

研究報告書

「均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒によるメタンの C-H 活性化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年3月

研究者: 田村 正純

1. 研究のねらい

現代、石油を主な炭素資源として、化成品やエネルギーへ変換可能な原料が生産されている。近年、資源が多様化に伴い、それに対応するためには、天然ガス等に豊富に含まれる低級炭化水素(メタン、エタン、プロパンなど)を有用化学品に変換する技術の開発が求められる。新しい発想を用いた、極めて高度な技術の創出が重要であり、特に、炭化水素の C-H 結合を選択的に切断できる新たな触媒系の構築が一つの鍵技術になると考えられる。

本研究者は、金属酸化物表面の比較的規則的に配列した酸・塩基点に着目し、この酸・塩基点の一方を吸着サイト、他方を活性サイトとして使うことができれば、金属酸化物表面が均質に修飾された新しい触媒系が構築可能になると考えた。そこで、本研究では、塩基性官能基を複数有する有機化合物添加剤を金属酸化物に導入し、金属酸化物のルイス酸点に有機化合物添加剤の強塩基性官能基を吸着させることで金属酸化物表面を修飾し、金属酸化物表面の塩基サイトである酸素原子と有機化合物添加剤の他の塩基性官能基を近接・相互作用させることで、金属酸化物と有機化合物添加剤の界面に新たな均一・不均一ハイブリッド強塩基サイトを構築することを目指す。また、本研究で構築された均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒を用い、炭化水素(メタンなど)の C-H 結合切断反応に展開し、本触媒系のポテンシャルの見極めを行う。さらに、本均一・不均一ハイブリッド塩基触媒系を、塩基を鍵とする有機合成反応系に展開することで、幅広い触媒機能の開拓も行う。

2. 研究成果

(1)概要

酸化セリウムに2-シアノピリジンを導入することで、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る新しい強塩基サイトが構築され、塩基触媒反応を促進することを見出した。他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性を示さないことから、酸化セリウムと2-シアノピリジンの組み合わせに特有の触媒系であり、その塩基強度の向上は酸化セリウムのみに比べて pK_a で 9 以上向上したと見積もられた。速度論的解析及び DFT 計算により、酸化セリウムの格子酸素が 2-シアノピリジンのニトリル基の炭素原子に付加することで、新しい強塩基サイトである N⁻が形成されることを明らかにした(5-(1)-2)。金属酸化物と有機化合物が共有結合を持つことで形成された触媒活性種は知られておらず、新しいハイブリッド触媒系を構築したと言える。また、酸化セリウムに Co を担持(Co/CeO₂ 触媒)させることで、さらに塩基触媒活性が5倍以上向上することも見出した。さらに、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成るハイブリッド触媒系は炭化水素の C-H 結合をラジカル的に切断できることも見出した。アダマンタンの空気酸化反応において、酸化セリウムと2-シアノピリジンを組み合わせた触媒系が低温(363 K)で酸化活性を示すことを明らかにした。本反応系においても、他の金属酸化

物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性は全く観測されず、酸化セリウムと2-シアノピリジンに特有な触媒活性である。

更なる反応系の展開として、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系が二酸化炭素の変換にも有効な触媒として機能することも見出した。二酸化炭素とジオールからの直接的ポリカーボネート合成に高活性を示し、直接かつ触媒的に二酸化炭素とジオールからのポリカーボネート合成に成功した世界で初めての例となった(5-(1)-1)。また、二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート合成にも展開したところ、合成困難なアリルカーバメート合成にも適用可能であり、*N*-フェニルメチルカーバメートが収率97%で得られることを明らかにした。様々なアルコールやアミンに適用可能であり、また再利用も可能である。先行研究での収率が10%以下であることを考えると、圧倒的に高効率な触媒系であると言える(5-(1)-3)。

(2) 詳細

「① 均一・不均一ハイブリッド触媒の生成と強塩基サイトの構築」

金属酸化物表面の規則性の高い酸・塩基点構造に着目し、酸点を吸着サイト、塩基点を活性サイトと見なし、異なる2つの塩基点を有する有機化合物を導入することで、酸化物表面での塩基点の近接、相互作用による強塩基サイトの構築を狙った。酸化セリウムと2-シアノピリジンをメタノール溶媒中で混ぜるだけで、セリウム原子とピリジン環のN原子が酸・塩基相互作用により自己組織化的に会合し、金属酸化物の塩基サイトと有機添加剤のもう一つの塩基点であるニトリル基が近接することで、その界面に強塩基サイトが形成され、均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒として機能することを見出した(図1、5-(1)-2)。塩基触媒反応であるアクリロニトリルへのメタノール付加反

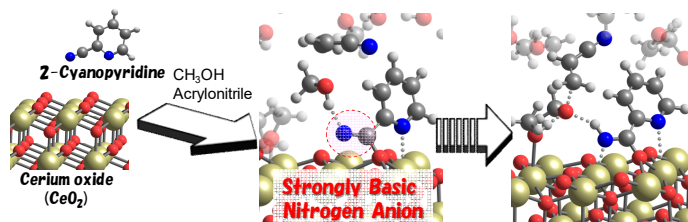


図1. 均一・不均一ハイブリッド強塩基サイトの形成

応に高活性を示し、その活性は酸化セリウムのみに比べ 2000 倍となり、その塩基強度は $pK_a(\text{in } \text{CH}_3\text{CN})$ で9以上向

上したと見積もられた(図2)。速度論的解析と DFT 計算により、酸化セリウムの酸素原子が2-シアノピリジンのニトリル基の炭素原子に付加することで、新たな強塩基サイトである N^- が形成されるこ

とを明らかにした(図1)。金属酸化物と有機化合物が複合触媒を形成し、協働的に作用することで高い塩基触媒機能を発現した初めての例であり、新しい塩基触媒の設計指針を提唱した。

TOF and pK_a の関係

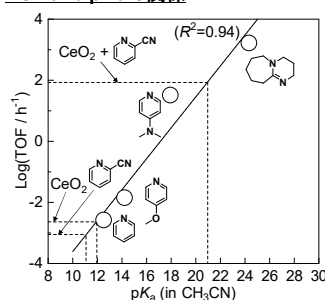
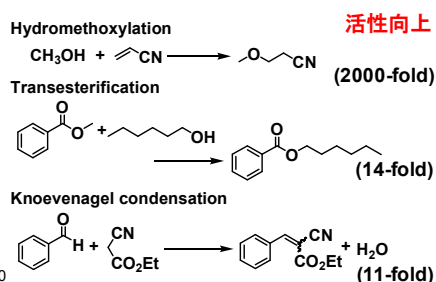


図2. 活性と $pK_a(\text{in } \text{CH}_3\text{CN})$ の関係と塩基触媒反応例



さらに、酸化セリウムへの金属(各種遷移金属、アルカリ、アルカリ土類金属など)添加による更なる強塩基サイトの構築について検討を行った結果、コバルトを担持させた酸化セリウム(Co/CeO_2)に2-シアノピリジンを導入することで、塩基触媒反応のモデル反応であるアクリロニトリルへのメタノールの付加反応において、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系に比べ、活性が5倍以上向上することも見出した。

以上の結果より、酸化セリウムと2-シアノピリジンを用いることで、均一・不均一ハイブリッド触媒系の構築に成功した。また、活性種構造及び触媒反応機構を明らかにし、これまでになかった新しい強塩基サイトが酸化セリウムと2-シアノピリジンの界面に構築されることを明らかにした。また、酸化セリウムへのコバルトの添加による新しい塩基活性種構築の可能性も見出した。

「② アルカンの C-H 結合活性化反応検討」

炭化水素の C-H 結合活性化のモデル反応として、まず、アダマンタンの低温(363 K)下での空気酸化反応への適用を検討した。酸化セリウムのみ、2-シアノピリジンのみでは全く活性を示さないが、酸化セリウムと2-シアノピリジンを組み合わせることで、活性を示すことを見出した(図4)。他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは酸化活性をほとんど示さないことから、酸化セリウム+2-シアノピリジン系に特有の触媒活性であることが確認された。

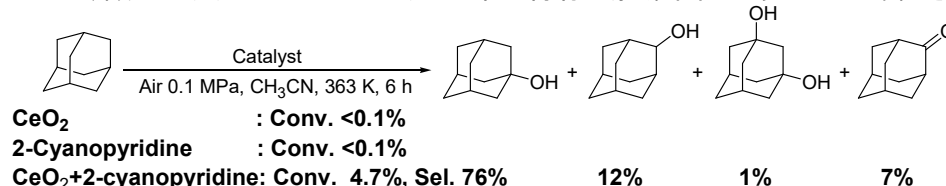


図4. 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いたアダマンタンの空気酸化

さらに、本触媒系をメタンの酸素酸化反応にも展開した。金属酸化物+2-シアノピリジン触媒系を用いたメタンの酸素酸化反応における金属酸化物(酸化セリウム、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、チタニア)比較を473 Kで行った結果、酸化セリウムと2-シアノピリジンの組み合わせでのみメタンの酸化活性が確認された。酸化セリウムのみでは活性が全くないため、酸化セリウムと2-シアノピリジンの組み合わせに特有の現象であると結論した。しかし、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いたメタンの酸素酸化反応の反応条件(反応温度、前処理条件、還元処理条件、触媒量、粒子サイズ、2-シアノピリジン量依存、2-シアノピリジン導入方法)検討を行ったが、活性及びTONを向上させることはできておらず、酸化セリウム+2-シアノピリジン触媒系の触媒としての有効性を確認するに至っていない。

以上の結果より、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系が炭化水素のC-H結合を低温で活性化できるポテンシャルが十分あることを確認した。しかしながら、メタンに対しては活性がまだ不十分であると考えられる。

「③ 均一・不均一ハイブリッド触媒系の他の反応系への応用」

酸化セリウムと2-シアノピリジンから成るハイブリッド触媒系を二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成、及び二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート

合成に適用した。

二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成反応は、二酸化炭素の低反応性及び反応の平衡制約の厳しさのため、これまで達成された例は報告されていなかった。酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は二酸化炭素と1, 4-ブタンジオールからの直接重合反応に活性を示し、収率97%、平均重合度 1080 のポリカーボネートを与えた(図5、5-(1)-1)。他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性を示さないことから、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系に特有の触媒機能であると言える。本触媒系は活性を著しく高向上させ、また、2-シアノピリジンの水和反応が重合反応と同時に効率よく進行することで、平衡制約が克服され、高収率が実現されている。本成果は、二酸化炭素からの直接かつ触媒的なポリカーボネート合成に世界で初めて成功した例であり、プレスリリースも行った(5-(3))。さらに、重合度の向上を目指し、ニトリル添加剤を検討した結果、2-フロニトリルを用いることで重合度を向上させられることを見出し、また、2-フロニトリル量を制御することで、重合度を 1000~5000 でコントロールできることを明らかにした(5-(1)-4)。

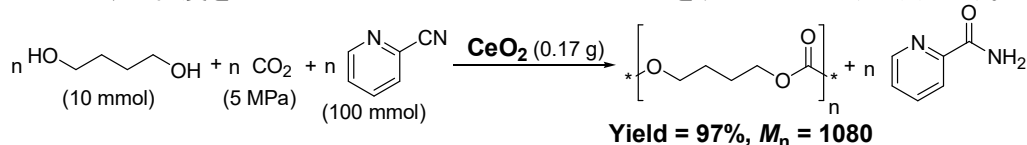


図5. 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いた二酸化炭素1, 4-ブタンジオールの直接重合反応(5-(1)-3)

二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート合成は平衡制約が厳しく、また3成分反応であるため、各基質の反応性を厳密にコントロールする必要がある。中でも、アリルカーバメートは、アリルアミンの反応性が低く、平衡制約が特に厳しいため、これまでに報告されている触媒系での収率は10%以下と非常に低かった。酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は、二酸化炭素、アミン、アルコールからの直接カーバメート合成に高活性を示し、目的の *N*-フェニルカーバメートを97%の収率で与えた(図6、5-(1)-3)。本反応においても、他の金属酸化物と2-シアノピリジンの組み合わせでは活性を示さないことから、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系に特有であると言える。酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は、酸化セリウムのみに比べ20倍以上活性が向上し、さらに、2-シアノピリジンの水和によるピコリンアミドの生成が効率的に進行することにより、反応系から水が除去されることで厳しい平衡制約を克服した。

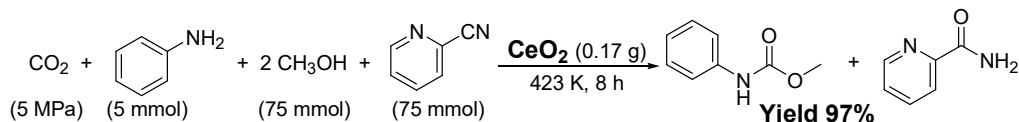


図6. 酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系を用いた二酸化炭素、アニリン、メタノールから *N*-フェニルカーバメート直接合成(5-(1)-1)

以上の結果より、酸化セリウムと2-シアノピリジンから成る触媒系は、二酸化炭素の直接変換反応にも有効であることを明らかにし、本触媒系は活性及び収率の向上に大きく寄与できることを見出した。また、速度論解析により反応機構も提案した。

3. 今後の展開

金属酸化物と有機添加剤から成るハイブリッド触媒系の開発については、金属添加酸化セリウム触媒と有機添加剤から成る触媒系について、更なる塩基性向上を実現できる組み合わせの検討を行う。また、塩基性向上のメカニズムを明らかにすることで、ハイブリッド強塩基触媒系の設計指針を明らかにする。メタン等の炭化水素化合物の C-H 結合活性化反応への展開については、今回見出したハイブリッド触媒系の C-H 結合活性のメカニズムを明らかにし、その結果に基づき、更なる高活性な触媒系の構築を目指した触媒開発を行う。また、今回の研究によって得られた強塩基サイト及び酸化活性サイトを活かした、新たな塩基触媒反応、酸化反応などへの展開の可能性やハイブリッド強酸サイトの構築などについても展開していく。

4. 自己評価

均一・不均一ハイブリッド触媒系の構築に成功し、新しい触媒活性種を明らかにした。また、新しい活性種が炭化水素の C-H 結合を活性化できる新たな触媒機能も有することも明らかにした。さらに、他の塩基触媒反応系(二酸化炭素変換反応など)への展開にも成功し、本触媒系のポテンシャルを十分に確認した。しかしながら、当初の最終目標であるメタンの部分酸化反応を進行させることはできなかった。非常に難しいテーマであったが、学生を及び研究員を配置し、さらに購入装置をフルに活用することで得られた成果である。

本研究により見出された均一・不均一ハイブリッド触媒系に関する成果は、新しい触媒活性種の構築を世界に先駆けて提唱する結果であり、今後さらに研究が進むことで、様々な新規な触媒系や機能が見出されると期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Masazumi Tamura*, Kazuki Ito, Masayoshi Honda, Yoshinao Nakagawa, Hiroshi Sugimoto, Keiichi Tomishige*, Direct Copolymerization of CO₂ and Diols, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 24038.
2. Masazumi Tamura*, Ryota Kishi, Akira Nakayama*, Yoshinao Nakagawa, Jun-ya Hasegawa, Keiichi Tomishige*, Formation of a New, Strongly Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 11857-11867.
3. Masazumi Tamura*, Ayaka Miura, Masayoshi Honda, Yu Gu, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige*, Direct catalytic synthesis of *N*-arylcarbamates from CO₂, anilines and alcohols, *ChemCatChem*, 2018, 10, 4821-4825.
4. Yu Gu, Keitaro Matsuda, Akira Nakayama, Masazumi Tamura*, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige*, Direct synthesis of alternating polycarbonates from CO₂ and diol by using a catalyst system of CeO₂ and 2-furonitrile, *ACS Sustainable Chem.*, in press. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06870

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 佐川英司、田村正純、中川善直、富重圭一、「酸化セリウムと 2-シアノピリジンからなる触媒系を用いたアダマンタンの酸化反応」、第 48 回石油・石油化学討論会、タワーホール船堀、2018年10月、口頭発表。
2. 芳賀美祐、田村正純、中川善直、富重圭一、「Co 担持酸化セリウムと 2-シアノピリジンによる共役オレフィンへのアルコール付加反応」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大函館校、2018年9月、口頭発表。
3. Masazumi TAMURA, Ayaka MIURA, Yu GU, Yoshinao NAKAGAWA, Keiichi TOMISHIGE, “Direct Synthesis of Arylcarbamates from Amines, Alcohols and CO₂ over CeO₂ with 2-Cyanopyridine”, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Pacifico Yokohama, 2018/8, Oral presentation.
4. 田村正純、「酸化セリウムと有機化合物から成る新規塩基触媒の開発」、触媒学会 バイオマス変換触媒研究会講演会、東工大、2018年 1 月、招待講演。
5. Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Formation of Strong Base Sites over a Self-Assembled CeO₂/2-Cyanopyridine Hybrid Catalyst”, 7th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-7), India, 2017/1, Oral presentation.

受賞

1. 田村正純、第 21 回青葉工学研究奨励賞、「酸化セリウム触媒の酸化・還元及び酸・塩基特性を活かした有機合成反応」、2015/12/4。
2. 田村正純、若い世代の特別講演会証、「Organic synthesis catalyzed by unique acid/base and redox properties of CeO₂」、2017/3/18。
3. 田村正純、触媒学会 学術奨励賞、「酸化セリウムの酸・塩基および酸化・還元機能を用いた触媒反応の開拓」、2017/3/21。
4. 田村正純、平成 30 年度科学技術分野、文部科学大臣表彰若手科学者賞、「均一／不均一ハイブリッド触媒材料に関する研究」、2018/4/17。
5. 田村正純、2017 年度 石油学会奨励賞、「不飽和カルボニル化合物およびアミノ酸の選択的水素化触媒の開発」、2018/5/22。

著作物

特になし。

プレスリリース等

1. プレスリリース、2016/4/15、東北大学、「世界初 二酸化炭素とジオールからの直接ポリカーボネート合成法の開発に成功」
2. 掲載、2016/4/27、日経産業新聞(8面)、「CO₂ からプラスチック」
3. 掲載、2016/6/1、CHEMICAL ENGINEERING、「A DIRECT ROUTE FOR MAKING POLYCARBONATE FROM CO₂ AND DIOLS」
<http://www.chemengonline.com/direct-route-making-polycarbonate-co2-diols/>