

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03456

研究課題名(和文)環境調和型反応の開発に向けた規則性固体の特性を利用する触媒活性中心の精密設計

研究課題名(英文)Precise design of heterogeneous catalyst for development of environmentally benign reactions

研究代表者

實川 浩一郎 (Jitsukawa, Koichiro)

大阪大学・基礎工学研究科・名誉教授

研究者番号：50235793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：従来型の固体触媒では困難であった、液相での官能基変換反応に適用可能な高機能固体触媒を開発するために、有機・無機化合物を触媒活性中心近傍に協奏的に働くマクロリガンドとみなす、新たな触媒設計のコンセプトの確立を目指した。その結果、フェノール類の酸化カップリング反応、バイオマス由来化合物の炭素-炭素結合切断反応、CO₂を利用したN-ホルミル化反応、アミドの還元反応、ポリマー分解反応に高活性を示す新規固体触媒系をそれぞれ開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ファインケミストリーでの官能基変換反応に適用可能な高機能固体触媒の開発を目指して、有機・無機の結晶性化合物を巨大な配位子とみなした錯体形成の概念を触媒設計に適用し、従来の固体触媒が適用できなかった温和な条件で高活性かつ高選択性を示す触媒反応を実現した。新規触媒設計概念の確立という学術的成果のみならず、生成物と触媒を簡単に分離できる不均一系触媒系の開発により、モノづくりのプロセス全体を通して、省資源・省エネルギーな化学プロセスの構築を通して、21世紀に求められる環境調和型社会の実現に向けて、触媒化学からのアプローチを提示することができた。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a high-performance heterogeneous catalysts that can be applied to the selective functional group transformations in the liquid phase, we aimed at establishing a catalyst design concept using organic and inorganic compounds as macroligands. The highly ordered structure of these solids cooperatively work in the vicinity of the active center. As the results, we found that novel solid catalyst system exhibiting high activity in the (1) oxidative coupling of phenols, (2) decomposition of polymers, (3) C-C bond cleavage of biomass-derived compounds, (4) N-formylation using CO₂, and (5) hydrogenation of amides under mild conditions.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒反応 複合系触媒 酸化反応 還元反応 バイオマス ナノ粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体触媒と錯体触媒の特徴は互いに相補的であり、固体触媒がエネルギーロスの少ない分離プロセスを可能にするのに対して、活性を示すには高温が必要である。したがって環境調和型の反応を開発する場合、分離は固体触媒が活性は錯体触媒が好ましいという矛盾が生じる。固体触媒と錯体触媒の境界領域には固定化錯体触媒があり、すでに数多くの報告がある。これらは活性および選択性の高い反応を促進する錯体触媒の配位子を、リンカーを通して担体に固定化した錯体構造を基本とする触媒である。すなわち有機化合物を担体に固定化しているため、分離面では有効性が増すが、低い安定性や短い寿命等の問題は解決していない。これに対して申請者らの開発してきたマクロリガンド触媒は、担体自体が配位子となる全く異なった触媒設計概念に基づくものである。

我々の研究グループは、「規則性固体の特性を利用した金属ナノ粒子合成法の開発と環境調和型反応への展開」を中心に各種の環境調和型反応に適用できる触媒について研究を展開しており、分子論的精密設計が可能な錯体触媒の調製法を固体触媒に応用して、錯体の特徴を有する固体触媒を開発してきた。鍵となる概念がマクロリガンドであり、配位子として有機もしくは無機の結晶性固体を用いて、その表面や内部に金属活性種を規則正しく配列させる触媒設計の方法である。その結果、液相反応が可能となる 200℃以下程度の低温で高い活性を発揮する固体触媒の設計が可能になってきた。本研究ではこれまでの知見をもとに、各種環境調和型のファインケミストリーに適用できる新たな高選択性発現の方法論の開拓を目指し、規則性固体の特性を利用する活性中心の精密設計を行った。

2. 研究の目的

21 世紀の環境調和型反応は省資源・省エネルギーがキーワードであり、化学プロセスでは反応系からの触媒の分離が困難でかつ金属による生成物の汚染がある均一系よりも、簡便に分離できる不均一系触媒が望まれている。一般に不均一系固体触媒は活性が低いため高温を必要とし、医薬農薬香料などの液相でのファインケミストリーの官能基変換反応に対して適用困難であった。これに対して我々の研究グループは、配位可能な原子を有する結晶性固体をマクロリガンドとして用いる方法により規則正しく配列した金属イオンを活性種とする触媒、あるいはその金属イオンを還元して得られたナノ粒子を活性種とする触媒が、従来の方法で合成された固体触媒に比較してはるかに高い活性を示すことを見いだした。本研究では、このマクロリガンド法をファインケミストリーにおける高選択的な反応においても適用可能な触媒の調製法として確立することを目標とした。ターゲット反応として、炭素骨格の自在構築に向けた C-C 結合形成および、C-C 結合切断、高選択的還元、CO₂資源化、ポリマー分解の各反応を選択した。

3. 研究の方法

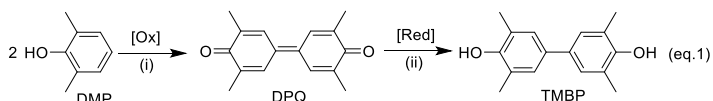
規則性構造をもつ無機結晶性固体の表面官能基や有機高分子の窒素原子は金属と錯体形成が可能であり、その特性をマクロリガンドとして利用した錯体形成と、あるいはそれに引き続くナノ粒子生成によって、触媒活性種を形成する。さらに秩序構造を有する固体空間は分子認識機能を持つ反応場としても機能する。この両方を併せ持つ高機能性固体触媒を設計調製し、その触媒を用いた液相での各種官能基変換反応として、(1) フェノール類の酸化カップリング、(2) パイオマス由来化合物の還元的 C-C 切断反応、(3) CO₂を資源とする N-ホルミル化反応、(4) アミドの高選択的還元反応、(5) ポリマー分解によるモノマー合成反応、をターゲットとする触媒開発を行った。求められる触媒性能として、(i) 高活性、(ii) 高選択性、(iii) 分離性、(iv) 安定性、(v) 再使用性、(vi) 長寿命などが挙げられる。これらの要求を満たす触媒活性中心を設計するため、無機固体表面および内部空間を設計するための方法論と、それに基づいて合成された新規固体触媒による環境調和型液相官能基変換反応の開発を目指した。

4. 研究成果

4-1. 炭素-炭素結合形成反応

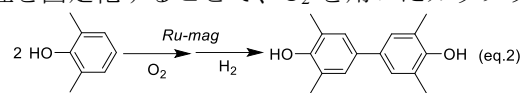
ジメチルフェノールからテトラメチルビフェノールへのワンポット変換反応

3, 3', 5, 5'-tetramethylbiphenol (TMBP) は、テトラメチルビフェノール型のエポキシ樹脂の原料として広く利用されている化合物である。TMBP の一般的な合成は、(i) 2, 6-dimethylphenol (DMP) から 3, 3', 5, 5'-tetra-methyldiphenoquinone (DPQ) への位置選択的な酸化的カップリング反応と、(ii) DPQ から TMBP への還元反応の二段階で行われている (eq. 1)。しかしながら、これら二段階の反応では、金属塩を副生する酸化剤や還元剤を用いる、中間体の DPQ の単離を伴う、定量的に TMBP を得ることができないなどの問題がある。従って、上記のような試剤や操作を必要とせず、高効率で DMP から TMBP を与える触媒反応系の開発が望まれている。



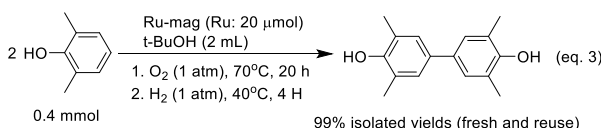
我々はこれまでに、層状ケイ酸塩であるマガディアイト (MAG) にカチオン交換で銅錯体を固定化すると、その層間に銅二核種が形成され、分子状酸素 (O₂) を酸化剤とする DMP から DPQ への位置選択的カップリング反応を進行させることを報告した (*Catal. Sci. Tech.* **2017**, 7, 3205-3209)。

本研究では、新たにマガディアイトにルテニウム種を固定化することで、 O_2 を用いたカップリング反応と H_2 を用いた還元反応による DMP から TMBP への変換反応を、ワンポットで進行させる固体触媒の開発に成功した (eq. 2)。



XRD 測定から求めた Ru-mag の(001)面の格子面間隔 ($d(001)$) は 12.6 Å であり、元の Na-mag の $d(001)$ の 15.1 Å から変化し、層間の Na^+ を H^+ と交換した H-mag の $d(001)$ 11.4 Å よりも大きい。また、Ru-mag の EXAFS フーリエ変換スペクトルは、Ru-O と Ru-Ru 結合に帰属されるピーク(それぞれ 1.6 及び 2.8Å 付近)を示したことから、Ru 種が近接して存在することを示唆した。これらの解析から、マガディアイトのナノ層間に複核 Ru 種が形成されたことが分かった。

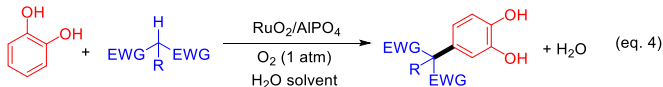
得られた Ru-mag を用いて DMP から TMBP のワンポット反応を検討した(eq. 3)。*t*-BuOH 中、 O_2 雰囲気下(1 atm)にて DMP の酸化的カップリング反応を進行させた後、反応器内を O_2 雰囲気から H_2 雰囲気(1 atm)に変え反応を継続すると、目的生成物の TMBP が収率 99%で得られた。Pd、Cu 及び Co を mag に固定化した Ru-mag 触媒では、TMBP はほとんど生成しない。また Ru-mag は反応後、ろ過により分離でき、活性、選択性の低下なく再使用可能であった。



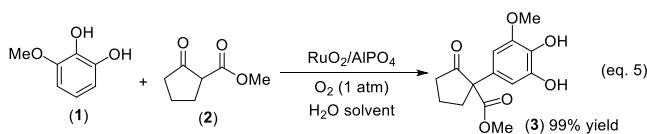
カテコール類と活性メチレン化合物の酸化的クロスカップリング反応

酸化的脱水素カップリングは基質の予備官能基化を必要としないシンプルな結合形成反応であり、その効率的な触媒系の開発はグリーン化学プロセスの構築につながる。カテコール類と活性メチレン化合物の酸化的クロスカップリングは、カテコール環に新たな炭素-炭素結合を直接導入できる有用な反応として、生物活性物質の全合成などに利用されている。これまで過ヨウ素酸塩を酸化剤とする量論反応や酸化酵素を用いた手法で行われてきたが、多量の廃棄物が副生する、生成物の逐次酸化が進行する、あるいは反応後の酵素の回収・再使用が困難であるなどの問題があった。したがって、環境調和性の高い効率的な触媒系の開発が強く望まれている。

本研究では、分子状酸素を酸化剤に用いた上記のカップリング反応を促進するリン酸アルミニウム固定化ルテニウム酸化物ナノ粒子触媒($RuO_2/AlPO_4$)を開発した(eq. 4)。本触媒反応系では目的生成物の逐次酸化は起こらず、水のみが副生し、さらには水を溶媒として利用できる。また、反応後の触媒はろ過により容易に回収でき、再使用可能であった (Catal. Sci. Tech. 2018, 8, 5401-5405)。



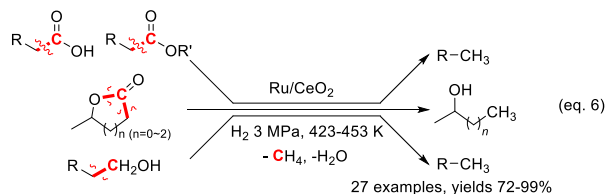
$RuO_2/AlPO_4$ を含む種々の固定化金属触媒を用いて、水溶媒中での 3-methoxycatechol (**1**) と methyl 2-oxocyclopentanecarboxylate (**2**) の酸化的クロスカップリング反応を検討した。 $RuO_2/AlPO_4$ は高選択的に反応を促進し、目的生成物 **3** を収率 99%で与えた(eq. 5)。 $AlPO_4$ に Rh や Ir 種を固定化した触媒は中程度の収率で **3** を与え、Pt 種を固定化した触媒では逐次酸化の進行により低収率であった。以上の結果から Ru と $AlPO_4$ の組み合わせが本反応に最適であった。 RuO_2 によるカテコールの酸素酸化によってキノン中間体が生成した後、 $AlPO_4$ 上で活性メチレン化合物との求核付加が効率良く起こり、上記の選択的反応が進行したと考えられる。反応後、ろ過により回収した $RuO_2/AlPO_4$ は、大きな活性の低下なく再使用可能であった。本触媒反応系は、水を溶媒として利用でき、反応後の触媒の回収及び再使用が容易に行えるため、シンプルかつグリーンである。

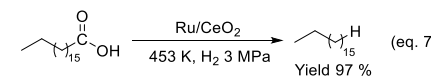


4-2. 含酸素化合物の位置選択的炭素-炭素結合切断反応

再生可能資源であるバイオマスを利用したバイオリファイナリーは、 CO_2 の排出抑制など資源・環境問題の観点から注目されている。これまで石油、石炭を原料とするオイルリファイナリーでは、低分子量の炭化水素原料から C-O 結合や C-C 結合形成により有用化学品を合成してきた。一方、バイオリファイナリーでは、主に植物性バイオマス由来の含酸素化合物が原料となるため、分子中の C-O 結合や C-C 結合の選択的切断による酸素官能基の除去や低分子量化の触媒開発が必要とされている。しかし、C-O 結合切断に比べて位置選択的な C-C 結合切断は困難であり、強力な酸化試剤や厳しい反応条件が必要であるなど課題を抱えていた。そのため、より温和な条件で高選択性を示す触媒系の開発が望まれている。

本研究では、酸化セリウム固定化ルテニウム触媒 (Ru/CeO_2) が、種々のカルボン酸やエステル、ラク톤のアシル基や一級アルコール類の水酸基の隣接位で選択的に C-C 結合を切断することを見出した(eq. 6)。本触媒は幅広い基質適用性を示し、バイオマス由来化合物の高選択的な C-C 結合切断を基盤とする新たな化学品合成法を提供する (Sci. Rep. 2017, 7, 14007)。



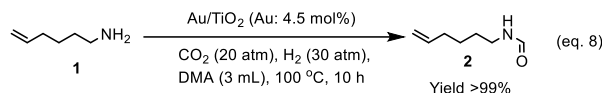
Ru/CeO₂は、CeO₂(JRC-CEO-2)を所定量の塩化ルテニウム水溶液をアンモニア水で処理し、得られた固体を空气中で焼成して調製した。Ru/CeO₂触媒を用い、水溶媒中、水素圧 3 MPa、423 Kにて種々のカルボン酸の反応を行った。例えば、油脂から得られる長鎖脂肪酸においても効率よく反応は進行し、1  (eq. 7)炭素減炭したアルカンが高収率で得られた (eq. 7)。

また、エステル類では、アシル基に隣接する C-C 結合が選択的に切断されることがわかった。さらに、アルコール類では一級水酸基の隣接位が高選択的に切断され、二級水酸基は保持される官能基選択性を示した。XAFS や XRD、TEM 観察などのキャラクタリゼーションから、反応条件下で Ru 種はナノ粒子を形成し、担体の CeO₂は Ce(OH)₃へと変化していることが明らかとなった。本反応は Ru ナノ粒子と Ce(OH)₃の協同効果により、カルボキシル基からホルミル基への還元と脱カルボニル化による C-C 結合の切断を経て進行すると考えられる。

4-3. CO₂をカルボニル源としたアミンの選択的ホルミル化反応

CO₂は豊富かつ安価で毒性のない炭素源として期待されており、CO₂を試剤とした高付加価値化合物の合成法の開発が求められている。アミンのホルミル化により得られるホルムアミド類は、化学工業における抗酸化剤や抗腐食剤などとして使用される有用な化合物である。アミンのホルミル化反応を促進する従来型の触媒系では、アルケニル基など還元性の官能基を保持することは困難であった。本研究では、酸化チタン担持金ナノ粒子触媒(Au/TiO₂)が様々な還元性官能基を保持したまま、CO₂を炭素源として、目的とするアミンのホルミル化のみを高選択的に進行させることを見出した (ChemCatChem, 2017, 9, 3632-3636)。

Au/TiO₂は析出沈殿法により調製した。H₂、CO₂混合気体存在下において、Au/TiO₂は 5-hexene-1-amine (1) に対し、アルケニル基を保持しつつアミノ基のホルミル化のみを進行させ、目的生成物 2 を選択的に得ることができた(eq. 8)。一方で、Pd や Ru、Pt、Rh、Cu、Ag を TiO₂上に担持させた触媒では、2 を得ることが出来なかった。また、Au ナノ粒子を TiO₂以外の担体に担持した触媒でも 2 はほとんど得られなかった。金ナノ粒子と TiO₂を組み合わせることで、還元性の官能基を保持しつつ、アミンの選択的ホルミル化反応を高効率に促進することが可能になった。

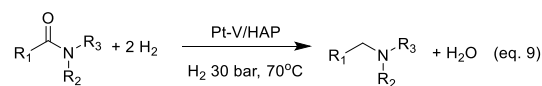


本触媒系はアルケニル基だけでなく、カルボニル基やシアノ基などの様々な還元性官能基をもつアミンから、副生成物なしに、98%以上の収率で目的生成物を得ることに成功した。また本触媒系は、反応性の乏しいアニリンのホルミル化にも高い活性を示した。反応終了後、Au/TiO₂はろ過により容易に反応液から分離でき、活性および選択性を保持したまま再使用可能であった。本反応系では水のみが副生成物であり、また添加剤を必要としないため、極めてクリーンな化学選択的ホルミル化反応系といえる。

4-4. アミドからアミンへの高選択的還元反応

アミンは、染料、医農薬、天然物合成における中間体として広く用いられる重要な化合物である。アミドの還元は主要なアミン合成法の一つであり、従来実験室レベルでは LiAlH₄ などのヒドリド試薬を用いた量論反応により行われてきた。しかしながら、この方法は、取り扱いが難しい試薬を用い、反応後に大量の金属塩を副生するため環境高負荷型の反応系であり、工業的に応用することができない。一方、環境調和性の高いアミドの還元法に、無害な水のみを副生する分子状水素によるアミドの触媒的水素化反応がある。本手法はおよそ 100 年前から精力的に研究されているが、アミドのカルボニル基はカルボン酸誘導体の中で最も難還元性であるため、既報の触媒系では非常に高い水素圧と高温条件下で反応を行う必要があった。従って、温和な反応条件下でアミドの水素化反応を効率よく促進する触媒の開発が強く望まれている。

本研究では、ハイドロキシアパタイト(HAP)上に白金(Pt)とバナジウム(V)を固定化したバイメタル触媒(Pt/V/HAP)が、世界で初めて水素圧30 bar以下、70 °C以下の温和な条件下で様々なアミドを高選択的にアミンへと還元できることを見出した(eq. 9)。また、開発した触媒は、常圧水素や室温下という極めて温和な条件下で高選択的にアミドを還元でき、反応後の触媒は、活性を保持したまま再使用が可能であった(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9381-9385)。



他の Pt または V を含むバイメタル金属触媒を同様に調製し、同反応条件下にてそれらの活性を評価したが、ほとんど反応は進行しなかった。さらに、Pt または V のみを HAP に固定化したモノメタル触媒は、本反応に対して全く活性を示さなかった。これらの結果から、Pt/V/HAP の高い触媒活性は、Pt と V が複合化することで初めて発現する特異な協奏的触媒作用に起因することがわかる。STEM 及び TEM 観察や他の分光学的手法から、Pt と V 種は HAP 上に高分散し 1 つのナノ粒子中に Pt と V 種が共存することがわかった。これらの結果より、Pt ナノ粒子表面上に V 種がデコレートされたバイメタルナノ粒子であることが示唆された。本触媒では、まず、① Pt ナノ粒子表面上の V=O(V⁵⁺)種が近傍の Pt 種によって還元され、酸素欠損サイトも持つ V³⁺種が反応中に形成される。次に、② 形成された V³⁺種の酸素欠損サイト上でアミドの C=O 基が活性化される。③ 活性化された C=O 基は近傍の Pt によって水素化されアミンへと変換される

と考えられる。つまり、VのC=O基活性化能とPtの水素化能の協奏的触媒作用により、効率よくアミドが還元されると考えられる。

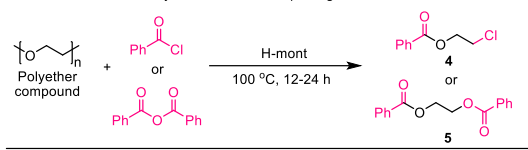
4-5. ポリマー分解による有用モノマーへの高選択的変換反応

触媒的解重合反応は、ポリマー廃棄物を新たな化成品の原料として利用できる環境調和型の反応である。特に、固体触媒を用いた解重合反応は、触媒の分離回収や再使用が簡便に行えるため、資源とエネルギーの有効利用が望まれている化学工業に貢献できる。層状構造を持つ粘土鉱物であるモンモリロナイト($\text{Na}_{0.66}(\text{OH})_4\text{Si}_{7.7}(\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{20}$, Na-mont)は層間に交換可能なナトリウムイオンを有し、様々なカチオン種をイオン交換により層間へ固定できる。また、膨潤性を有し、層間が広がることで様々な有機分子が層内に取り込まれる特徴がある。

我々はプロトン交換型モンモリロナイト(H-mont)が、カルボン酸誘導体を用いたポリエーテルからエステル類への解重合を効率よく進行させる固体酸触媒となることを見出した。用いるカルボン酸誘導体を変えることで、様々なクロロエステルやグリコールジエステルを合成できた(*Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 832-835)。

カルボン酸塩化物、及びカルボン酸無水物を用いた種々のポリエーテルの解重合において、H-montは他の固体酸触媒よりも優れた活性を示し、対応するクロロエステル及びグリコールジエステルを高収率で与えた(Table 1)。高分子量のPEG (2, $M_n \approx 2,000,000$)も効率良く benzoyl chloride 及び benzoic anhydride と反応し、2-chloroethyl benzoate (4) 及び ethylene glycol dibenzoate (5) へと変換された。H-montの膨潤性によりポリエーテルが層内に取り込まれ、速やかに活性点に到達できるため、効率的な解重合反応が達成できたと考えられる。また、H-montはろ過により簡単に分離回収でき、再使用可能であった。また、カルボン酸無水物とカルボン酸の混合物を用いてポリエーテルの解重合を行うと、非対称グリコールジエステルを合成できる(*Green Chem.* **2017**, 19, 2612-2619)。芳香族あるいは脂肪族カルボン酸を無水酢酸(Ac_2O)と組み合わせることで、ポリエーテル6から対応する非対称グリコールジエステルが主生成物として得られた(Table 2)。

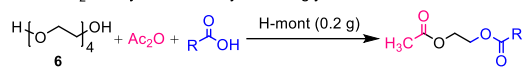
Table 1. H-mont-catalyzed depolymerization of various polyethers with benzoyl chloride or benzoic anhydride to the corresponding ester derivatives.



Polyether compound	1	2	3
$\text{H}_3\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$M_n \approx 350$ (1)	$M_n \approx 2,000,000$ (2)	PEG-Monolaurate (3)
Yield of 4 ^[a]	87% (fresh) 84% (reuse)	81% ^[b]	84%
Yield of 5 ^[a]	99% (fresh) 87% (reuse)	87%	99%

Reaction conditions: H-mont (0.2 g), polyether (2.4 mmol per oxyethylene unit), carboxylic acid derivative (12 mmol of PhCOCl or 6 mmol of Bz₂O), 100 °C. [a] Determined by GC using an internal standard technique. [b] 130 °C, 48 h.

Table 2. H-mont-catalyzed depolymerization of polyether with Ac_2O and RCO_2H to synthesize unsymmetric glycol diesters.



Entry	RCO_2H	Time [h]	Unsymmetric diester	Yield ^[a] [%]
1		1.5		64
2		1		63
3	$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2\text{H}$	1		73

Reaction conditions: H-mont (0.2 g), polyether (2.4 mmol, based on the subunit), Ac_2O (6 mmol), carboxylic acid (9 mmol), 160 °C. [a] Determined by GCMS using an internal standard technique.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Maeno Zen, Midogochi Kaoru, Mitsudome Takato, Mizugaki Tomoo, Jitsukawa Koichiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of glycol diesters through the depolymerization of polyethylene glycols with carboxylic acids using a proton-exchanged montmorillonite catalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 832 ~ 835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.01.056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mizugaki Tomoo, Togo Keito, Maeno Zen, Mitsudome Takato, Jitsukawa Koichiro, Kaneda Kiyotomi	4. 巻 7
2. 論文標題 New Routes for Refinery of Biogenic Platform Chemicals Catalyzed by Cerium Oxide-supported Ruthenium Nanoparticles in Water	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1038/s41598-017-14373-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mitsudome Takato, Urayama Teppei, Fujita Shu, Maeno Zen, Mizugaki Tomoo, Jitsukawa Koichiro, Kaneda Kiyotomi	4. 巻 9
2. 論文標題 A Titanium Dioxide Supported Gold Nanoparticle Catalyst for the Selective N-Formylation of Functionalized Amines with Carbon Dioxide and Hydrogen	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 3632 ~ 3636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/cctc.201700726	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mitsudome Takato, Miyagawa Kazuya, Maeno Zen, Mizugaki Tomoo, Jitsukawa Koichiro, Yamasaki Jun, Kitagawa Yasutaka, Kaneda Kiyotomi	4. 巻 56
2. 論文標題 Mild Hydrogenation of Amides to Amines over a Platinum-Vanadium Bimetallic Catalyst	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9381 ~ 9385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.201704199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Maeno, S. Yamada, T. Mitsudome, T. Mizugaki and K. Jitsukawa	4. 巻 19
2. 論文標題 Effective Management of Polyethers through Depolymerization to Symmetric and Unsymmetric Glycol Diesters Using Proton-exchanged Montmorillonite Catalyst	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 2612 ~ 2619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1039/C7GC00817A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Maeno, T. Mitsudome, T. Mizugaki and K. Jitsukawa	4. 巻 7
2. 論文標題 A Dual-functional Heterogeneous Ruthenium Catalyst for the Green One-pot Synthesis of Biphenols	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 3205 ~ 3209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1039/C7CY00919D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Maeno, M. Yamamoto, T. Mitsudome, T. Mizugaki and K. Jitsukawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Efficient synthesis of benzofurans via cross-coupling of catechols with hydroxycoumarins using O ₂ as an oxidant catalyzed by AlPO ₄ -supported Rh nanoparticle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 11394-11397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/slct.201903117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 實川浩一郎	4. 巻 64
2. 論文標題 金属ナノ粒子の特性を利用した複合系固体触媒の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 9-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 水垣共雄・前野禅・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 酸化セリウム固定化ルテニウムナノ粒子触媒による含酸素化合物の位置選択的炭素-炭素結合切断反応
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 満留敬人・高橋一広・前野禅・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 温和な条件下でアミドの還元反応を促進するPt-Vバイメタルナノ粒子触媒の開発
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前野禅・山本昌信・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎
2. 発表標題 固定化ルテニウム触媒を用いたカテコール類と活性メチレン化合物の酸化的クロスカップリング反応
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本昌信・前野禅・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎
2. 発表標題 カテコール類と活性メチレン化合物の酸化的クロスカップリング反応を促進する固定化金属触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上杉晃大・水垣共雄・前野禪・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 Pd担持CeO ₂ 触媒を用いた一級アルコール類の位置選択的炭素-炭素結合切断反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前野禪・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎
2. 発表標題 層状固体酸触媒の特性を利用したポリエーテルの高効率解重合による有用化成品合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤田周・満留敬人・前野禪・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 酸化チタン担持金ナノ粒子触媒によるCO ₂ をカルボニル源としたアミンの選択的ホルミル化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水垣共雄・上杉晃平・新田晃大・前野禪・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 ルテニウム担持酸化セリウム触媒を用いたバイオマス由来含酸素化合物の位置選択的炭素-炭素結合切断反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水垣共雄・上杉晃平・新田晃大・前野禪・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 ルテニウム担持酸化セリウム触媒を用いたバイオマス由来含酸素化合物の選択的炭素-炭素結合切断反応系の開発
3. 学会等名 化学工学会第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 満留敬人・高橋一広・前野禪・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 温和な条件下でアミドを還元するバイメタルナノ粒子触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水垣共雄・前野禪・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 酸化セリウム固定化ルテニウム触媒を用いた還元的炭素-炭素結合切断反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前野禪・山田翔太・御堂河内薫・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎
2. 発表標題 層状固体酸触媒によるカルボン酸誘導体を用いたポリエーテルの解重合反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前野禎・山本昌信・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 カテコール類と活性メチレン化合物の脱水素クロスカップリング反応を促進する固定化金属触媒の開発
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 水垣共雄・新田晃大・前野禎・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 ハイドロキシアパタイト固定化白金-モリブデン触媒によるカルボン酸の高選択的水素化反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤田周・前野禎・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 CO ₂ をカルボニル源としたアミンの選択的ホルミル化反応を促進する酸化チタン担持金ナノ粒子触媒の開発
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金田清臣・水垣共雄・前野禎・満留敬人・實川浩一郎・小野圭輔・梶川泰照・平井雄一郎
2. 発表標題 バイオマス由来有機酸の高度利用を指向したハイドロキシアパタイト固定化Pt-MoO _x 触媒のXAFS解析
3. 学会等名 第14回SPring-8 産業利用報告会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本昌信・前野禪・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎
2. 発表標題 Development of Supported Ruthenium Catalysts for Dehydrogenative Cross Coupling Reaction of Catechols and Active Methylene Compounds
3. 学会等名 第 8 回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 新田晃大・前野禪・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣
2. 発表標題 Selective hydrogenation of biogenic carboxylic acids to alcohols by Pt-Mo/HAP catalyst
3. 学会等名 第 8 回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mizugaki・K. Nitta・K. Uesugi・Z. Maeno・T. Mitsudome・K. Jitsukawa・K. Kaneda
2. 発表標題 Valorization of Biogenic Carboxylic Acids Using High Performance Heterogeneous Pt-Mo Catalysts
3. 学会等名 Catbior 2017 (4th International Congress on Catalysis for Biorefineries) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mizugaki・K. Uesugi・K. Nitta・Z. Maeno・T. Mitsudome・K. Jitsukawa・K. Kaneda
2. 発表標題 Selective C-C Bond Scission of Biomass Derived Oxygenates Using Cerium Oxide Supported Ruthenium Catalyst
3. 学会等名 Catbior 2017 (4th International Congress on Catalysis for Biorefineries) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前野 禎・山本昌信・満留敬人・水垣共雄・實川浩一郎
2. 発表標題 カテコール類と活性メチレン化合物の酸化的カップリング反応を促進する固定化金属触媒の開発
3. 学会等名 第50回酸化反応討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mizugaki・K. Uesugi・K. Nitta・Z. maeno・T. Mitsudome・K. Jitsukawa・K. Kaneda
2. 発表標題 Development of High Performance Heterogeneous Catalysts for Valorization of Biogenic Chemicals
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mizugaki・K. Uesugi・K. Nitta・Z. maeno・T. Mitsudome・K. Jitsukawa・K. Kaneda
2. 発表標題 Selective C-C Bond Scission of Biomass-Derived Oxygenates Using Cerium Oxide-Supported Ruthenium Catalyst
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mitsudome・Z. Maeno・T. Mizugaki・K. Jitsukawa・K. Kaneda
2. 発表標題 Vanadium-decorated Platinum Nanoparticle Catalyst for Green Sustainable Hydrogenation of Amides to Amines
3. 学会等名 International Symposium on Novel Energy Nanomaterials・Catalysts and Surfaces for Future Earth (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Mizugaki · K. Uesugi · K. Nitta · Z. Maeno · T. Mitsudome · K. Jitsukawa · K. Kaneda
2. 発表標題 Development of High Performance Heterogeneous Catalysts for Selective C-C Bond Scission of Biogenic Oxygenates
3. 学会等名 International Symposium on Novel Energy Nanomaterials · Catalysts and Surfaces for Future Earth (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上杉晃平 · 水垣共雄 · 前野禪 · 満留敬人 · 實川浩一郎 · 金田清臣
2. 発表標題 Selective C-C bond cleavage of glycerol derivative using Pd/CeO ₂ catalyst
3. 学会等名 第10回触媒表面化学研究発表会 OKCAT2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤田周 · 満留敬人 · 前野禪 · 水垣共雄 · 實川浩一郎 · 金田清臣
2. 発表標題 Highly selective N-formylation of amines using CO ₂ and H ₂ catalyzed by TiO ₂ -supported gold nanoparticles
3. 学会等名 第10回触媒表面化学研究発表会 OKCAT2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	満留 敬人 (Mitsudome Takato) (00437360)	大阪大学・基礎工学研究科・准教授 (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	水垣 共雄 (Mizugaki Tomoo) (50314406)	大阪大学・基礎工学研究科・准教授 (14401)	
研究分担者	前野 禅 (Maeno Zen) (30721154)	大阪大学・基礎工学研究科・助教 (14401)	