

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14482

研究課題名(和文)合金クラスター触媒による直接的C-H官能基化反応の開発

研究課題名(英文)Development of Multimetallic Nanocluster Catalysts for C-H Functionalization of Organic Compounds

研究代表者

高橋 正樹 (TAKAHASHI, Masaki)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：60754330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウムや白金、金といった金属の合金ナノ粒子は酸化反応に広く用いられており、その金属間界面で高い触媒活性が得られるとの報告がある。しかし、1nmといった非常に小さなサイズの合金クラスターの触媒活性は明らかになっていなかった。今回、研究代表者はサイズの精密に制御された合金クラスターの合成に成功し、白金や金、銅といった複数の金属から成る合金クラスターが炭化水素化合物の空気酸化反応において非常に高い触媒活性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自動車の排ガスの無毒化や医薬品の原料となる化合物の合成など、貴金属のナノ粒子は触媒として広く利用されているが、貴金属は需給が不安定という問題がある。そのため、このような資源の問題を解決した新たな材料の開発、発見が求められている。その一つのアプローチとして合金化による触媒性能の向上と貴金属使用量の低減がある。本研究では今まで作るのが困難であり、性質が不明であった1nm程度の小さなサイズの合金ナノ粒子の高い触媒機能を明らかにした。この研究成果には、触媒化学等の分野への波及効果だけでなく、資源問題の解決への可能性を示す社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：The catalytic activity of alloy nanoparticles depends on the particle size and composition ratio of different metals. Alloy nanoparticles composed of Pd, Pt, and Au are widely used as catalysts for oxidation reactions of organic compounds. The catalytic activities of Pt and Au nanoparticles in oxidation reactions are known to increase as the particle size decreases, and to increase on the metal-metal interface of alloy nanoparticles. Therefore, multimetallic nanoclusters (MNCs) have potential as catalysts for oxidation reactions. However, there have been few reports describing the preparation of uniform alloy nanoclusters. Here we report the synthesis of MNCs (around 1 nm) utilizing a macromolecular template with coordination sites arranged in a gradient of basicity. We reveal that Cu-Pt-Au MNCs supported on graphitized mesoporous carbon (GMC) show catalytic activity that is 24 times greater than that of a commercially available Pt catalyst for aerobic oxidation of hydrocarbons.

研究分野：有機化学

キーワード：触媒 酸化反応 ナノ粒子 金属クラスター デンドリマー 白金 金 銅

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属クラスターの研究の歴史は長く、様々なグループにより研究が行われてきたが、そこで用いられてきた金属クラスターの大半が、金属間の凝集を防ぐため強固な配位子に覆われ反応性が抑えられた状態の性質を調べることにとどまっていた。さらにそういった配位子に覆われていないクラスターは凝集により様々なサイズの性質の異なった金属クラスターの集合体となってしまう、個々の金属クラスターの性質は明らかにされてこなかった。こういった現状の中、研究代表者らの開発した合成法では精密にサイズの制御されたクラスターを有機分子のテンプレートを用いて合成でき、さらに GMC (graphitized mesoporous carbons) といった担体に担持することで、金属クラスター間の凝集を防ぎ触媒としての性能を検討できるようになった。研究代表者はこの手法を用いて、まず白金と他の金属との合金金属クラスターを合成した。触媒活性の評価としては TBHP (*tert*-Buthylhydroperoxide) を酸化剤として用いたベンジルアルコールのケトンへの酸化反応の検討を行い、様々な金属の組み合わせを検討した。結果として、白金と銅の合金クラスターが白金のみからなる金属クラスターと比較して高い触媒活性を示すことを見出していた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属クラスターを触媒として利用し今まで困難と考えられていた有機分子変換反応を達成することである。その際、均一系触媒でよく用いられている有機金属錯体にはない、金属クラスターならではの2つの性質を利用する。

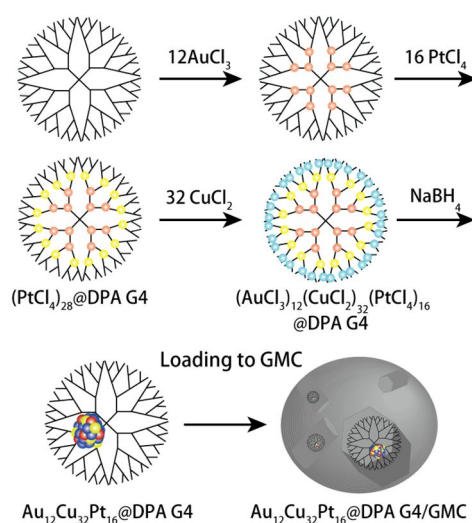
- (1) 金属クラスターは小さくすることにより吸着エネルギーが高くなり、有機分子の結合の開裂反応の活性が高くなる。
- (2) 金属クラスターは合金化することで異なる反応性を有する金属原子を反応場近傍に配置することができる。

3. 研究の方法

上記の研究背景を踏まえ、白金と他の金属の合金金属クラスターを軸として触媒反応の検討を行なった。金属触媒の合成はフェニルアゾメチン dendrimer (DPA G4) という配位性高分子を用いて合成を行なった (Scheme 1)。触媒活性を調べる反応としては、アルコールのような分子変換が容易な置換基ではなく、極性官能基を持たない炭化水素化合物の空気酸化反応の触媒活性を検討することとした。

4. 研究成果

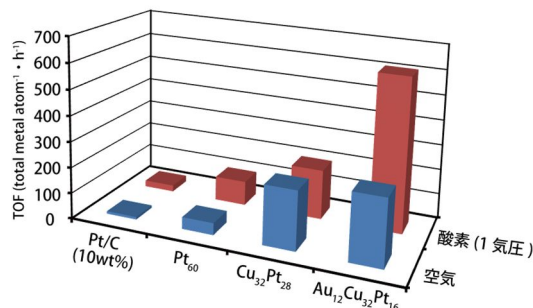
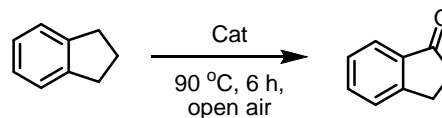
反応基質としては、まずベンジル位の C-H 結合を有する化合物を用い、空気中の酸素を酸化剤とした酸化反応の検討をした。モデル分子としてインダンというアルキルベンゼン誘導体の酸化反応を調べた。触媒活性の評価には金属一原子当りが一時間当りに何分子の基質をケトンへと変換したのかを TOF (turnover frequency) で比較した。この反応において、白金と銅の合金クラスターは非常に高い触媒活性を示すことがわかり、市販の白金触媒と比較して約 22 倍もの質量活性を示す



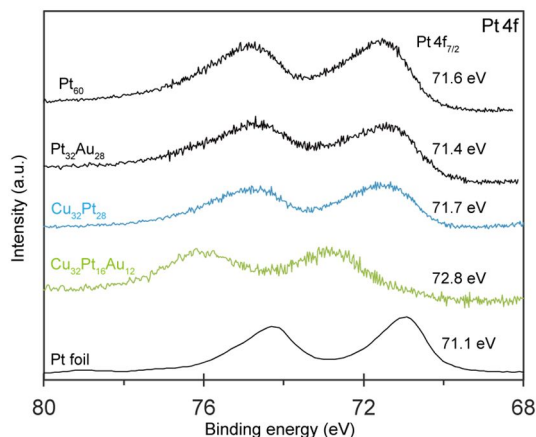
Scheme 1. 合金クラスターの合成。

ことがわかった(Scheme 2)。さらに、この白金と銅の合金触媒に金を加え 3 種類の金属から成る合金クラスターを作成し触媒活性を検討したところ興味深いことに酸素雰囲気下では 3 種の合金クラスターが、白金と銅の二種の金属から成るクラスターに比べて三倍近くの触媒活性を示すことがわかった。

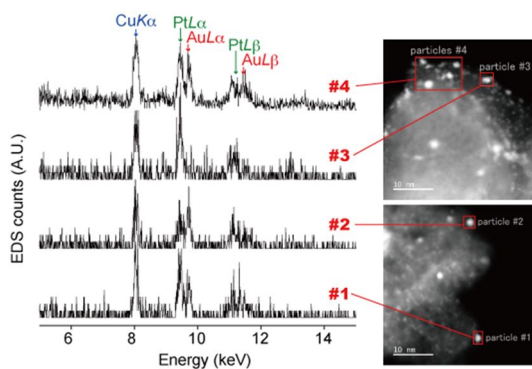
XPS 測定により金、白金、銅の三種の金属から成る合金クラスター中の白金は、特に電子状態が異なることがわかった(Scheme 3)。また、高分解能の STEM と EDS を測定することで、個々の金属粒子に三種類の金属が存在することを確認した(Scheme 4)。また、XAFS の測定により白金間の結合距離が長くなっていることがわかり、白金間に銅が組み込まれていることが推測され、銅原子と白金原子が合金を形成していることが示唆された。これらの実験事実と触媒反応のメカニズムの詳細な検討を行ったところ、本反応はアルキルベンゼンから中間体として過酸化物を経てケトン体へと変換される反応機構で酸化反応が進行していることを突き止めた。その反応機構において白金のクラスターに対し、他の金属と合金化することで過酸化物からケトン体へと変換する経路が促進されていることがわかった。本研究は、今までの触媒化学の分野では困難であったサイズの合金クラスターの精密合成を可能にするだけでなく、その合金クラスターを高度な有機分子変換へと応用した例であり、材料科学、触媒化学、有機合成化学といった広い分野へと影響を与える重要な結果であると考えられる。



Scheme 2. ベンジル位の C-H 結合の空気酸化反応の触媒活性(TOF).



Scheme 3. 金属クラスターの Pt 4f 準位の XPS.



Scheme 4. Au-Cu-Pt 三元クラスターの STEM と EDS.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Takahashi Masaki, Koizumi Hiromu, Chun Wang-Jae, Kori Makoto, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 3
2. 論文標題 Finely controlled multimetallic nanocluster catalysts for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 e1700101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.1700101	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 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小泉 宙夢、田邊 真、高橋 正樹、今岡 享稔、山元 公寿
2. 発表標題 多元金属クラスターの炭化水素酸化における触媒特性
3. 学会等名 第9回 CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~tmasaki/index.html 研究代表者についてのwebページ http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/338/0033730/profile.html

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
---------------------------	-----------------------	----