

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「多様な天然炭素資源の活用に資する革
新的触媒と創出技術」
研究課題「超臨界メタンを基質兼媒質とした均一・
不均一系触媒プロセスの開発」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2023年3月

研究代表者：山下 誠
(名古屋大学大学院工学研究科、教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

山下グループでは計算化学を基礎に置いて開発した PCP ピンサーRu 錯体がエチレンとメタンの反応に対して触媒活性を示し、プロピレンやペンテンなどのメタン由来の炭素を含んだ炭化水素を与えることを見いだした。この際プロピレンの TON は最高で 17、選択率は最高で 67%であった。また、PCP ピンサー配位子の構造と触媒活性の相関を見ることで活性が向上する系(TON が 13 から 30 だが選択性は 67%から 30%に低下)を見いだした。しかし、再現性が乏しい問題を残した。また、アルカンの空気酸化に活性を示す NHPI の構造改変を行い、ヒドロキシイミド誘導体によるシクロヘキサンとネオヘキサンの酸化反応においてカルボン酸を収率良く与えること、O-H 結合解離エネルギーに応じて酸化活性が変化すること、を見いだした。この研究については論文発表を行った。また、ヒドロキシイミド官能基(NDHPI)を組み込んだ MOF を設計・合成し、これを酸化することにより通常溶液中では多量に分解してしまうオキシル中間体が速度論的に安定な化学種として発生していることを定性的に確認した。現在はこれをメタン反応に利用するべく MOF の大量合成と流通反応装置での酸化反応を検討中である。一方、既存のメタンの触媒的ポリル化反応において、メタン圧力が TON に対して正の影響(活性が 2-3 倍へ向上)を見いだした。高圧流通反応装置を設置し、これを目的に合わせて種々改造(GC カラム交換・MFC 交換・対応圧力上昇・反応器後段の加熱)することで山口グループの合成した触媒を評価可能な環境を整備した。

山口グループでは SiW₁₀ および SiW₉ 型のポリオキソメタレートに対して異種金属として Fe を導入、2 核および 4 核の Fe 錯体を TBA 塩として合成、その詳細なキャラクタリゼーションを行った。得られた POM 触媒のシリカへの担持および Cs へのカチオン交換を行い、フロー系でのメタン酸化反応を行ったところ、ホルムアルデヒドおよびメタノールが得られた。鉄二核を導入したポリオキソメタレート(POM)を前駆体とした系では、熱安定な酸化鉄サブナノクラスター触媒が SiO₂ 上に形成することで、メタンをホルムアルデヒドと一酸化炭素に選択的に転換していることを確認した(メタン転化率 2.3%において、ホルムアルデヒド及び一酸化炭素、二酸化炭素への選択率はそれぞれ 41%及び 46%、13%)。さらに 24 時間その活性を維持した。種々のキャラクタリゼーションにより、反応中に形成された酸化鉄サブナノクラスターが、POM 骨格に由来する酸化タングステンナノクラスターによって安定化されていることを見出した。また、反応系の全圧を 9.0 MPa まで上昇させた超臨界メタン条件でのフロー系メタン酸化反応では、Cs-Fe₄/SiO₂ 触媒において 1 時間当たりのメタノールの TON (POM1 分子当たり)は、250 °C において 0.004 (0.1 MPa)から 0.011 (9.0 MPa)まで向上した。さらに 400 分反応を行い、TON は 0.027 であった。

菅原グループでは山下グループで作成した PCP ピンサーRu 錯体および ^tBu₂NHPI の高圧メタン・エタン・エチレン条件下での μ DSC (微小熱示差走査熱分析)、超臨界エタン・エチレンへの溶解試験、を行った。また、メタン+エチレン増炭反応において、反応剤兼溶媒として利用するメタン+エチレン混合流体の密度を溶媒として適した密度にするために補助溶媒 (シクロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン) を加えたメタン+エチレン+補助溶媒 3 成分系の相挙動観察を行ったところ、シクロヘキサン溶媒の場合は約 19.4 MPa, 151 °C、パーフルオロメチルシクロヘキサン溶媒の場合は約 15.6 MPa, 25 °C で均一層を形成することを見いだした。合わせて、メタンポリル化の反応に使用する Ru および Ir 触媒のメタン-シクロヘキサン 2 成分系への溶解・分散挙動を明らかとした。また従来よりも高圧(~100 MPa)で使用可能な光学セルを現在発注している。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 鉄 2 核前駆体から調製した熱安定性酸化鉄サブナノクラスター担持触媒によるメタンのホルムアルデヒドと CO への選択的酸化反応 *Appl. Catal. B*, **2022**, *314*, 121420.

概要: 鉄 2 核 POM 触媒をシリカに担持したものを固体触媒として用いることで、600 °C, 0.1 MPa にてメタンと酸素からホルムアルデヒド(TON >4000, 約 1%収率)および CO を与える触媒系を見いだした。反応条件下では安定で長寿命な FeO_x サブナノクラスターを形成していることを確認済。

2. N-ヒドロキシイミド誘導体の設計、合成、および応用 *ChemPlusChem* **2023**, *87*, e202200380.

概要: さまざまなヒドロキシイミドについて計算化学を用いて O-H 結合解離エネルギーを求め、標準的に使用される NHPI よりも大きな O-H 結合解離エネルギーを持つ誘導体をいくつか合成、これがアルカンの酸化触媒として利用できること、O-H 結合解離エネルギーに応じて触媒活性が向上すること、シクロヘキサンの酸化では従来触媒よりアジピン酸の選択率が高いことを見いだした。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. "N-アリアルリンカーを有する PCP ピンサー Ir 錯体の合成と触媒応用" 宇野直人・中野遼・山下誠 錯体化学会第 72 回討論会 1PD-07、論文投稿中

概要: 新規に合成した PNCNP ピンサー Ir 錯体が低温(50-100 °C)でシクロオクタン脱水素化反応の触媒として利用可能なことを見いだした。DFT 計算により N 原子による架橋が律速段階である C-H 切断過程を加速していることを見いだしている。将来的にはポリオレフィン系高分子を分解する触媒の一成分として利用できる可能性がある。

<代表的な論文>

1. Keiju Wachi, Tomohiro Yabe, Takaaki Suzuki, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi "Selective oxidation of methane into formaldehyde and carbon monoxide catalyzed by supported thermally stable iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor" *Appl. Catal. B*, **2022**, *314*, 121420.

概要: 鉄 2 核 POM 触媒をシリカに担持したものを固体触媒として用いることで、600 °C, 0.1 MPa にてメタンと酸素からホルムアルデヒド(TON >4000, 約 1%収率)および CO を与える触媒系を見いだした。反応条件下では安定で長寿命な FeO_x サブナノクラスターを形成していることを確認済。

2. Takaya Kaneiwa, Kaito Yamada, Dr. Ryo Nakano, Prof. Makoto Yamashita, "ipophilic N-Hydroxyimide Derivatives: Design, Synthesis, and Application to Aerobic Alkane Oxidation Under Neat Conditions" *ChemPlusChem* **2023**, *87*, e202200380.

概要: さまざまなヒドロキシイミドについて計算化学を用いて O-H 結合解離エネルギーを求め、標準的に使用される NHPI よりも大きな O-H 結合解離エネルギーを持つ誘導体をいくつか合成、これがアルカンの酸化触媒として利用できること、O-H 結合解離エネルギーに応じて触媒活性が向上すること、シクロヘキサンの酸化では従来触媒よりアジピン酸の選択率が高いことを見いだした。

3. Sasaki, S.; Yonesato, K.; Mizuno, N.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K., "Ring-Shaped Polyoxometalates Possessing Multiple 3d Metal Cation Sites: [M₂(OH₂)₂]₂[M(OH₂)₂]₄P₈W₄₈O₁₇₆(OCH₃)₈]₁₆⁻ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn)" *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7722-7729.

概要: 対カチオンに "Bu₄N⁺" を持つリング状 POM [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻ を調製、これに種々の金属イオンを反応させることで、選択的に金属原子(Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) が 8 個入った POM を得ることができた。構造解析により 4 つのうち 2 つの P₂W₁₂ ユニットが異性化して α, γ, α, γ-体となることを見いだした。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 山下グループ

研究代表者: 山下 誠 (名古屋大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・ バッチ反応による均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
 - 脱水素カップリング触媒検討
 - 酸化反応触媒検討
- ・ フロー反応による不均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
 - 超臨界フロー反応装置開発
 - 脱水素カップリング触媒を用いた超臨界フロー反応
 - 酸化触媒を用いた超臨界フロー反応
- ・ 新規触媒ライブラリの構築
 - アルカン脱水素に活性な触媒群の合成

② 山口グループ

主たる共同研究者: 山口 和也 (東京大学大学院工学系研究科、教授)

研究項目

- ・ フロー反応による不均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
 - 超臨界フロー反応装置開発
 - 酸化触媒を用いた超臨界フロー反応
- ・ 新規触媒ライブラリの構築
 - 酸化反応に活性な触媒群、特に POM 系触媒の合成

③ 菅原グループ

主たる共同研究者: 菅原 武 (大阪大学大学院基礎工学研究科、助教)

研究項目

- ・ メタン+エチレン+補助溶媒 3 成分系の高圧相挙動