

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686091

研究課題名(和文) タングステートの構造制御に立脚した高機能触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Highly Functionalized Catalysts Based on Structure Control of Tungstates

研究代表者

鎌田 慶吾 (Kamata, Keigo)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：40451801

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,900,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究では、分子性酸化物クラスターであるタングステートの触媒活性点構造を原子・分子レベルで制御することで全てのタングステンが活性点となる高機能酸化能触媒を合成し、これら触媒による有害な副産物を生成しない選択酸化を中心とした有機合成プロセスの開発を行った。具体的には、新規四核ペルオキシタングステートの合成とその触媒特性、単核オキシジペルオキシタングステートの合成と高活性四核種の新たな高収率合成法の開発、リン中心四核ペルオキシタングステート/イミダゾール触媒系による過酸化水素を酸化剤とした環状脂肪族アルケンの高選択的エポキシ化反応、などについて行った。

研究成果の概要(英文)：In this work, we controlled the catalytically active sites of polyoxometalates at atomic and/or molecular levels and developed highly functionalized oxidation catalysts, in which all tungsten atoms can work as active sites for selective oxidation of hydrocarbons with green oxidants such as hydrogen peroxide and molecular oxygen. The details are as follows: (i) Investigation of reaction mechanism for epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by a protonated tetranuclear peroxotungstate with NMR spectroscopy, kinetics, and DFT calculations, (ii) synthesis of a novel all-inorganic mononuclear chloro oxo diperoxotungstate applicable to the high-yield synthesis of an active protonated tetranuclear peroxotungstate, and (iii) highly selective epoxidation of cycloaliphatic alkenes with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by a phosphorus-centered tetranuclear peroxotungstate/imidazole.

研究分野：触媒化学

キーワード：タングステート 触媒 酸化 多核錯体

### 1. 研究開始当初の背景

化学合成プロセスにおけるグリーンケミストリーという観点から、多量の副生廃棄物を軽減し、毒性の高い試薬や溶媒を用いない触媒的手法を確立することが不可欠である。酸化反応は化学プロセスの3割を占める最も基本的かつ重要な反応の一つであるが、反応制御の観点からは今なお多くの課題を抱えている。重金属塩や硝酸などの量論酸化剤と比較して、水のみが副生成物である過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)や分子状酸素(O<sub>2</sub>)は理想的な酸化剤である。金属錯体や酵素は優れた触媒活性を示すが、有機配位子が触媒反応中に分解・酸化されるため、これらをそのまま触媒として酸化プロセスを構築することは極めて困難である。

申請者は研究開始当初の段階で、適切な中心元素と多核活性サイトを有する高機能タングステート触媒の合成法を独自に開発し、これら触媒がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>を酸化剤とした有機基質の選択酸化反応に高い活性・特異的選択性を示すことを見出していた。例えば、欠損部を選択的にプロトン化した欠損種[γ-SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>の合成に成功し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>有効利用率ほぼ100%となるプロピレンのエポキシ化反応を実現した。一方、欠損部の2つのタングステンのみがH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を活性化し、残りの8つは活性点とはならないという問題点があった。そのような研究背景の下、金属使用量軽減を目指したセレン中心と二核種の活性点構造のみを抽出したセレン中心2核種[SeO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>の合成に成功し、更なる高活性化への新しい触媒設計指針や方法論の開拓は重要な課題であった。

### 2. 研究の目的

本申請研究では、分子性酸化物クラスターであるタングステートの触媒活性点構造を原子・分子レベルで制御し、触媒活性点上で酸化剤や基質の活性化を行い有害な副産物を生成しない有機合成プロセスの開発を目的とした。堅固なクラスター骨格中に生成するペルオキシ種はその構造上の歪みから高い反応性を有するが、全ての金属成分が活性点とはなりえない。また、タングステンのみから構成される触媒は低活性であり、触媒の高機能化には無機・有機配位子や添加剤などを必要するため、担持触媒前駆体として適していない。したがって、全てのタングステンが活性点となる高機能酸化触媒を開発する。これらタングステートを前駆体とし、活性点構造を制御した担持タングステン触媒の調製も視野に入れた。設計したタングステート触媒を用いて、選択酸化反応を中心とした触媒反応を行った。反応における最適な活性点・酸化活性種の幾何構造などを検討し、その反応機構の解明を行った。このようにして得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発を行った。

### 3. 研究の方法

本申請研究では、以下の3つの目標を設定し、相互にバランスをとりながら研究を展開した。

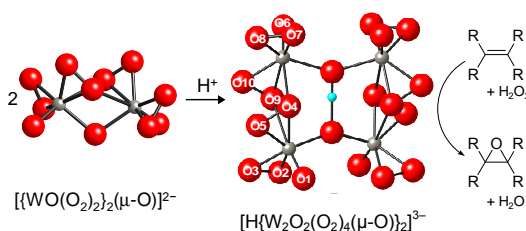
(1) 「触媒の分子設計」: 全てのタングステンが活性点となりうる高機能酸化触媒の分子設計・合成を行った。これらタングステートを前駆体とした担持金属酸化物触媒の調製も目指した。

(2) 「触媒反応系の開発」: 3(1)で開発した触媒を用いて、基礎化学品・電子材料・医薬品の触媒的合成、等の課題に主眼を置いて触媒反応系の開発を行った。具体的には、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>を用いたグリーン選択酸化反応を中心に検討する。

(3) 「反応機構の解明」: 種々の分光・物理化学・計算化学的手法を用いて、触媒の構造・反応特性・活性中間体の相関を明らかにし、得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発・新規な反応系開拓へと展開する。

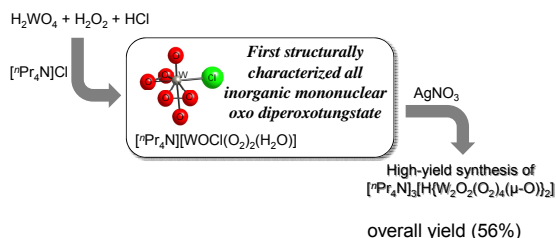
### 4. 研究成果

(1) 新規四核ペルオキシタングステートの合成とその触媒特性



過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応において、プロトン添加による二核ペルオキシタングステートの著しい活性向上を見出し、既存のタングステン触媒の中で最高活性を示す新規四核ペルオキシタングステート[H{W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ-O)}<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>の合成に成功した。単結晶構造解析の結果から、プロトンを中心に捕捉したタングステン四核構造を有していることが明らかとなった。触媒活性とDFT計算・<sup>183</sup>W NMR結果の詳細な検討から、プロトン化によりタングステーン酸素の結合距離が増大することでタングステンのルイス酸性が向上し、反応性が飛躍的に向上することを見出した。本系はアルケンのみならず、種々のアミン、シラン、スルフィドからN-オキド、シラノール、スルフォキドへの選択酸化反応にも適用可能であった。さらに、速度論、量子化学計算、<sup>17</sup>O NMRを用いたエポキシ化反応機構の検討を行い、四核種が活性種であること、四核種からアルケンへの酸素挿入ステップが律速段階であること、水と四核種との反応により脱プロトン化したエポキシ化反応に不活性な四核種が生成すること、を明らかとした。

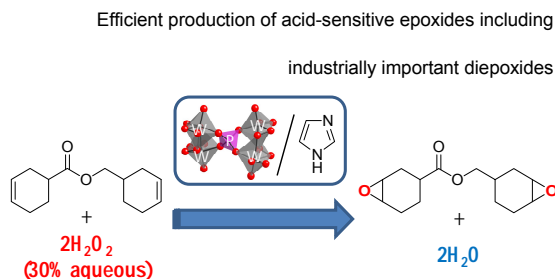
(2) 単核オキソジペルオキシタングステートの合成と高活性四核種の新たな高収率合成法の開発



[cf. 28% according to the previous method]

4 (1)で見いだした過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応において既存のタングステン触媒の中で最高活性を示すプロトン化された四核ペルオキシタングステートの新規合成方法の開発に成功した。タングステン酸、過酸化水素、塩酸の反応混合溶液にテトラプロピルアンモニウムクロリドを添加することで、新規なクロロ口基をもつ単核オキソジペルオキシタングステートを合成した。単結晶構造解析の結果から、各結合距離は  $\text{W}-\text{O}_{\text{peroxo}}$  (1.938-1.953 Å),  $\text{W}=\text{O}$  (1.689 Å),  $\text{O}-\text{O}$  (1.492 and 1.503 Å),  $\text{W}-\text{Cl}$  (2.366 Å)となり、従来のペルオキシタングステートやクロロタングステン錯体と同程度であった。また、元素分析、赤外分光スペクトル、ラマン分光スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、質量分析の結果から、固体構造が溶存状態においても保持されることが明らかとなった。このクロロ口基を有する単核ペルオキシタングステートと硝酸銀との反応によりプロトン化された四核ペルオキシタングステートが生成し、その収率は従来の二核ペルオキシタングステートと過塩素酸との反応により合成する手法と比べて大きく向上した。

(3) リン中心四核ペルオキシタングステート/イミダゾール触媒系による過酸化水素を酸化剤とした環状脂肪族アルケンの高選択的エポキシ化反応



過酸化水素を酸化剤とした環状脂肪族アルケンのエポキシ化反応において、イミダゾールの存在下でリン中心四核ペルオキシタングステートが高選択的にエポキシドを与えることを見いだした。本触媒は、他のタン

グステート触媒よりも高い触媒活性・エポキシド選択性を示した。四核種・イミダゾール系を用いることで、様々な環状脂肪族アルケンを工業的に重要なジエポキシドを含む酸に敏感なエポキシド類へと高選択的に変換可能であり、ほぼ量量の過酸化水素のみを用いた高い収率を得た。NMR 測定から、イミダゾールがプロトンアクセプターとしてだけでなくルイス塩基として作用することで、著しく酸触媒作用によるエポキシドの閉環反応を抑制していることが明らかとなった。

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] “Heterogeneously Catalyzed Selective Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide by  $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$  Supported on Zinc-Modified Tin Dioxide”, Susumu Nojima, Keigo Kamata, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 1097–1104. [Selected as an “Inside Cover”] DOI: 10.1002/cctc.201402975 【査読有】

[2] “Composites of  $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$  and  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  Supported on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as Heterogeneous Catalysts for Selective Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide”, Ye Wang, Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Yoshiyuki Ogasawara, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, *Catalysis Science & Technology*, **2015**, 5, 2602–2611. [Selected as an “Inside Front Cover”] DOI: 10.1039/c4cy01693a 【査読有】

[3] “Highly Selective Epoxidation of Cycloaliphatic Alkenes with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by  $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ /imidazole”, Keigo Kamata, Kosei Sugahara, Ryo Ishimoto, Susumu Nojima, Motoya Okazaki, Takashi Matsumoto, and Noritaka Mizuno, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 2327–2332. DOI: 10.1002/cctc.201402268 【査読有】

[4] “A Novel All Inorganic Mononuclear Chloro Oxo Diperoxotungstate”, Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno, *Chemistry Letters*, **2013**, 42, 476–478. DOI: 10.1246/cl.130029 【査読有】

[5] “Hydrosilylation of Various Multiple Bonds by a Simple Combined Catalyst of a Tungstate Monomer and Rhodium Acetate”, Shintaro Itagaki, Hanako Sunaba, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, *Chemistry Letters*, **2013**, 42, 980–982. DOI: 10.1246/cl.130338 【査読有】

[6] “A Monovacant Lacunary Silicotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for

Dehydration of Primary Amides to Nitriles”, Shintaro Itagaki, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 1725–1728. DOI: 10.1002/cctc.201300063 【査読有】

[7] “Investigation of Reaction Mechanism for Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Protonated Tetranuclear Peroxotungstate with NMR Spectroscopy, Kinetics, and DFT Calculations”, Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 1943–1950. DOI: 10.1002/ejic.201201058 【査読有】

[8] “Efficient Sulfoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divanadium-Substituted Phosphotungstate”, Taiyo Yamaura, Keigo Kamata, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, *Catalysis Today*, **2013**, *203*, 76–80. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.01.026 【査読有】

[9] “Structural and Dynamical Aspects of Alkylammonium Salts of a Silicodecatungstate as Heterogeneous Epoxidation Catalysts”, Sayaka Uchida, Keigo Kamata, Yoshiyuki Ogasawara, Megumi Fujita, and Noritaka Mizuno, *Dalton Transactions*, **2012**, *41*, 9979–9983. DOI: 10.1039/C2DT30492A 【査読有】

[10] “Chemo- and Regioselective Direct Hydroxylation of Aromatics to Phenols with Hydrogen Peroxide”, Keigo Kamata, Taiyo Yamaura, and Noritaka Mizuno, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 7275–7279. DOI: 10.1002/anie.201201605 【査読有】

[11] “A Highly Active Protonated Tetranuclear Peroxotungstate for Oxidation with Hydrogen Peroxide”, Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 4662–4665. DOI: 10.1002/anie.201201049 【査読有】

[12] “Palladium(II) Containing  $\gamma$ -Keggin Silicodecatungstate That Efficiently Catalyzes Hydration of Nitriles”, Tomohisa Hirano, Kazuhiro Uehara, Keigo Kamata, and Noritaka Mizuno, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 6425–6433. DOI: 10.1021/ja3006012 【査読有】

〔学会発表〕(計 16 件)

[1] 高橋恵理, 菊川雄司, 鈴木康介, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, “リン中心チタン置換ポリオキソメタレート合成とその酸化触媒特性”, 日本化学会 第 95 春季年会, 船橋, 2015/03/27.

[2] 野島晋, 鎌田慶吾, 鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝, “亜鉛修飾酸化スズ担持ペルオキソタングステート触媒による過酸化水素を酸化剤とした選択的酸化反応”, 日本化学会 第 95 春季年会, 船橋, 2015/03/26.

[3] 鎌田慶吾, 「高難度選択的酸化反応を指向し

た酸化触媒の設計と開発」, 四セラミックス研究機関(東工大-名工大-JFCC-NIMS)合同講演会 セラミックスイノベーション - 未来を拓く材料設計と機能応用 -, 名古屋, 2014/10/23. (依頼講演)

[4] 鎌田慶吾, “高付加価値製品合成を指向した酸化触媒の設計と開発”, 平成 26 年度 触媒学会 ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー 「ファインケミカルズ合成を指向した新規物質変換法の構築」, 東京, 2014/5/17. (依頼講演)

[5] Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Highly Efficient Epoxidation of Alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by a Protonated Tetranuclear Peroxotungstate”, The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Nagoya, Japan, 2013/07/01.

[6] Susumu Nojima, Keigo Kamata, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, Kazuhisa Hirata, Noritaka Mizuno, “Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes by W-Zn/SnO<sub>2</sub> Catalyst”, 5th Gratama Workshop, Tokyo, Japan, 2013/5/30.

[7] Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Selective Oxidation of Alkenes, Alkanes, and Arenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divanadium-Substituted Phosphotungstate”, 5th Gratama Workshop, Tokyo, Japan, 2013/05/30.

[8] 石本綾, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “四核ペルオキソタングステート触媒による過酸化水素を酸化剤とした高効率酸化反応と反応機構の検討”, 第 111 回触媒討論会, 吹田, 2013 年 3 月 25 日.

[9] 鎌田慶吾, “ポリオキソメタレートを基盤とした高機能触媒の設計”, 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀, 2013 年 3 月 24 日. (進歩賞受賞講演)

[10] 鎌田慶吾, 山浦太陽, 水野哲孝, “バナジウム二置換ポリオキソメタレートによる芳香族化合物の官能基・位置選択的ヒドロキシル化”, 日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013 年3月24日.

[11] 石本綾, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “新規四核ペルオキソタングステートによる過酸化水素を酸化剤とした高効率酸化反応”, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京, 2012 年 10 月 15 日.

[12] 平野智久, 上原和洋, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “新規パラジウム二置換シリコデカタングステートによるニトリルの水和反応”, 第 110 回触媒討論会, 福岡, 2012 年 9 月 24 日.

[13] 石本綾, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “新規四核ペルオキソタングステートによる過酸化水素を剤としたアルケンのエポキシ化反応”, 第 110 回触媒討論会, 福岡, 2012 年 9 月 24 日.

[14] Ryo Ishimoto, Keigo Kamata, Kosei Sugahara, Kazuhiro Yonehara, Noritaka Mizuno, “Efficient epoxidation of electron-deficient

alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by a divanadium-substituted phosphotungstate”, 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012/06/04.

[15] Tomohisa Hirano, Ryo Ishimoto, Shinjiro Kuzuya, Kazuhiro Uehara, Keigo Kamata, Noritaka Mizuno, “Selective oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by a selenium-containing dinuclear peroxotungstate”, 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012/06/03.

[16] Noritaka Mizuno, Sayaka Uchida, Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Susumu Nojima, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, “Size-selective oxidation with hydrogen peroxide by a flexible non-porous heterogeneous catalyst”, 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012/06/03.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.ite.u-tokyo.ac.jp/mizuno/japanese/index.html> (東大)

<http://www.msl.titech.ac.jp/~hara/> (東工大)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌田 慶吾 (Kamata, Keigo)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：40451801