

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600025

研究課題名(和文) スタック型ナノ触媒を用いた低級アルカン選択酸化触媒の開発

研究課題名(英文) Catalysis of nanoparticles assembly for selective oxidation of lower alkanes

研究代表者

山田 裕介 (Yamada, Yusuke)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30358270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：化学原料の多くが石油から合成されているが、その可採年数は40年程度と見積もられており、可採年数がより長い天然ガスなどの資源からの化学原料合成が求められている。天然ガスをアルコールやアルデヒドなどの化学原料へと変換するために、低級アルカン類の部分酸化のための触媒開発が盛んに行われてきたが、低級アルカン類は強いC-H結合を持つため、従来の触媒では選択酸化生成物を得ることはできない。本研究では、固体酸であるシリカアルミナのナノ粒子と酸化反応に対し高い触媒活性を持つことが知られているマンガン種を組み合わせることで、常温でヘキサンやエタンの選択酸化反応に成功した。

研究成果の概要(英文)：Selective oxidation of lower alkanes, which are main components of natural gas, is a critical research topic to be released from the society using oils as a sole chemical resource. A highly active catalysts for selective oxidation of lower alkanes has been developed by combining a solid acid, mesoporous silica-alumina, and a manganese catalyst. The catalyst successfully catalyzes hexane oxidation with H₂O₂ to 2-hexanone and 2-hexanol.

研究分野：触媒化学

キーワード：アルカン酸化 芳香族酸化 ヘキサン ベンゼン マンガン シリカアルミナ

1. 研究開始当初の背景

現在、化学原料の多くが石油から合成されているが、その可採年数は40年程度と見積もられており、可採年数がより長い天然ガスなどの資源からの化学原料合成が求められている。天然ガスをアルコールやアルデヒドなどの化学原料へと変換するために、低級アルカン類の部分酸化のための触媒開発が盛んに行われてきたが、低級アルカン類は強いC-H結合を持つため、従来触媒では選択酸化生成物を得ることはできない。従ってこれまでにない全く新しいアプローチによる触媒開発が求められていた。申請者等はこれまでに、シリカ薄膜上に粒径が制御されたキューブ状の白金ナノ粒子を単層で担持し、さらにその上にキューブ状のセリアナノ粒子を単層で担持した触媒を調製することで固体触媒のタンデム化に成功していた (*Nature Chemistry*, **3**, 372 (2011))。

2. 研究の目的

本研究の目的は、低温で芳香族化合物および低級アルカン類を酸素化し有用な化学原料であるアルコールなどの含酸素化合物の合成を行うための触媒を得ることである。本目的を達成するために、異なる機能を持ったナノ・原子レベルの触媒を組み合わせ用いた触媒を開発する。

3. 研究の方法

異なる触媒活性を持つナノ粒子と金属種を組み合わせることにより、それぞれ単独では得ることができない高い触媒活性および選択性を得るため、固体酸であり、メソ孔を持つシリカアルミナのナノ粒子 (Al-MCM-41) と溶液中では容易に複核化してしまうためにその触媒活性が明らかとされていない単核マンガン種 ($[(\text{tpa})_2\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ (tpa = トリス(2-ピリジルメチル)アミン) を組み合わせ用いた。この触媒を過酸化水素を酸化剤として室温付近でベンゼン誘導体の酸素化反応を行い、生成物の分析を行った。さらに、エタンを基質とした反応も行い、含酸素化合物の生成確認を行った。

4. 研究成果

ベンゼン (0.40 mL, 1.9 M)、30wt%過酸化水素水溶液 (0.40 mL, 1.5 M) を含むアセトニトリル (1.6 mL) 溶液に $[(\text{tpa})_2\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ @Al-MCM-41 ($[\text{Mn}^{\text{II}}]: 23 \mu\text{M}$) を懸濁させ室温で攪拌することによりベンゼンの酸素化を行った。その結果フェノールが選択的に生成し、触媒回転数は60に達した (Figure 1, ●)。これは、 $[(\text{tpa})\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ を均一系で触媒として用いた場合 (■) や、 $[(\text{tpa})_2\text{Mn}^{\text{III/IV}}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ をAl-MCM-41に担持した触媒 (▲)、さらにはAl-MCM-41にイオン交換により Mn^{2+} を担持した触媒 (+) を用いたいずれの場合よりも高い活性であることから、単核の $[(\text{tpa})\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ 錯体は高い酸化触媒活性を持つことがわかった。フェノール生成速度は $[(\text{tpa})\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ @Al-MCM-41 とベンゼンの濃度に依存し、過酸化水素濃度には依

存しなかったため、過剰のベンゼン存在下、種々の触媒濃度で反応を行い、速度定数 k_{cat} を $6.5 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と決定した。また基質としてベンゼンの代わりにアニソール、クロロベンゼン、ニトロベンゼンを用いた場合でも、同様の酸素化反応が進行し、対応するフェノール誘導体が得られた。

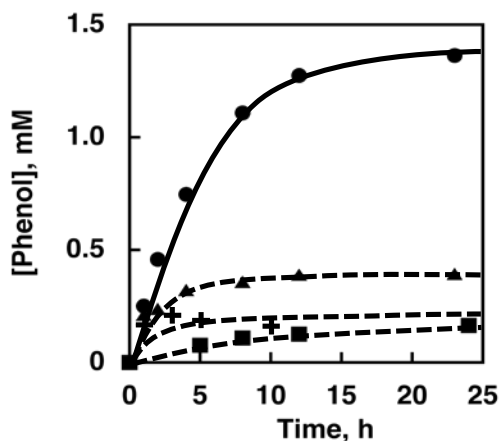


図1. 種々のマンガン種と複合化したシリカ-アルミナを触媒として用いた過酸化水素によるベンゼン選択酸化におけるフェノール生成量の経時変化

$[(\text{tpa})\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ @Al-MCM-41 はアルカンの酸化も触媒する事が分かった。ヘキサン (0.10 mL)、30wt%過酸化水素水溶液 (0.40 mL, 1.5 M) を含むアセトニトリル溶液に $[(\text{tpa})\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ @Al-MCM-41 を加えて攪拌すると2-ヘキサノールが生成し、攪拌を続けると2-ヘキサノンも生成することを ^1H NMR 測定により明らかとした。また、ヘキサンだけではなく、プロパン、エタンのような酸化が難しい低級アルカンの選択酸化触媒としても働き、常温での反応において、生成物としてアルコールとアルデヒドを与えることも明らかとした。

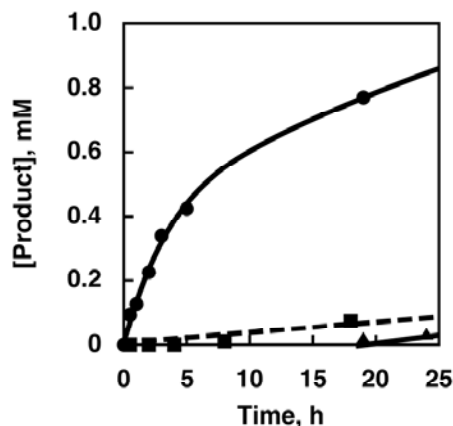


図2. 過酸化水素を用いたヘキサン選択酸化触媒反応における含酸素化合物生成量の経時変化 (2-ヘキサノール (●) and 2-ヘキサノン (▲))

今後、系中で分子状酸素から過酸化水素を合成できる触媒と[(tpa)Mn^{II}]²⁺@Al-MCM-41の複合化により、より安価で入手が容易な分子状酸素を酸素源とする、より高機能な選択酸化触媒の開発も期待できる。

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 22 件) 全て審査有り

① Wu, W., Zhan, L., Ohkubo, K., Yamada, Y., Wu, M. and Fukuzumi, S.: Photocatalytic H₂ evolution from NADH with carbon quantum dots/Pt and 2-phenyl-4-(1-naphthyl)quinolinium ion. *J. Photochem. Photobiol. B* in press. (doi: 10.1016/j.jphotobiol.2014.10.018)

② Yamada, Y., Yoneda, M. and Fukuzumi, S.: High and robust performance of H₂O₂ fuel cells in the presence of scandium ion. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1698-1701 (2015). (doi: 10.1039/c5ee00748h)

③ Yamada, Y., Shikano, S. and Fukuzumi, S.: Ni-Cu alloy nanoparticles loaded on various metal oxides acting as efficient catalysts for photocatalytic H₂ evolution. *RSC Adv.* **5**, 44912-44919 (2015). (doi: 10.1039/C5RA04838A)

④ Yamada, Y., Oyama, K., Gates, R. and Fukuzumi, S.: High Catalytic Activity of Heteropolynuclear Cyanide Complexes Containing Cobalt and Platinum Ions: Visible-Light Driven Water Oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 5613-5617 (2015). (doi: 10.1002/anie.201501116)

⑤ Yamada, Y., Nomura, A., Tadokoro, H. and Fukuzumi, S.: A composite photocatalyst of an organic electron donor-acceptor dyad and a Pt catalyst supported on semiconductor nanosheets for efficient hydrogen evolution from oxalic acid. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 428-437 (2015). (doi: 10.1039/c4cy01005a)

⑥ Ohkubo, K., Kohno, N., Yamada, Y. and Fukuzumi, S.: Singlet oxygen generation from Li⁺@C₆₀ nano-aggregates dispersed by laser irradiation in aqueous solution. *Chem. Commun.* **51**, 8082-8085 (2015). (doi: 10.1039/C5CC01885D)

⑦ Ohkubo, K., Kohno, N., Yamada, Y. and Fukuzumi, S.: Laser-Induced Pinpoint Hydrogen Evolution from Benzene and Water Using Metal Free Single-Walled Carbon Nanotubes with High Quantum Yields. *Chem. Sci.* **6**, 666-674 (2015). (doi: 10.1039/C4SC02269F)

⑧ Isaka, Y., Kato, S., Hong, D., Suenobu, T., Yamada, Y. and Fukuzumi, S.: Bottom up and top down methods to improve catalytic reactivity for photocatalytic

production of hydrogen peroxide from water and dioxygen with a ruthenium complex and water oxidation catalysts. *J. Mater. Chem. A.* **3**, 12404-12412 (2015). (doi: 10.1039/C5TA02446C)

⑨ Aratani, Y., Yamada, Y. and Fukuzumi, S.: Selective hydroxylation of benzene derivatives and alkanes with hydrogen peroxide catalysed by a manganese complex incorporated into mesoporous silica-alumina. *Chem. Commun.* **51**, 4662-4665 (2015). (doi: 10.1039/C4CC09967B)

⑩ Yamada, Y., Yoneda, M. and Fukuzumi, S.: High Power Density of One-Compartment H₂O₂ Fuel Cells Using Pyrazine-Bridged Fe[M^C(CN)₄] (M^C = Pt²⁺ and Pd²⁺) Complexes as the Cathode. *Inorg. Chem.* **53**, 1272-1274 (2014). (doi: 10.1021/ic403008d)

⑪ Fukuzumi, S. and Yamada, Y.: Thermal and Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide and Its Use in Hydrogen Peroxide Fuel Cells *Aust. J. Chem.* **67**, 354-364 (2014). (doi: 10.1071/CH13436)

⑫ Hong, D., Yamada, Y., Sheehan, M., Shikano, S., Kuo, C.-H., Tian, M., Tsung, C.-K. and Fukuzumi, S.: Mesoporous Nickel Ferrites with Spinel Structure Prepared by an Aerosol Spray Pyrolysis Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2**, 2588-2594 (2014). (doi: 10.1021/sc500484b)

⑬ Fukuzumi, S., Hong, D. and Yamada, Y.: Bioinspired Photocatalytic Water Reduction and Oxidation with Earth-Abundant Metal Catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3458-3467 (2013). (doi: 10.1021/jz401560x)

⑭ Fukuzumi, S. and Yamada, Y.: Shape- and Size-Controlled Nanomaterials for Artificial Photosynthesis. *ChemSusChem.* **6**, 1834-1847 (2013). (doi: 10.1002/cssc.v6.10/issuetoc)

⑮ Hong, D., Mandal, S., Yamada, Y., Lee, Y. M., Nam, W., Llobet, A. and Fukuzumi, S.: Water Oxidation Catalysis with Nonheme Iron Complexes under Acidic and Basic Conditions: Homogeneous or Heterogeneous? *Inorg. Chem.* **52**, 9522-9531 (2013). (doi: 10.1021/ic401180r)

⑯ Hong, D., Yamada, Y., Nomura, A. and Fukuzumi, S.: Catalytic activity of NiMnO₃ for visible light-driven and electrochemical water oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19125-191258 (2013). (doi: 10.1039/c3cp53518e)

⑰ Mandal, S., Shikano, S., Yamada, Y., Lee, Y. M., Nam, W., Llobet, A. and Fukuzumi, S.: Protonation equilibrium and

hydrogen production by a dinuclear cobalt-hydride complex reduced by cobaltocene with trifluoroacetic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15294-15297 (2013). (doi: 10.1021/ja408080z)

⑱ Yamada, Y., Nomura, A., Miyahigashi, T., Ohkubo, K. and Fukuzumi, S.: Acetate Induced Enhancement of Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production from Oxalic Acid and Dioxygen. *J. Phys. Chem. A* **117**, 3751-3760 (2013). (doi: 10.1021/jp312795f)

⑲ Yamada, Y., Nomura, A., Ohkubo, K., Suenobu, T. and Fukuzumi, S.: The long-lived electron transfer state of the 2-phenyl-4-(1-naphthyl)quinolinium ion incorporated into nanosized mesoporous silica-alumina acting as a robust photocatalyst in water. *Chem. Commun.* **49**, 5132-5134 (2013). (doi: 10.1039/c3cc41575a)

⑳ Yamada, Y., Shikano, S. and Fukuzumi, S.: Robustness of Ru/SiO₂ as a Hydrogen-Evolution Catalyst in a Photocatalytic System Using an Organic Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **117**, 13143-13152 (2013). (doi: 10.1021/jp403925v)

㉑ Yamada, Y., Tadokoro, H. and Fukuzumi, S.: Hybrid H₂ evolution catalysts: in-situ formation of H₂ evolution catalysts from metal salts inside the mesopores of silica-alumina supporting an organic photosensitizer. *RSC Adv.* **3**, 25677-25680 (2013). (doi: 10.1039/c3ra44534h)

㉒ Yamada, Y., Yoneda, M. and Fukuzumi, S.: A robust one-compartment fuel cell with a polynuclear cyanide complex as a cathode for utilizing H₂O₂ as a sustainable fuel at ambient conditions. *Chem.-Eur. J.* **19**, 11733-11741 (2013). (doi: 10.1002/chem.201300783)

[学会発表] (計 28 件)

① 山田裕介、「有機光触媒の金属酸化物上への固定化と燃料合成への展開」、触媒学会西日本支部 近畿地区講演会「無機有機ハイブリッド系触媒材料の新展開」、大阪、1/20/2014 (依頼講演)

② 間瀬謙太郎、洪達超、山田裕介、福住俊一「コバルトクロリン錯体を酸素還元触媒に用いた水を電子源とする光駆動過酸化水素生成」、錯体化学会第 64 回討論会、東京／中央大学後楽園キャンパス、9/18-20/2014、一般講演

③ 米田聖樹、山田裕介、福住俊一「シアノ架橋金属錯体を正極に用いた一室型過酸化水素燃料電池の性能に対するルイス酸の添加効果」、錯体化学会第 64 回討論会、東京／中央大学後楽園キャンパス、9/18-20/2014、一般講演

④ 鹿野真也、山田裕介、福住俊一、「電子ドナー・アクセプター連結分子を用いる光水素発生反応における Ni-Cu 担持水素発生触媒の担体効果」、第 114 回触媒討論会、広島大学／東広島キャンパス、9/25-27/2014、一般講演

⑤ 田所秀之、山田裕介、福住俊一、「シリカアルミナ上での有機光触媒と水素発生触媒の複合化」、第 114 回触媒討論会、広島大学／東広島キャンパス、9/25-27/2014、一般講演

⑥ 井坂 祐輔・末延 知義・山田 裕介・福住 俊一「シアノ架橋遷移金属多核錯体を水の酸化触媒として用いる水と酸素からの過酸化水素の光触媒生成反応」、日本化学会第 95 回春季年会、千葉、3/26-29/2015、一般講演

⑦ 大山晃平・Rachel Gates・山田裕介・福住俊一、「可視光駆動による水の酸化反応に対する Co と Pt を含むシアノ架橋多核錯体の触媒活性」、日本化学会第 95 回春季年会、千葉、3/26-29/2015、一般講演

⑧ 荒谷悠介・山田裕介・福住俊一、「メソポーラスシリカ-アルミナに担持したトリス(2-ピリジルメチル)アミン金属錯体を触媒とする亜酸化窒素によるメタンからメタノールへの選択酸化」、日本化学会第 95 回春季年会、千葉、3/26-29/2015、一般講演

⑨ 田所秀之・山田裕介・Naqshbandi Masood・Crossley Maxwell J.・福住俊一、「シリカアルミナナノ粒子集合体のメソ空隙内で電子ドナー・アクセプター連結分子と白金ナノ粒子を複合化した触媒を用いた水溶液中における光触媒水素発生」、日本化学会第 95 回春季年会、千葉、3/26-29/2015、一般講演

⑩ 鹿野真矢・山田裕介・福住俊一、「電子ドナー・アクセプター連結分子を用いる光水素発生反応における触媒 Ni-Cu の SnO₂ への担持効果」、日本化学会第 95 回春季年会、千葉、3/26-29/2015、一般講演

⑪ 荒谷悠介、山田裕介、福住俊一、「メソポーラスシリカアルミナに担持したマンガン錯体を触媒とする芳香族化合物及びアルカンの過酸化水素による酸素化反応」、第 47 回 酸化反応討論会、熊本／市民会館崇城大学ホール、11/14-15/2014

⑫ 洪達超、山田裕介、福住俊一、"Catalysis of Metal-Iron Composite Oxides for Visible-light Driven Water Oxidation", 2nd International Conference on Clean Energy Science (ICCES2)、中国／青島、4/13-16/2014

⑬ 洪達超、山田裕介、福住俊一、「コバルト錯体およびニッケル鉄複合酸化物を用いた可視光駆動による水の酸化」、第 34 回光化学若手の会、神戸、6/28-30/2013

⑭ 洪達超、MANDAL Sukanta、山田裕介、LEE Yong-Min、NAM Wonwoo、LLOBET Antoni、福住俊一、「非ヘム単核鉄錯体を用いた水の酸化反応における反応活性種の同定」、第 93 回

錯体化学会討論会、沖縄、11/2-4/2013

⑮ 野村啓史、山田裕介、福住俊一、「ドナー・アクセプター連結分子を担持した半導体ナノシートを光触媒とする水中でのシュウ酸の酸化反応」、第46回酸化反応討論会、茨城、11/15-16/2013

⑯ 山田裕介、野村啓文、福住俊一、「シリカ-アルミナナノ粒子上に担持した有機光触媒の水共存下における長寿命電子移動状態生成と過酸化水素生成触媒としての利用」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

⑰ 田所秀之、山田裕介、福住俊一、「Pt または Cu を光析出させた有機光触媒担持シリカアルミナを複合化触媒とする水素発生反応」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

⑱ 梶井宏樹、石塚智也、サンカー ムニア ッパン、山田裕介、福住俊一、小島隆彦、「周辺部にカルボキシ基を有するドデカフェニルポルフィリン誘導体の水素結合ネットワーク形成」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

⑲ 米田聖樹、山田裕介、福住俊一、「ピラジンで架橋した $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ を正極に用いた一室型過酸化水素燃料電池」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

⑳ 荒谷悠介、山田裕介、福住俊一、「メソポーラスシリカ-アルミナに担持した単核 Mn 錯体を触媒とするトルエン酸素化反応」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

㉑ 野村啓文、山田裕介、福住俊一、「有機ドナー・アクセプター連結分子と金属粒子を担持した半導体ナノシートを光触媒とする水素発生反応」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

㉒ 鹿野真矢、山田裕介、福住俊一、「ドナー・アクセプター連結分子を用いる光触媒水素発生反応における水素発生触媒 Ni-Cu/SiO₂ の活性に対する Ni と Cu の相乗効果」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

㉓ 洪達超、山田裕介、宗家洸、福住俊一、「エアロゾルスプレー法により調製したメソポーラスニッケル鉄複合酸化物の光触媒反応」、日本化学会第94回春季年会、名古屋、3/27-30/2014

㉔ 野村啓文、山田裕介、福住俊一、「有機光触媒を用いたシュウ酸からの H₂O₂ の合成」、第34回光化学若手の会、神戸、6/28-30/2013

㉕ 鹿野真矢、山田裕介、福住俊一、「ドナー・アクセプター連結分子を用いた光水素発生反応におけるルテニウム担持水素発生触媒の担持効果」、第34回光化学若手の会、神戸、6/28-30/2013

㉖ 鹿野真矢、山田裕介、Sukanta Mandal、Wonwoo Nam、Antoni Llobet、福住俊一「3,5-ジ(2-ピリジル)ピラゾールとターピリジンを配位子に持つ二核コバルトヒドリド錯体

からの水素発生反応」、第93回錯体化学会討論会、沖縄、11/2-4/2013

㉗ 米田聖樹、山田裕介、福住俊一、「シアノ架橋金属錯体を正極に用いた一室型過酸化水素燃料電池」、第93回錯体化学会討論会、沖縄、11/2-4/2013

㉘ 洪達超、山田裕介、福住俊一、「ニッケルとマンガンの複合酸化物を触媒に用いた光駆動による水の酸化反応」、第46回酸化反応討論会、茨城、11/15-16/2013

〔図書〕(計4件)

① S. Fukuzumi, T. Suenobu, Y. Yamada, "Kinetics and Mechanisms of Reduction of Protons and Carbon Dioxide Catalyzed by Metal Complexes and Nanoparticles" (pp. 313-346) in *Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion*, ed. W.-Y. Wong, Springer (2015)

② Y. Yamada, S. Fukuzumi, "Photocatalytic Hydrogen Evolution" (pp. 63-92), in "Fuel Production with Heterogeneous Catalysis", eds. J. Sa and C. Hardacre, Taylor & Francis (2014).

〔その他〕

ホームページ等

http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/mlset010/fukuweb/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 裕介 (YAMADA, Yusuke)

大阪大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30358270