

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	高付加価値製品の実用的合成を指向した高機能無機固体触媒材料の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Development of Highly-Functionalized Inorganic Solid Catalysts toward Practical Synthesis of High Value Added Products				
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓) カマタ	名) ケイゴ	研究期間 B	2013 ~ 2014 年
	漢字 CB	鎌田	慶吾	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Kamata	Keigo	研究機関名	東京工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	応用セラミックス研究所・准教授				
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) 本申請研究では「高付加価値製品の実用的合成を可能とするポリオキソメタレート触媒の開発」と「均一系の性能を凌駕する無機固体触媒材料調製法の開発」を目的とした。我々はこれまで、クリーンな酸化剤である過酸化水素 (H_2O_2) を酸化剤とした環境調和性の高い選択酸化反応系を開発しており、タングステン担持触媒 W-Zn/SnO₂ の高い活性及び広い基質適用性を報告している。しかしながら活性点構造は担持量及び焼成温度によって制御されているため、不均質である。本研究では、より精密な活性点構造の制御によるさらなる高活性触媒の開発を目的とし、ペルオキソタングステート固定化触媒の開発を行った。亜鉛を担持した酸化スズ担体 (Zn-SnO₂) をアニオン交換体として、Zn-SnO₂ 上にリン中心四核ペルオキソタングステート [$\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4\}^{3-}$ (PW4) を固定化した触媒 (PW4/Zn-SnO₂) を調製した。固定化触媒 PW4-Zn/SnO₂ は H_2O_2 を酸化剤とした選択酸化反応に対して、高活性で再使用可能な不均一系触媒として機能することを見出した。PW4-Zn/SnO₂ の触媒活性は対応する均一系触媒 $\text{THA}_3\text{PW4}$ (THA = tetra-<i>n</i>-hexylammonium) や W-Zn/SnO₂ を含む既報のタングステン固定化触媒よりも高かった。固定化触媒 PW4-Zn/SnO₂ の存在下、基質に対して量論量に近い H_2O_2 (1.2 当量程度) を用いて、アルケン・アミン・シラン・スルフィドを含む種々の有機基質を対応する酸化生成物に高収率で変換可能であった。³¹P MAS NMR による固定化された PW4 種の状態に関する考察を行い、SnO₂ 上に高分散化された Zn²⁺ と相互作用をもつ PW4 種が本酸化反応系において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。					
キーワード FA	選択酸化反応	固定化触媒	過酸化水素	エポキシド	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 _{GB}	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							
	著者名 _{GA}	S. Nojima, K. Kamata,	雑誌名 _{GC}	ChemCatChem					
	ページ _{GF}	1997 ~ 1104	発行年 _{GE}	2	0	1	5	巻号 _{GD}	7
雑誌	論文標題 _{GB}								
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}						
	ページ _{GF}	~	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}	
雑誌	論文標題 _{GB}								
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}						
	ページ _{GF}	~	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}	
図書	著者名 _{HA}								
	書名 _{HC}								
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}	
図書	著者名 _{HA}								
	書名 _{HC}								
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}	

欧文概要 _{EZ}

The supported phosphorus-containing tetranuclear peroxotungstate ($[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$, denoted by PW4) catalysts were prepared by using zinc-modified SnO_2 supports with different zinc contents (PW4-Zn(x)/ SnO_2 , x denotes the zinc content (wt%)). These supported catalysts, especially PW4-Zn(0.8)/ SnO_2 , could act as efficient and recyclable heterogeneous catalysts for selective oxidation using aqueous hydrogen peroxide (H_2O_2) as the terminal oxidant. The catalytic activity of PW4-Zn(0.8)/ SnO_2 was much higher than those of the corresponding homogeneous analogue $\text{THA}_3\text{PW4}$ (THA = tetra-*n*-hexylammonium) and the previously reported tungstate-based heterogeneous catalysts including our W-Zn/ SnO_2 . With PW4-Zn(0.8)/ SnO_2 , various kinds of organic substrates such as alkenes, amines, silanes, and sulfides could be converted into the corresponding oxygenated products in high to excellent yields using near stoichiometric amounts of H_2O_2 with respect to the substrates (typically 1.2 equivalents). The PW4 species interacting with highly dispersed Zn^{2+} species on SnO_2 would play an important role in the present H_2O_2 -based oxidation.