO})]^{5-}$ ) が得られることを明らかにした。構造は CV、XANES、単結晶構造解析、IR および元素分析によって明らかにした。(雑誌論文 3)

ルイス酸性を示すことが知られている Hf を導入した新規ヘテロポリ酸  $[\text{Hf}_4(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(x\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{12-}$  ( $x = \alpha, \beta$ ) の合成と構造解析に成功した。出発原料と反応条件を変えることでヘテロポリ酸分子の構造を  $\alpha$  体と  $\beta$  体と変えることが出来ることを見出した。構造は IR、CV、元素分析および単結晶構造解析により分析した。(雑誌論文 4)

ルテニウム置換 Keggin 型ヘテロポリ酸中の Ru がルイス酸性を示すことを見出した。また、この化合物の基礎物性も得た。これらは今後の酸触媒開発に重要なデータである。

## 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 5 件)

1. “Stabilization of high valence ruthenium in silicotungstate ligand. Preparation, structural characterization, and redox studies of ruthenium(III) substituted  $\alpha$ -Keggin-type silicotungstates with pyridine ligands,  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Py})]^{5-}$ .”

M. Sadakane, S. Moroi, Y. Iimuro, N. Izarova, U. Kortz, S. Hayakawa, K. Kato, S. Ogo, Y. Ide, W. Ueda, T. Sano

*Chem. Asian J.*, 2012, in press, asia.201100853. 査読有り

2. “Thermal stability and acid strength of Preyssler-type phosphotungstic acid,  $\text{H}_{14}[\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}\text{Na}]$ , and its catalytic activity for hydroxylation of alkyl acetate”

M. Sadakane, Y. Ichi, Y. Ide, T. Sano

*Z. anorg. allgem. Chem.* **2011**, 637, 2120-2124. 査読有り

3. “Preparation and structural characterization of Ru(II)-DMSO and Ru(III)-DMSO-substituted  $\alpha$ -Keggin-type phosphotungstates,  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{II})\text{DMSO}]^{5-}$  and  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{III})\text{DMSO}]^{4-}$ , and catalytic activity for water oxidation”

M. Sadakane, N. Rinn, S. Moroi, H. Kitatomi, T. Ozeki, M. Kurasawa, M. Itakura, S. Hayakawa, Kazuo Kato, M. Miyamoto, S. Ogo, Y. Ide, T. Sano

*Z. anorg. allgem. Chem.* **2011**, 637, 1467-1474. 査読有り

4. “Alpha and beta isomers of tetrahafnium (IV) containing decatungstosilicate  $[\text{Hf}_4(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(x\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{12-}$  ( $x = \alpha, \beta$ )”

A. S. Assran, S. S. Mal, N. V. Izarova, B. Milev, A. Banerjee, A. Suchopar, M. Sadakane, U. Kortz

*Dalton Trans.* **2011**, 40, 2920-2925. 査読有り

5. “Influence of structural differences and acidic properties of phosphotungstic acids on their catalytic performance for acylation of pyruvate ester to  $\alpha$ -acyloxyacrylate ester”

W. Ninomiya, M. Sadakane, Y. Ichi, T. Yasukawa, K. Ooyachi, T. Sano, W. Ueda

*Catal. Today*, **2011**, 164, 107-111. 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

1. 市悠太郎・井出裕介・定金正洋・佐野庸治

「Preyssler型リンタングステートとDODAカチオンから成る複合体の構造制御」  
第108回触媒討論会、平成23年9月21日、北見（北見工業大学）

2. 師井 幸恵、Maria Barsukova、Natalya Izarova、Bassem Bassil、井出 祐介、Ulrich Kortz、佐野 庸治、定金 正洋

「ピリジン誘導体の配位したルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレートの構造解析と性質」

第61回錯体化学討論会、平成23年9月18日、岡山（岡山理科大学）

3. 師井幸恵、早川慎二郎、井出裕介、佐野庸治、定金正洋

「ピリジン誘導体の配位したルテニウム置換ケギン型シリコタングステートの合成、構造解析と酸化還元特性」

第60回錯体討論会、平成22年9月30日、大阪（大阪国際交流センター）

4. 市悠太郎、井出裕介、佐野庸治、定金正洋

「Preyssler型リンタングステン酸によるエステル類の加水分解反応」

第106回触媒討論会、平成22年9月17日、山梨（山梨大学）

5. 師井幸恵、近江靖則、佐野庸治、定金正洋

「ピリジンの配位したルテニウム置換型ケギン型ポリオキソメタレートの合成と酸化還元特性」

日本化学会第90回春季年会、平成22年3月26日、大阪（近畿大学）

6. 市悠太郎、近江靖則、佐野庸治、定金正洋

「Preyssler型リンタングステン酸の酸触媒としての応用」

日本化学会第90回春季年会、平成22年3月26日、大阪（近畿大学）

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

定金 正洋 (SADAKANE MASAHIRO)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10342792

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：