

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

一国立研究所での触媒研究あれこれ

—東京—パリ—筑波—オスロ—広島—

竹平 勝臣

大学修士課程を修了後、公務員試験を受けて“歴史と伝統の東工試”と皮肉を含めて言われた東京工業試験所に入所して以来、脱硫触媒、均一系並びに不均一系液相酸化触媒、気相酸化触媒、膜反応器、改質触媒、脱水素触媒等、種々の触媒あるいは反応手法について、与えられた状況に応じてテーマを選び研究を行って来た。東工試も筑波研究学園都市への移転を機会に化学技術研究所と名前を変え、その後も所属する工業技術院の組織改編に伴い、物質工業技術試験所と名称と組織を変革した。著者はこの時点づくばを離れて広島大学に移ったが、その後は国立研究所の独立行政法人化に伴い工業技術院の傘下の数多くの研究所が産業技術総合研究所と大きく括られ、触媒研究部門も人的構成並びに研究の組織についても大きく変わってきているようである。まずは、ここでは、このような国立研究所の一触媒研究者がやって来た研究について、周辺の思い出を含めてご紹介することとする。次回には、そのような流れの中で最終的に到達したハイドロタルサイト系の触媒に関する研究についてご紹介したい。

1) 東工試入所

1967年に東京工業試験所(東工試)に入所し、触媒の研究を始めた。大学時代は学部4年では高分子化学、修士課程では電気化学の研究室¹⁾に所属していたので、触媒、特に固体触媒の扱いに関しては全くの素人であった。東工試はその前身である臨時窒素研究所以来の伝統を引き継ぎ、大学での基礎研究とは一線を画し、新触媒・新プロセスの開発を目的としていた。「最良の触媒のキャ

ラクタリゼーション手法は活性試験である」との考え方で、触媒調製と活性試験とを反復して種々の触媒を探索してきた。このような手法では論文等として成果を纏めるには無駄も多かったが、触媒研究のセンスを磨くには良い訓練であったし、今もこの考え方は触媒開発には欠かせないと考えている。



東京工業試験所第6部 旧臨時窒素研究所(目黒正門)

東工試入所後の最初の研究は、当時ナショナル・プロジェクトの第1号として東工試第6部(後に工業触媒部)と日本石油中央研究所(当時)との共同研究で行われた燃料用重質油の直接水素化脱硫触媒プロセスの開発であった。最終的には、国立研究所にしては巨大な内径200 mmの反応管を用いて、200°C、水素加圧下の移動床触媒による連続運転もお手伝いした。触媒に関しては全くの素人の新人研究員にとってはかなり厳しい仕事ではあったが、その後のテーマの選択等、研究の進め方を考える上で良い経験

をした様に思う。ほぼ3年の後、独立して研究を行いたい旨を申し出て、液相での酸素酸化反応をテーマとして採り上げた。所属した研究室では主としてオレフィンの気相酸化反応による不飽和アルデヒドの合成を検討していたので、上司と相談して、当時、未だ研究例の少ない固体触媒による液相での酸素酸化反応を行うこととした。当時、次のステップである不飽和アルデヒドの気相での酸化反応は未だ技術が確立していなかった。均一系触媒を用いて回分式で行われていた液相での酸化反応をより効率的な不均一系触媒による流通式にという発想であった。触媒にはバナジン酸クロムあるいはモリブデン酸クロム系触媒を用い、まずは初期の目標であるアクロレインの酸化によるアクリル酸の合成、次いでエポキシ化反応を考慮してシクロヘキサンの酸化反応を行った。アクロレインは第一次世界大戦中に催涙ガスとして使用されたように、極めて強い刺激臭を有しその扱いには辟易した。この反応では、触媒表面で基質から生じるラジカル種が溶液中で酸素分子と反応してラジカル連鎖による自働酸化反応を起こし、含酸素化合物を生成する。触媒活性を評価するには、触媒の構造解析と同時に中間体の過酸化物の分解活性あるいは定常状態法などを用いての自働酸化反応の解析が必要となり、触媒作用並びに反応機構を考察・理解するにはよい訓練となった。5~6年の研究の後、数点の特許を出願し、さらに論文²⁾を纏めて学位論文とした。但し、学位論文として提出したのは2)のIFP留学から帰国してからであった。

2) フランス国立石油研究所 (IFP) 留学

そのうちに海外留学の機会があり、1976~1977年の間フランス政府の給費留学生としてInstitut Français du Pétrole (IFP) に留学することにした。IFPを選んだ理由は、その基礎化学研究部の酸化反応研究室でH. Mimounが錯体触媒を用いて酸素分子を活性化して選択酸化反応の研究を行っていたことにある。酸素酸化反応は高難度反応として知られているが、当時は分子状酸素を活性化して選択酸化反応を行うための酸素錯体触媒の研究が世界各国で盛んに行われについては、当時、既に三菱化成(当時)と

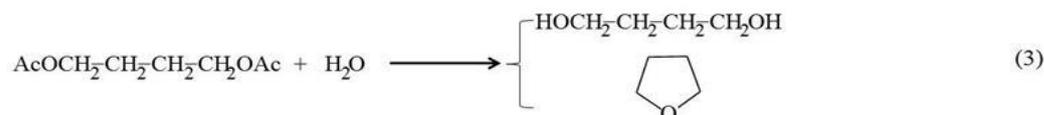
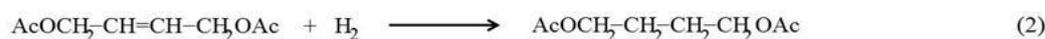
ていた。しかし、酸素錯体を用いてもそれを触媒サイクルとして回せる反応は限られており、Mimounの研究はこれに成功した先駆的なものであった。彼は酸化反応の国際会議などの主要なメンバーとして活躍しており、その後、日本化学会からの招聘を受けて来日して国内各地での講演も行っている。当時、既に、産油国であるベネズエラ



IFPの研究所と中庭

からやって来た女子留学生P. Machirantがこの酸素錯体の研究を始めていたが、アルコール溶媒中でRh-Cu系錯体触媒を用いてオレフィンの酸素酸化を行い、先ずRh上で酸素分子が活性化されRh-OOHによるperoxometallacycle型で一個、次いで残った酸素原子一個がRh-OHによるWacker型でオレフィン中に導入されるという興味ある反応³⁾であった(但し、その後の検討では、この反応機構は初期のみに見られ、後続する反応は一原子酸素酸化反応に移行するらしい)。出国前に、関連する研究論文の著者名を見て、先ず責任者らしきL. Sajusに手紙を書き留学したい旨を伝えたが、École Polytechnique出身の彼は既に研究室を離れて管理部門に移り、若くして副所長となり、後任の研究室長S. de Rochと連絡を取ることになった。研究室を訪問した1976年の8月にはMimounはバカンスの休暇中であり、前もってRendez-vousをとっておいたS. de Rochに固体触媒での液相酸化反応の経験を話したところ、与えられたのがブタジエンの1,4-ジアセトキシル化反応(1)のためのPd-Te/C触媒に関する研究であった。この活性炭に担持したPd-Te系の触媒による反応BASFでいくつかの特許が出されており、こ

これらの特許を参考にして研究に取り掛かった。始めて見ると、酢酸溶媒中の反応で、



溶解し易いPdがTeと合金化することにより溶出しなくなり、且つ高い1,4-ジアセトキシル化活性並びに選択性が発現する液相不均一系触媒という点で極めて面白い触媒であり、1年間夢中になって実験を重ねた。酸素とブタジエン(C₄)を混合すると過酸化物を生成し易く爆発の危険性がある。そこでC₄とO₂とを分離し、それぞれ個別にガスビュレットに溜め、反応器内のガス分圧を測定して、C₄/O₂比が常に化学量論比2/1に保たれるように、ガスビュレットからC₄とO₂を供給しつつ反応を行い、反応(1)の化学量論を追跡した。IFPの工作部門は充実していたが、殆どがガラス細工ですむこの反応装置のくみ上げは自分で行った。IFPでは所内の独立した分析部門との協力体制もよく、触媒の分析並びに反応生成物の構造解析データも容易に得られ、且つIFP滞在中は雑用が無いことも幸いして十分に結果が纏まり、当時としては初めてのこの触媒反応に関する論文⁴⁾を発表することが出来た。この触媒プロセスは、その後、三菱化成により水素化(2)さらに加水分解(3)を後続させて、1,4-ブタンジオールとテトラヒドロフランを必要に応じて制御して併産できる合成法として実用化され、さらに触媒の改良が重ねられている。BASFでは当時、レップ法の1,4-ブタンジオール製造プロセスが大きく稼働しており、減価償却等の関係もあって、この新プロセスは実用化されなかったようである。この反応は、当時の石油化学業界のトピックスの一つでもあり、帰国後、学会発表すると多くの企業からの問い合わせがあった。なお、著者の滞在中にS. de Rochは研究所の保安部門の長として転出して、Mimounが酸化反応研究室長となり、彼からはさらに条件の良いCNRS (Centre national de la recherche scientifique: フランス国立科学研究センター)の留学生として滞在期間をもう1年延ば

すようにとの提案もあったが、東工試側の事情もあり残念ながらこれは断らざるを得なかった。

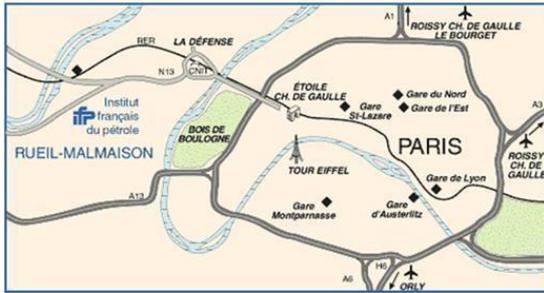


Hubert Mimoun



Yves Chauvin

余談ではあるが、H. Mimounはその名前からも分かるように、チュニジア生まれのセファルディー系のユダヤ人であり、かつての同国の社会主義化の政変の時代に家族でヨーロッパに移民したようである。彼はStrasbourg大学の有機化学の研究室で学位をとってIFPに入所し、兄妹はスウェーデンあるいはドイツなどで技術者や医者として活躍しているとのことであった。現在の地中海沿岸の諸国からの戦乱による多くの移民のことを考えても、それぞれの人々が希望する国にたどり着き、幸せに生活できることを祈るのみである(本稿の執筆中、2015年11月13日パリ同時多発テロが起こった。オランダ大統領はかつてのブッシュと同様、



テロリスト殲滅を叫びシリア空爆を開始した。当時、シラク大統領の下で首相を務め、2003年バレンタイン・デーでの国連安保理で敢然とイラク戦争に反対したド・ウ”イルパンがサルコジ政権下で冤罪に巻き込まれず大統領になっていたなら如何なる処置をとったであろうか？)。それはさておき、当時、Mimounはベニス出身のイタリア人のご夫人と3人の子供さんと共に、IFPに近い丘の中腹にある家に住んでいた。古い家を購入して、日曜大工で時間をかけて自分でレンガを積んで改造しており、数本のリンゴや洋梨の木のある中庭に面して物置小屋を改造したゲスト・ハウスがあった。数年後に訪問した折に泊めてもらったが、著者ばかりでなくかなりの数の日本人がそこに泊まったようで、記念の筆書などがあった。但し、フランスはかなりconservativeで、彼にとっては居辛いことが多かったようである。著者の滞在時から10年程でIFPを退職し、スイスとの国境に近くLa Plaineに移住して、スイスのFirmenich S.A.という香料会社の研究所長として勤務し、ジュネーブ大学の有機化学の教授を兼任していた。彼の後任には米国からC. Cameronがやってきて、全く毛色の違う不均一系触媒上でのメタンの酸化カップリングの研究を始めた。Mimounの研究はあまりにも基礎的、且つ有機合成的であり、IFPの研究方針には馴染まなかつたのであろう。当時、すぐ隣の研究室にはY. Chauvinが居て、オレフィンのメタセシス用錯体触媒の研究を行っており、よく著者らの研究室にやってきては雑談をしていた。彼は1930年生まれで、既に1970年代初頭にカルベン中間体反応機構を提唱して著名であり、2005年にはR.H. GrubbsとR.R. Schrockと共にノーベル化学賞を受賞している。1960~1995年のIFP在職中に“Dimersol”、“Alphabutol” および“Difasol”等の実用プロ

セスを開発しているが、当時の彼はそのさなかの脂の乗り切った時期でもあった。その後、彼はIFPの名誉研究部長および母校のLyon School of Chemistry, Physics, and Electronicsの名誉学長を務め、フランス科学アカデミーの会員であったが、2015年1月27日に亡くなった。ここに掲載した二人の写真はいずれもここ数年の間の近影である。

IFPはパリ近郊の本部と、リヨンの南のSolaizeにパイロット・センター、さらにピレネー近くのPauに支所を持ち、本部はパリからRER (Réseau express régional: 地域急行鉄道網) で20分程度の西郊のRueil-Malmaisonにある。かつて、ナポレオンの王妃のジョセフィーヌが居城としたChâteau de Malmaisonの広大な庭園の一部がIFP本部の敷地として、また当時の馬丁が使っていた建物が”迎賓館”として用いられていた。著者が滞在中に、後に暴政の末に公開銃殺されたルーマニアの大統領N. Ceaușescuが訪問しているのを研究室から眺めたことを思い出す。若かった当時の彼は、東欧社会主義圏にあってソ連から距離を置いた独自の外交政策を展開し、国際政治の鍵を握る人物の一人であった。ルーマニアは産油国であり、かつ当時のIFPの所長Balaceanuはルーマニアからの移民の子孫でもあった。

IFPは第二次大戦直後、1945年にフランスが国策として創設した石油に関する総合研究所で、研究内容も石油の炭鉱・開発、精製、石油化学、加えて経済評価の部門にまで石油産業全般を広くカバーしており、2,000人弱の研究員とCFP、Elf Aquitaine、Shell France、Schlumbergerなどの内外の企業との協力体制の下に、石油税のかなりの部分を投入して運営されていた。所内には研究・技術者養成のための教育機関 (ENSPM: École nationale supérieure du pétrole et des moteurs) もあり、著者の前には東工大から相 衛先生が留学され学位論文の研究を行われたとのことである。触媒の研究分野でフランスを留学先として選ぶ日本人は少ないが、著者の滞在中には韓国KAISTからの二人の留学生在が触媒の研究を行っていた。そのうちの一人、親交のあった金京林氏はメタノール部分酸化用Mo-Fe酸化物触媒を開発したMontarnalの研究室に所属しており、帰国後は延世大学で教授として活躍していたが不

幸にも若くして亡くなってしまった。また、日本からは住友石油開発(株)の方が石油探査技術の習得のためにENSPMに滞在中であった。なお、IFPにはBureau d'accueilと称する事務所があり、M^{me} Du MontとM^{lle} Gaspariの二人の女性が留学生の面倒を見てくれており、アパート探しやら、夏はロワール地方の古城めぐり、冬はアルプスへのスキー旅行などでお世話になった。

私ごとではあるが、多くの人が留学先としてアメリカを選ぶ中で、フランスを選んだ。生来のへそ曲がりでもあり、アメリカは余り好きにはなれず、留学するならヨーロッパと考えていた。Fernand Braudelの「地中海」に見られる時間と空間の把握と総合はいかにもフランス的であり、幼いころのA. Dumasから始まってV. Hugo、学生時代のBalzac、Maupassant、Stendhal、Gide、du Gard、R. Rolland、さらにはSaint-Exupéry、A. Camus等に至るまでのフランスの文学、あるいは大仏次郎の「パリ燃ゆ」などフランスの歴史に対する親しみもあった。尤も、最も入れ込んだのはロシアの文学であり、特にДостоéвскийには夢中になり、大学教養部時代に原語でロシアの小説を読んでみたいとロシア語の習得を頑張ったが、残念ながらそこまでの思いは叶わなかった。同様にフランス語も第一外国語のドイツ語（これは当時学生として在籍した応用化学科主任教授の古い好みで決まっていた）、第二外国語の英語に次いで大学時代にある程度習得し、留学直前には飯田橋の日仏学院で会話を練習した。留学中はフランス語で仕事も日常生活もできたし、幼いころに親しんだH. MalotのSans famille（家なき子）等を購入して読み、新聞や研究論文を読むことが出来るまでにはなった。親しんだフランス文学の中には各地方の美しい情景や歴史と共に、それをまとめるパリの生活と長い歴史が描かれていた。各地方のワインにチーズ、冬季にはブルターニュの牡蠣、その他、どこの田舎に行っても地方色豊かな文化と美味しい食事を味わえたが、同時にフランスは徹底した中央集権国家でもあり、フランス国内のみならず旧植民地を含めて、いずこを訪ねるにも一度パリを経由するのが常である。このような“すべての道が通じる”パリには終生、親しみと憧れを持ち続けており、その

後もヨーロッパ出張の折にはパリを起点として動くことが多かった。

著者が住んでいたアパートはChatouにあり、Rueil Malmaisonの西隣のRERの駅からバスで10分程度であったが、IFPへの通勤には朝晩アパートのすぐ前を通りセーヌ川を渡る研究所員用の通勤バスを利用した。また、パリへはバスと電車ではほぼ半時間の距離で、殆どの週末には家族でLouvre、Notre-Dame、Sacré-Cœur等のパリの美術館や寺院を見学し、Monmartre、Quartier latin、Saint-Germain-des-Prés等の下町を散策し、さらにはVersailles、Chartres等近郊から休暇を利用してNormandie地方等を訪ねた。NormandieではCaen、Honfleur、Le Havre、Étretatなどを訪ねたが、途中の海辺には第二次大戦時のドイツ軍のトーチカなどが残骸を曝しており、復路にはLes Andelysにあるイングランド王リチャード獅子心王が建て、フランス王フィリップ2世により攻め落とされた古城Château Gaillardの廃墟などを訪ねた。パリから西に延びるRERの終点にはセーヌ川に沿う長い丘陵の上に作曲家ドビュッシーの生誕地でもあるSaint-Germain-en-Layeの街があり、ルイ14世がVersaillesに移るまでの歴代のフランス王が居住した大きな城がある。その周りには広大な庭園と森が広がっており、週末には家族で良く出かけたが、当時3歳未満であった長女にはこの森と東京の目黒在住時に遊びに行った白金の自然植物園とが混然としているようである。アパート入居時に不足の家具を購入したりした折にお世話になったアパート管理人ご夫婦はスペインのバスク地方の出身であり、長女を可愛がって呉れたが、我々の帰国後暫くしてご主人が亡くなり、寡婦となった奥さんはバスクに帰ったとのことであった。アパートには水産会社に勤めるイギリス人の夫との間に2歳のDavidという男児を持つブルターニュ出身の女性の一家が住んでおり、子供を含めて家族で親交があり、思いついて復活祭の休暇にロンドンに旅行した折にはホテルの予約などでもお世話になった。彼女のファースト・ネームAnne-Marieは16世紀初頭に亡んだブルターニュ公国の最後の女王Anne de Bretagneから来ているようである。因みに、ブルターニュ公国はローマ化した

ケルト人の末裔であるブルトン人たちがバイキングの末裔であるノルマン人を打ち破って作った国である。フランスではその地方を **Bretagne** と称し、ケルト以前の古くからの **Alignements de Carnac** 等の巨石文化の他、ケルト系民族由来の独特の風習が残っている。これに対し英仏海峡を挟んで対岸の、同じく **Stonehenge** 等の巨石文化が残り、ケルト系民族の末裔が住むウェールズを含むイギリスの南部地方を通称 **Grand Bretagne** と呼んでいる。ブルターニュ半島と北のノルマンディーのコタンタン半島に挟まれたサン・マロ湾の最奥にはモン・サン＝ミシェル (**Mont Saint-Michel**) がある。古くからケルト人が信仰する聖地であった岩山の島に、706年に大天使ミカエルのお告げを受けた司教が聖堂を立てたことに由来するが、カトリックの巡礼地としても、観光地としても著名である。その対岸のイギリスのコーンウォール半島の先端にも **Saint Michael's Mount** と呼ばれる小島の寺院があるのは皆さんご存じであろうか。歴史的には、後者は11世紀初頭にアングロ・サクソンの最後の王である **Edward** が **Mont Saint-Michel** を意識して、そのカウンターパートとして建築させたようである。百年戦争以前から近代にいたるまでの英仏間の長い歴史を物語る資料・遺物には事欠かない地方である。

余談が続くが、1976年11月、**Chatou** のある日曜日、偶々パリに来ていた五輪真弓がテレビに出演し、“恋人よ”を歌うのを

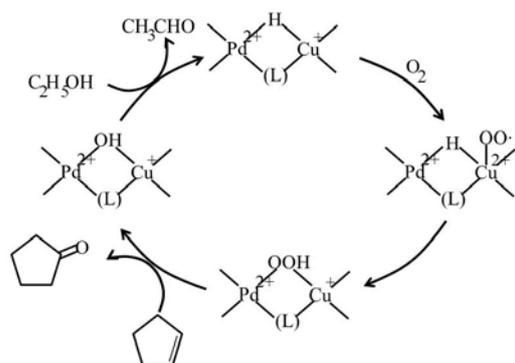


図1. Pd-Cu系触媒によるシクロペンテンの酸素酸化反応機構

聴いた。今では彼女の歌唱力には知る人ぞ知る定評があるが、日本国内でデウ”ユウする前の当時の彼女の歌声はまさに一期一会、

今でも耳の奥底に染み付いている。“枯葉散る夕暮れは来る日の寒さをものがたり……”。この歌のレコードが日本でリリースされたのは4年後の1980年であるが、当時、先ず米国でデウ”ユウした彼女がフランスに呼ばれ **CBS** フランスでアルバム『**MAYUMI**』を出しており、その際にパリはオランピア劇場でのサルウ”アトル・アダモのコンサートにゲスト出演したのである。街々の通りに枯葉が降り積もるパリ郊外の陰鬱な晩秋である。…… “秋の日のウ”イオロンのためいきのひたぶるに身にしみてうら悲し……”、放浪の詩人 **P. Verlaine** の **Chanson d’auomne (Feuille morte)** 中のこのフレーズが、第二次世界大戦中、1944年6月6日、連合軍によるノルマンディー上陸作戦時に、**BBC** 放送を通じてのフランス・レジスタンスに対する作戦開始の暗号として用いられたことはよく知られている。

*Les sanglots longs
Des violons
De l’automne
Blessent mon cœur
D’une langueur
Monotone*

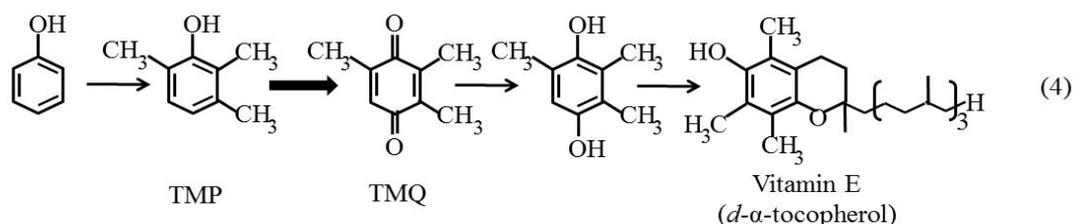
.....

3) 筑波移転と酸素酸化反応

帰国後、ほぼ1年間の霞が関での行政部門への出向を終えた後、1979年には研究所が東京から筑波に移転し、名称も東工試から化学技術研究所と変わった。国立研究所の研究者が行政部門へ出向することは他の国でも行われているようである。その後科学技術庁中期在外研究員として一ヶ月半ほどの日程で米国とカナダの大学、研究所を周遊した途中、 $\text{Me-NO}_2 \leftrightarrow \text{Me-NO}$ の酸化・還元サイクルを利用する酸化反応の研究を行っていた **Brookhaven National Laboratory** の知人 **M. Andrews** を訪問した折にも、彼の2年間の **DOE** 出向の経験を聞いたことがある。

筑波移転後は、短期間ブタジエンの1,4-ジアセトキシル化反応の研究を継続して、**Pd, Pt, Rh, Ir**等の貴金属種並びに**Te, Se, As, Sb**などの助触媒種の影響、あるいは反応機構に関する考察などの結果を含めて論文⁵⁾として纏めると同時に、所期の目標であった錯体触媒による酸素分子活性化型の酸化反応

の研究を開始した。先ず、アルコール溶媒中でPd系錯体触媒により環状オレフィンを経由して酸素酸化して環状ケトンの合成を試みたが、シクロペンテンが最も酸化されやすく、次いでシクロヘキセンで、炭素数が増えるにつれて反応率は低下した。現在の石油化学の根幹をなすナフサのクラッキングでは、多くの副生留分が生成する。それらの中で5%を占める未利用C₅留分中の主成分であるジシクロペンタジエンの副生量は年間250,000 トンに達し、これを熱分解して部



水素によるシクロヘキサノン合成、のうちの後段の水和・脱水素を一段の酸化反応に置き換えることができれば実用的な意義は大きい。エタノール溶媒中のシクロペンテンの酸素酸化反応は、PdCl₂単独でも進行するが、Pd-Hを安定化させるジメチルアセトアミド等を配位させると活性は向上し、また、*p*-ベンゾキノンを経由して再酸化剤として用いるとWacker型のエトキシ体の酸化生成物が得られたが、CuCl₂/O₂を用いるとシクロペンタノンのみが選択的に生成した。この反応では、Pd²⁺-Cu⁺の二核錯体が生成して、Cu⁺上でのO₂分子の活性化され、Pd-Hに挿入されPdOOH型の活性酸素種が生成し、オレフィンを酸化すると考えられる(図1)。つまり、活性化されたO₂分子中の一個のO原子が基質中に取り込まれ、もう一個のO原子は水となる一原子酸素酸化反応であること、さらにCu塩を加えることによりこの反応が加速されることを見出した⁶⁾。Cuの状態については分析が困難で、定かでない部分もあるが、おそらくCu(I)の状態では酸素分子を活性化しているのであろう。この非Wacker型の反応機構での論文を投稿したところ、当時のWacker型反応の権威であったP.M. Henry(当時は国際郵便での原稿の遣り取りだったので、添付された書類中にマジック・インクで黒く塗りつぶした審査員名の裏側に彼の署名が透けて読み取れた)の審査にぶつかって苦労したことを覚えている。こ

分水素化すれば容易にシクロペンテンが得られる。その酸化により得られるシクロペンタノンにはさらに酸化すれば容易にセバシン酸が得られ、香料の原料としても用いられ、その他溶剤等としての用途もある。シクロヘキセンに関しても、旭化成で開発されたシクロヘキセン経由のシクロヘキサノン合成プロセス、即ちベンゼンの部分水添によるシクロヘキセン合成-その水合・脱

れらの研究により科学技術庁長官賞を受賞した。また、ブタジエンのジアセトキシル化並びに環状オレフィンの酸化の研究は当時の国際協力事業団の研究者派遣業務に協力してメキシコのCiudad Madero大学から交換招聘した数名の留学生および韓国からの留学生と共にいった。

さらに、酸素分子の活性化による酸化反応を狙って、Cu触媒による種々のフェノール類の酸素酸化反応を検討した。一般にCu(I)系触媒によるフェノール類の酸化では、ピリジンを助触媒として二量化によるジフェノキノンあるいは重合によるポリフェニレンオキシド(PPO)が得られ、後者はPPOの製造法として実用化されている。これに対して、O₂を共存させると芳香環が酸化されてカテコールが生成する。アルコール溶媒中でCuCl₂-アミン系触媒を用いて種々のメチル置換フェノール類の酸素酸化反応を試みたところ、*o*-位が塞がれているフェノール類では*p*-位の酸化反応が速やかに進行し、2,3,6-トリメチルフェノール(TMP)からはトリメチル-*p*-ベンゾキノン(TMQ)、2,4,6-トリメチルフェノールからは3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒドが得られた⁷⁾。いずれの反応もCu(I)上でO₂が活性化され、フェノールの*p*-位をペルオキシ種として攻撃して酸化反応が進行すると考えられる。前者の反応にはアミン類と共にHCl等の酸が必要であるが、後者には不要であ

る。アミン類としては種々のアミンの他、オ

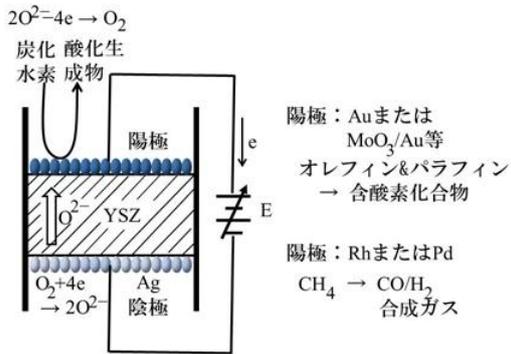


図2 電気化学的膜反応器

キシム、特にヒドロキシルアミンが有効であった。TMQは家畜飼料への添加剤などとして用いられる合成ビタミン-Eの原料として重要であり(4)、国内では年間7,000トン程度が生産されている。その合成には従来はTMPの*p*-位をスルホン化した後MnO₂で酸化する方法がとられていたが、当時CuCl₂-LiClを触媒として1-ヘキサノール等のアルコール溶媒中で酸素酸化する手法が三菱瓦斯化学で開発され、Rhone Poulencで企業化されたばかりであった。しかし、このCuCl₂-LiCl触媒の活性は極めて低く、原料TMPとほぼ等モル量の触媒が必要であり、化学量論反応に近いものであった。これに対して、本研究で開発したCuCl₂-アミン系触媒は微量のCuの使用で十分で、CuCl₂-LiCl触媒のほぼ100倍強の活性を示し、特にCuCl₂-ヒドロキシルアミン系触媒の活性は極めて高く反応はほぼ数分で完結するほどであった。アミン類はCu(II)に配位して電子供与によりCu(II)→Cu(I)の還元を行い、その効果は特にヒドロキシルアミンで顕著でUVスペクトルで観察できた。アセトキシム等のオキシムの添加ではその加水分解によりヒドロキシルアミンが生成してCu(I)の生成に寄与すると考えられる。このTMQ合成反応には1-ヘキサノール、*t*-ブタノール、*i*-プロパノールなどのアルコール溶媒が有効である。トルエン-水-*t*-ブタノールの混合溶媒を用いて十分な攪拌下で反応を行い、反応終了後、静置して、TMQを含む有機層と触媒を含む水層とを分離した。短時間の反応でTMPはほぼ定量的にTMQに変換でき、触媒を含む水層にはヒドロキシルアミンを添加して再使用することにより、容易に触媒の

反復使用が可能であった。その後、これらの研究成果により市村学術賞を受賞し、さらに、某企業と共にその実用化を図ったが、残念ながら企業化にまでは至っていない。

4) 気相酸化反応と膜反応器

この頃、入所後の年数も経って、管理業務が多くなり、研究に専念することが難しくなってきた。自分で手を下しての実験が難しくなってきたこともあり、液相での酸化反応についてはひとまず中止し、研究室のもう一つのテーマである気相酸化反応に集中することにした。そこで、酸化物イオン導電体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を酸素選択透過膜として用いる電気化学的膜反応器(Au|YSZ|Ag)による炭化水素の酸化反応を検討することとした(図2)。この研究は、最初は研究所内のエネルギー化学部のグループと共に開始して、さらに筑波大学との共同研究にまで進展した。発想のもとになったのは、YSZを経て酸素分子を解離させて酸化物イオン(O²⁻)として透過させ、陽極上に原子状酸素を発生させたときに、どのような挙動を示すのかという、基礎的かつ学問的興味であった。

まず、触媒活性を示さないはずのAu陽極上にYSZを経由して発生した酸素種がオレフィンさらにはパラフィンの部分酸化活性

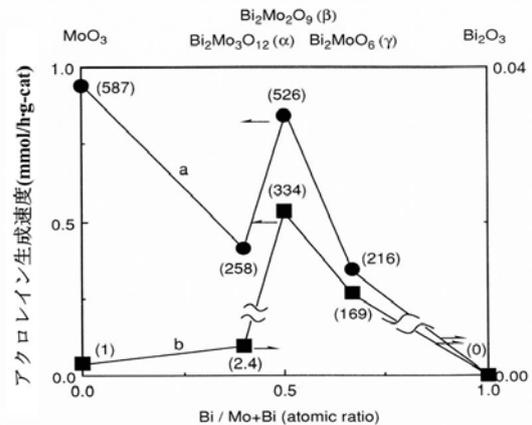


図3. MoO₃-Bi₂O₃触媒上でのプロピレンの酸化反応

反応温度: 450 °C

(a) 膜反応器による触媒膜上の反応結果

(b) 固定床触媒によるプロピレン/酸素混合ガスによる反応結果
カッコ内の数値は相対的な活性比較値

を示すことを見出し、この活性酸素種はAu/YSZ/気相の所謂“三相界面”に生成した原子状酸素種であると推定した⁸⁾。エタンからはエチレンは生成せず、選択率45%でア

セトアルデヒドが得られ、プロパンからは



アセトン及びアクロレイン、*n*-ブタンからはメチルエチルケトン及びメチルビニルケトン、イソブタンからはメタクロレインのそれぞれ含酸素化合物が得られた。さらにオレフィンの選択酸化に格子酸素が重要な寄与を有するMoO₃-Bi₂O₃系触媒をAu陽極上に積層しての研究でも格子酸素の寄与に関して、興味ある知見を集積することができた⁹⁾。三種のモリブデン酸ビスマス、即ちα相 (Bi₂Mo₃O₁₂)、β相 (Bi₂Mo₂O₉) およびγ相 (Bi₂MoO₆) をそれぞれAu陽極上に真空蒸着し、さらにアニーリングして薄膜として積層させ、酸素を透過させながら、それぞ

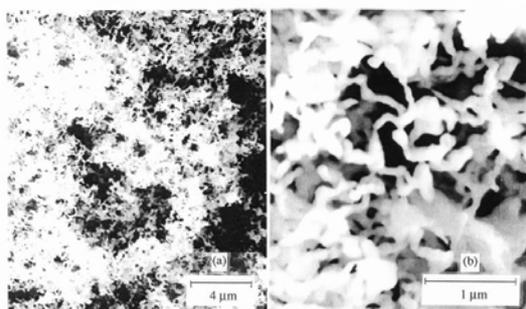


図4. 酸素送入処理後のスポンジ化したRh陽極表面
N₂雰囲気下、500°C、5mAで20分間、酸素送入

れのプロピレン酸化活性を、別途調製したMoO₃及びBi₂O₃薄膜の活性と比較検討した(図3)。MoO₃は通常の固定床触媒反応では活性を示さないが、薄膜として酸素を供給してやると高い活性を示す。これに対して、Bi₂O₃は薄膜状では速やかに酸素を透過させるが、酸化触媒能は全く無い。三種のモリブデン酸ビスマス相の活性は、酸素透過時の薄膜による反応ではβ- > α- > γ-の序列となるが、固定床触媒反応ではβ- > γ- >> α-の序列となり、α-相の活性は極めて低くなる。Bi種が酸素の取り込みに、Mo上の酸素が選択酸化に有効であることが理解できる。Pbを加えて調製したSheelite型Pb_{1-3x}Bi_{2x}Φ_xMoO₄では陽イオン欠陥(Φ)が生成して、その量はPb添加量xによって制御でき、通常の固定床触媒反応では1-ブテンからは酸化脱水素によりブタジエンが生成する。このSheelite型モリブデン酸塩をAu陽極上

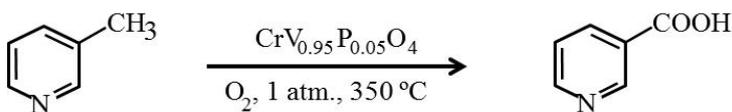
に積層し、酸素を透過させながら1-ブテンの酸化反応を行うと、ブタジエンに代わってクロトンアルデヒドおよびメチルビニルケトンの含酸素化合物が主生成物となる¹⁰⁾。

さらに、陽極兼触媒としてAuの代わりにRhあるいはPdを用いると、500°C程度の比較的低温でメタンから合成ガスが得られ、YSZを経由して生成する原子状酸素種によりCH₄が直接CO/H₂に部分酸化される反応(5)であることが分かった¹¹⁾。通常のCH₄の酸化反応では、先ず燃焼によりCO₂/H₂Oが生成して、次いでCO₂とH₂OがそれぞれCH₄の炭酸ガス改質および水蒸気改質を行いCOとH₂が生成する。既に、Rh膜上に酸素を低濃度で解離吸着させ、その上にCH₄を流すと、比較的低温でCH₄から直接CO/H₂が生成することが知られていた¹²⁾。従って、低濃度の表面吸着酸素原子が存在し、CH₄の解離が起これば、燃焼反応にまで至らずCH₄から直接部分酸化によりCO/H₂が生成することが分かる。さらに、前もってRh薄膜を酸化処理するか、あるいはYSZを経由してRh薄膜上に酸素を供給し続けるとRh薄膜がスポンジ状に変化し、YSZを経由して生成した原子状酸素を吸着し得るRh表面積が大きくなって、CH₄直接部分酸化能が向上する(図4)。膜反応器を用いると連続的に合成ガスが生成するが、500°C程度の低温ではYSZを経由する酸素フラックスは小さいので、このままでは効率的な合成ガス製造法とはなり得ない。従って、YSZに代わって低温で酸素を十分に透過し得る酸化物イオン導電体が開発されれば、より実用化に近づくであろう。以上の研究により、グループとして化学技術研究所長賞を受賞し、その他の今までの研究を含めて個人としては工業技術院長賞を受賞した。

酸化物イオン導電体を用いる以上の研究については、国内よりも寧ろ国外で興味を持って呉れる人が多かったように思う。例えば、ギリシャのPatras大学のC.G. Vayenas およびイタリアのPalermo大学のF. Deganelloの研究室に招待されて講演を行ったし、ミラノのEniグループのSnamprogetti

S.p.a.のL. Basiniは筑波の我々の研究所を訪問し、彼が米国のイェール大学留学中に行った類似の研究との関連で議論をすることが出来た。

さらに、のちに広島大学に移ってからで



リンを液相で硝酸あるいは過マンガン酸カリウムを酸化剤として合成されている。これを固定床触媒による気相流通式の酸素酸化反応で合成できれば、実用的には有利である。350 °C、3-ピコリン/スチーム/酸素の混合ガスを流しながらの固定床触媒による酸化反応に、結晶性のCrVO₄が活性を示すことが分かった。その結晶構造を解析したところ、表 1に示す2種類のCrVO₄が存在し、その中の単斜晶系のCrVO₄-Iが活性を示すことが分かった。

表 1. CrVO₄の結晶構造

	CrVO ₄ -I monoclinic	CrVO ₄ -III orthorhombic
a / Å	9.791(6)	5.589(0)
b / Å	8.848(5)	8.252(1)
c / Å	6.834(6)	5.993(1)
α / °	90	90
β / °	107.81(1)	90
γ / °	90	90
z	8	4

CrVO₄-IIIの結晶構造は稜共有して繋がったCrO₆八面体の鎖をVO₄四面体が結ぶのに対して、CrVO₄-Iの結晶構造はCr₄O₁₆クラスターをVO₄四面体が結んでおり(図5)、V-O-Cr

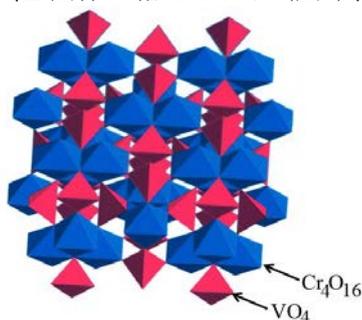


図 5. CrVO₄-Iの結晶構造

あるが、東工試時代に学位論文で用いたバナジン酸クロム系触媒をピコリンの気相酸化によるニコチン酸合成(6)に用いた。医薬品として用いられるニコチン酸は、3-ピコ

結合がより効果的に分布している。さらにそのVサイトの一部をPで置換することにより活性は向上し、このCrV_{1-x}P_xO₄のXRD回折線がx ≤ 0.05までの微量のPの置換ではVegard則に従ってシフトし、固溶体が生成していることが分かった。NH₄VO₃、Cr(NO₃)₃·9H₂OおよびNH₄H₂PO₄の水溶液から共沈・乾燥して得たCrV_{1-x}P_xO₄組成の沈殿物のDTA分析結果では、CrVO₄-Iで現れる538 °Cの結晶化による発熱ピークがP含量x ≤ 0.05では比較的明瞭に、且つ大きなシフトもなく認められるのに対して、P含量x > 0.05ではPの増加に伴って高温側にシフトすると同時にピーク強度は弱くなり、PがCrVO₄-Iから遊離してその結晶化を阻害しているようである。結果として、570 °Cで焼成して結晶化させたCrV_{0.95}P_{0.05}O₄触媒が最高活性を示し、3-ピコリン/スチーム/酸素/窒素 = 0.52/56.9/16.3/30.0 mlNTP/min、反応温度350 °Cの条件下で3-ピコリン転化率93 %、ニコチン酸収率79 %の値が得られた¹³⁾。さらに、In situ DRIFTS測定結果などからは、反応は触媒表面の(-OH) B-酸点へ3-ピコリンが吸着され、Pの添加によってV-O-Crサイトの酸化還元が容易になって、格子酸素によりメチル基が酸化されるMars & van Krevelen機構で進行すると考えられた¹⁴⁾。この反応については、既にHoelderichら¹⁵⁾によってV₂O₅/TiO₂等の担持触媒が活性を示すことが報告されていたが、極めて結晶性のよいCrV_{0.95}P_{0.05}O₄のような複合酸化物が高い選択酸化活性を示す点で、興味ある触媒と言えよう。

5) 水素製造からハイドロタルサイト系触媒へ

4) で述べたYSZを酸化物イオン導電体として用いる膜反応器による酸化反応では、400~600 °Cの温度ではO²⁻の易動度が小さく、

基礎的な検討には耐え得るが、実用化を目指したより効率的な酸化反応は期待できない。ここで、温度を800 °C以上に上げてYSZ内のO²⁻の易動度を大きくし、電極触媒としてもより高温で作動し得るペロブスカイト系酸化物を用いることとした。まず、SrFeO_{3-δ}をAu|YSZ|AgのAu陽極上に積層して低級パラフィンの酸化反応を行い¹⁶⁾、同時に並行して種々のペロブスカイト化合物の酸化触媒能を検討した¹⁷⁾。対象とした反応は酸化脱水素、酸化カップリングによるエチレン合成さらには部分酸化による合成ガス製造であったが、最終的に反応効率から判断して合成ガス製造に絞り込んだ。低級アルカ



新しい素材として種々の耐熱性のチタン酸塩系のペロブスカイトに担持したNi触媒を調製して、固定床触媒として用い、その上にCH₄-O₂混合ガスを流して、CH₄の部分酸化による合成ガス製造を検討した。当時、“固相析法”と命名したこの方法は、結晶性の前駆体中から還元処理により金属を析出させて高性能の担持金属触媒を調製しようとするものである。担持Ni触媒の場合では、結晶構造内にNi²⁺を含有する前駆体をH₂還元処理することにより、Ni²⁺→Ni⁰の還元により生じた原子状のNi⁰が結晶内部から表面に



Unni Olsbye

“浸み出し”、高分散で安定なNi金属微粒子が析出して、高性能の担持Ni触媒が調製できる。例えば、CaおよびSr炭酸塩、Ni硝酸塩およびテトライソプロポキシチタン原料からクエン酸法でソル・ゲル調製し、850 °Cで焼成するとCa_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3-δ}ペロブスカイト中に少量ではあるがNiが固溶する。これをH₂還元処理すると表面に高

分散のNi金属微粒子が析出して、CH₄の部分酸化に高活性、高耐久性を示し、触媒上の炭素析出も大きく抑制された¹⁸⁾。その後、これまでの研究成果により石油学会賞および触媒学会功労賞を受賞した。この研究は、当時、ノルウェーのSINTEF(Stiftelsen for industriell og teknisk forskning; ノルウェー産業科学技術研究所)に所属し、オスロにある研究所Senter for Industriforskning (SI)との国際共同研究にも発展して、数年に渡って筑波とオスロとの間を相互に行き来しながら、メタンの酸化的改質あるいは酸化カップリングなどの天然ガス変換のための触媒の研究を継続した¹⁷⁾。ノルウェーが領有する北海の北部の油田は、軽いガス成分を多く産出するので、これを有効利用するための触媒の研究開発がSIおよびトロンハイム工科大学とで行われていた。この共同研究を経て知己を得たSIの女性研究者U. Olsbyeは、その後、母校のオスロ大学に戻って、Linde、BASFおよびStatoil等の企業と共に、北海の豊富な天然ガス資源の高付加価値化“Vil gjøre gass til gull” (“From Gas to Gold”) を目指す30名程度のスタッフの触媒研究センターinGAP (Innovative Natural Gas Processes and Products) のリーダーとして活躍している。次回に述べるHTを利用する脱水素触媒の

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -801 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = +206 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = +247 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$

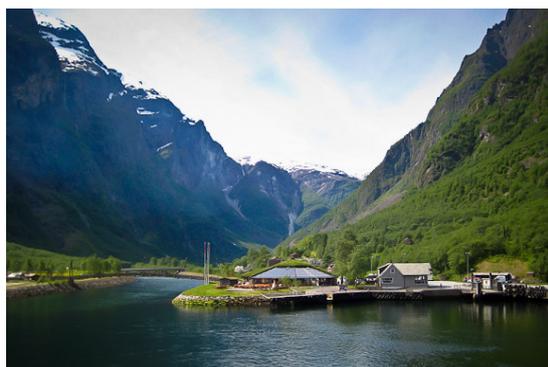
ンからの合成ガス製造は、丁度、燃料電池用の水素製造のために注目を集めてきた頃であった。このCH₄部分酸化による合成ガス製造は発熱反応であり、大きな吸熱反応の水蒸気改質反応を代替し得る省エネルギー・プロセスとしても注目された。CH₄の燃焼によるCO₂/H₂Oの生成(7)とこれに続くCH₄の水蒸気改質反応(8)および炭酸ガス改質反応(9)が進行すれば、全体としては発熱となるので、燃焼反応により触媒床の温度が上がりさえすれば反応が継続して、内熱型の反応として省エネルギー的な水素製造が可能となる。

次回に述べるHTを利用する脱水素触媒の

開発はその成果の一つである。彼女も、かつてIFPに留学した経験を有し、その後もフランスはリヨンのInstitut de recherche sur la catalyse (IRC)あるいはイタリアのUniversità degli Studi di Torino (トリノ大学)との共同研究を行っている。その名前から判断して、彼女はアシュケナージ系のユダヤ人と考えられるが、新教徒の多い北欧はカトリック教徒の多いフランスなどと比べてユダヤ系の人たちにとっては住み易いのであろう。また、スカンディナヴィアの国であるノルウェーでは女性の独立意識が高く、離婚率も高いようで、SIの女性研究者にもその例を多く見聞きした。しかし、彼女は着実に家庭と研究を両立させており、オスロ滞在中にかなりお腹が大きくなった彼女に車で研究所からホテルに送って貰ったこともある。IFPのH. Mimounも優秀な研究者であるが、彼女も研究者として極めて有能であり、且つ、二人共に教養豊かで、家庭を大事にし、人間としても魅力的な人達である。イザヤ・ベンダサンではないが、何か不思議な因縁めいたものを感じざるを得ない。

ノルウェーは西海岸を北上するメキシコ湾流によってもたらされる豊かな降水量に支えられ、且つダムを基部をスカンディナヴィアを覆う強固な岩盤に支えられ、安定な水力発電が豊富であり、近隣諸国に輸出・送電もしている。電力料金は極めて安く、いづこの家庭でも床暖房などによるオール電化である。加えて北海さらにはバレンツ海のSvalbard諸島の油田・ガス田からの豊富な炭化水素資源を有している。物価は決して安くはないが、幼児教育あるいは小学校から大学までの教育費は安く、その他の社会保障も完備しているようであり、国民の皆さんはもの静かではあるが、着実に生活している。決して大きな国ではないが、世界でも最も豊かな国の一つであろう。トロンハイム訪問の折、あるいはオスロ滞在中にSI側のパートナーであったA. Andersenの案内で尋ねたいいくつかのフィヨルドおよびその往復路では、巨大且つ広大な岩盤の上に載ったこの国の手付かずの自然を堪能することが出来た。Sognefjord訪問の途中で一泊した港Gudvangenのホテルではバイキング式の草葺の部屋の天井中央にはガラス窓が設けられ、星空を眺めながら就寝したが、夜中

に何度か大きな音で目が覚めた。翌朝、Andersenに聞くと、夏になると1,000 m近い崖の上の氷が緩んで起こる落石の音とのことであった。フィヨルドの海岸沿いにはあちこちに巨大な落石が見られ、毎年数人の死者が出るとのことである。冬季には夜が長く、深い森で覆われたスカンディナヴィアの国の例にもれず、ノルウェーでも妖精トロールの伝説があり、これらの巨石はトロールが放り投げたとのことであった。



Gudvangen, Sognefjord

オスロでは、フログネル公園ではG. Vigelandの彫刻、ムンク美術館ではE. Munchの「叫び」を、Bygdøyの博物館では幼いころに興味を持って読んだ「コンティキ号漂流記」のT. Heyerdahlが使った実物の筏：Kon-Tikiや掘り出されたバイキングのロング・シップを見学した。Heyerdahlはその後の著書「アク・アク」や葦船ラー号での航海でも知られるが、幼い頃からの慣れの人であった。幸いにも共同研究を行っていた途中であったが、1994年のリレハンメル冬季オリンピックの開会式に、高齢にもかかわらず元気で出演しているのを見ることができた。退職後、家内とスカンディナヴィア諸国を回った折に、フィヨルド・ツアーからオスロへの帰途、確認を怠っていたために線路の工事とやらで列車がリレハンメルで止まり、足止めを食らってしまった。遅い時間帯だったのでやっとのことでホテルを見つけ一泊したが、ホテルも僅かに2～3軒のもの静かな田舎町でオリンピックの跡の気配は全く見えなかった。

話をもとに戻す。このころ、研究所では筑波移転に続く第二次の組織改革の話が持ち上がり、整理・統合により名称も物質工学工

業技術研究所と変わった。入所後の年数も経って、企画室長あるいは研究部長としての管理業務が多くなり、研究に専念することが難しくなってきた。但し、管理業務の中にも楽しいこともあり、つくば研究学園都市の中の各研究機関との交流、東光台研究団地に設けられた林超微粒子プロジェクト等の先端研究を担う諸施設への訪問等は良き思い出である。今年二人目のノーベル賞受賞者を出したスーパー・カミオカンデで忘れてはならない高性能の光電子増倍管のメーカーである浜松ホトニクス(株)の筑波分室もあり、定期的に懇話会が持たれ、晝馬社長が来られて巧まざる話術とワインと軽食でつくばの研究者との交流が盛り上がっていた。ともあれ、私的な事情としては南伊予の郷里に暮らす両親も年老いてきたので、1999年に母校でもあり郷里にも近い広島大学に移り、学生諸君と共に研究を続けることにした。大学では当初は研究費の確保に苦心をしたが、幸いに、飽和炭化水素の選択酸化あるいは燃料電池用水素製造のための改質触媒の開発については世の中の注目が継続しており、高難度選択酸化の科研費と共に、広島県あるいはNEDOの水素製造用改質触媒の研究プロジェクトからの十分な資金の下に研究を行うことができた。さらに、広島県産業科学研究所のプロジェクトでは当初、産総研時代からのチタン酸塩系ペロブスカイトを用いることとし、固相晶析法によりNi/SrTiO_{3.8}系等の触媒を調製してメタンの酸化改質の研究を行い、その優れた性能を確認することが出来た¹⁹⁾。SrTiO_{3.8}は他のチタン酸塩系ペロブスカイト、即ちBaTiO_{3.8}あるいはCaTiO_{3.8}よりもNiの固容量が大きく、これが高活性の重要な因子である。このNi/SrTiO_{3.8}触媒上では、H₂吸着によるNiの分散度の測定は困難なほどであり、これは金属Ni微粒子が余りにも小さいか、あるいは担体と強く相互作用してその性質が変化しているためと考えられた。また、SrTiO_{3.8}では格子酸素の易動度が大きく、これも高活性及び高耐コーキング性を与える原因と考えられる。しかし、これらのペロブスカイト系ではやはりNiの固容量が小さく、性能の向上に向けての次への展開が困難であった。そこで、よりNi固容量の大きい前駆体を用いて、さらなる触媒調製法

の改良を図ることとし、そのための素材としてハイドロタルサイト を選んだ。次回にはこのハイドロタルサイトからの触媒調製の研究について紹介する。

シニアNewsの本稿を纏める機会を与えて頂きました室井さんに感謝いたします。室井さんからは、Newsの内容については随筆、研究、その他、何でもよいとお話を頂きました。お言葉に甘え思いつくままに駄文、雑文をとり纏めましたが、思い入れも多々あります。皆様、反故にするなり何なりと適宜ご処置ください。次回には、ハイドロタルサイト系触媒についてももう少し真面目な話を致します。

2015.12.12送付

引用文献

- 1) K. Sasaki, K. Takehira, H. Shiba, *Electrochimica Acta*, **13**, 1623 (1968).
- 2) K. Takehira, T. Hayakawa, T. Ishikawa, *J. Catal.*, **66**, 267 (1980).
- 3) H. Mimoun, M.M.P. Machirant, I. Séré de Roch, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5437 (1980).
- 4) K. Takehira, H. Mimoun, I. Séré de Roch, *J. Catal.*, **58**, 155 (1979).
- 5) K. Takehira, J. A. T. Chena, S. Niwa, T. Hayakawa, T. Ishikawa, *J. Catal.*, **76**, 354 (1982).
- 6) K. Takehira, T. Hayakawa, H. Orita, *Chem. Lett.*, **1985**, 1835; K. Takehira, I. H. Oh, V. C. Martinez, R. S. Chavira, T. Hayakawa, H. Orita, M. Shimizu, T. Ishikawa, *J. Mol. Catal.*, **42**, 237 (1987); K. Takehira, H. Orita, I. H. Oh, C. O. Leobardo, G. C. Martinez, M. Shimizu, T. Hayakawa, T. Ishikawa, *J. Mol. Catal.*, **42**, 247 (1987); K. Takehira, T. Hayakawa, H. Orita, M. Shimizu, *J. Mol. Catal.*, **53**, 15 (1989).
- 7) K. Takehira, M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6691 (1989); K. Takehira, M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2607 (1990); M.

- Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2053 (1991); M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1522 (1992); M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 251 (1993); M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, K. Suzuki, K. Takehira, *Heterocycles*, **41**, 773 (1995).
- 8) T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Takehira, K. Fukuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 961; T. Tsunoda, T. Hayakawa, K. Sato, T. Kameyama, K. Fukuda, K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1111 (1995); A. P. E. York, S. Hamakawa, T. Hayakawa, T. Tsunoda, K. Takehira, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 249 (1996); S. Hamakawa, K. Sato, T. Hayakawa, A. P. E. York, T. Tsunoda, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1 (1997).
- 9) T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Fukuda, K. Takehira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 780; T. Tsunoda, T. Hayakawa, T. Kameyama, K. Fukuda, K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1117 (1995).
- 10) T. Tsunoda, T. Hayakawa, T. Kameyama, K. Fukuda, K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1125 (1995).
- 11) T. Hayakawa, K. Sato, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, J. Nakamura, K. Takehira, T. Uchijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1899; K. Sato, J. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda, K. Takehira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1655 (1995).
- 12) J. Nakamura, K. Kubushiro, T. Uchijima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **77**, 373 (1993).
- 13) T. Shishido, Z. Song, E. Kadowaki, Y. Wang, K. Takehira, *Appl. Catal.*, A **239**, 287 (2003); Z. Song, T. Matsushita, T. Shishido, K. Takehira, *J. Catal.*, **218**, 32 (2003); K. Takehira, T. Shishido, Z. Song, T. Matsushita, T. Kawabata, K. Takaki, *Catal. Today*, **91-92**, 7 (2004).
- 14) T. Shishido, Z. Song, T. Matsushita, K. Takaki, K. Takehira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2710 (2003).
- 15) D. Heinz, W.F. Hoelderich, S. Krill, W. Boech, K. Huthmacher, *J. Catal.*, **192**, 1 (2000).
- 16) A. G. Andersen, T. Hayakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, *Catal. Lett.*, **27**, 221 (1994).
- 17) T. Hayakawa, H. Orita, M. Shimizu, K. Takehira, A. G. Andersen, K. Nomura, Y. Ujihira, *Catal. Lett.*, **16**, 359 (1992); T. Hayakawa, A. G. Andersen, H. Orita, M. Shimizu, K. Takehira, *Catal. Lett.*, **16**, 373 (1992); T. Hayakawa, A. G. Andersen, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, *Catal. Lett.*, **22**, 307 (1993); A. G. Andersen, T. Hayakawa, M. Shimizu, K. Suzuki, K. Takehira, *Catal. Lett.*, **23**, 59 (1993); K. Takehira, T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, K. Suzuki, M. Shimizu, *Catal. Today*, **24**, 237 (1995).
- 18) T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, A. P. E. York, K. Suzuki, H. Yasuda, K. Takehira, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 192 (1996).
- 19) K. Takehira, T. Shishido, M. Kondo, *J. Catal.*, **207**, 307 (2002).