

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065016

研究課題名（和文）環境調和型分子変換システムの構築を目指した固体の特性に基づく機能集積型触媒の開発

研究課題名（英文）Design of Integrated Heterogeneous Catalysts for Environmentally Benign Molecular Transformation System Based on the Surface Properties

研究代表者

金田 清臣 (KANEDA KIYOTOMI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・特任教授

研究者番号：90029554

研究分野：

科研費の分科・細目：460・協奏機能触媒 計画研究 A03

キーワード：触媒化学プロセス・インテグレート触媒・機能集積型触媒・環境調和型分子変換・ワンポット反応

1. 研究計画の概要

我々が独自に見出した触媒を基盤に、自然共生型物質変換プロセスの構築を目的とした多機能集積触媒（インテグレート触媒）を開発する。具体的な反応例として、(1) 分子状酸素や水を酸化剤とする高難度酸化反応、(2) 炭素-炭素結合形成反応、(3) 炭酸ガスの固定化、(4) 上記の反応を利用した one-pot 反応であり、協奏機能触媒の開発に焦点をあてる。特に、層状粘土鉱物モンモリロナイトやハイドロタルサイトの諸特性を利用して、大きさや価数、固定化位置を高度に制御した特異な金属活性種を創製し、協奏効果に基づく新たな触媒機能と触媒設計指針を構築する。

2. 研究の進捗状況

(1) 磁性粒子内包ハイドロキシアパタイト触媒を用いたアルコール酸化反応

我々は、これまでに、分子状酸素を酸化剤とするアルコール酸化反応に高活性を示すハイドロキシアパタイト固定化ルテニウム触媒を開発している (RuHAP)。この RuHAP 触媒に新たに、磁石による触媒の分離能を付与した磁性酸化鉄粒子内包ハイドロキシアパタイト固定化ルテニウム触媒 (RuHAP- γ -Fe₂O₃) を開発した。RuHAP- γ -Fe₂O₃ は 1 atm の O₂ 流通下、種々のアルコールの酸化反応に極めて高い触媒活性を示した。本触媒はこれまで報告されてきた Ru 触媒の中で最も高い活性を示し、例えば、benzyl alcohol の酸化における TOF は 196 h⁻¹ に達し、これは RuHAP 触媒 (TOF = 2 h⁻¹) のほぼ 100 倍にあたる。さらに、本触

媒を用いると室温においても定量的に反応を進行させることができた。RuHAP- γ -Fe₂O₃ 触媒は磁性をもつため磁石による分離・回収も容易である。

(2) モンモリロナイト層間固定化サブナノ Pd クラスタ触媒によるアリル位置換反応

本研究では、サブナノメートル領域の微小な層空間をもつ mont 層間へ Pd を導入し、これまで調製困難であったサブナノサイズの Pd クラスタ合成を可能とした。さらに、この mont に固定化した新規 Pd クラスタ (Pd-mont) がホスフィンフリーのアリル位置換反応に高活性を示す固体触媒であることを見出した。これは有機配位子を用いずにアリル位置換反応が進行した初めての例である。

(3) ハイドロタルサイト固定化銀ナノ粒子触媒によるアルコール脱水素反応

ハイドロタルサイト (HT) に銀ナノクラスタを固定化した Ag/HT が、酸化剤を全く必要としないアルコール酸化反応に極めて高い活性を示すことを見出した。本触媒系では分子状酸素を必要としないことから、生成物の逐次酸化は進行せず、有用な分子状水素のみが副生成物であり、最も原子効率の高いアルコール酸化触媒系である。また、Ag/SiO₂、Ag/TiO₂ など他の Ag 固定化触媒ではほとんど反応は進行しないことから、Ag ナノ粒子と HT の協奏効果により、本反応が効率よく進行したと考えられる。本触媒は広い基質適用性を示し、芳香族、脂肪族アルコールだけでなく、

ヘテロ環を有するアルコール、さらに脂肪族環状アルコールをも効率よく相当するアルデヒド、ケトンへ変換できる。

(4) ハイドロタルサイト固定化銅ナノ粒子触媒によるアルコール脱水素反応

我々は、ハイドロタルサイト(HT)に銅ナノ粒子を固定化したCu/HTが、酸化剤を全く必要としないアルコール酸化反応に極めて高い活性を示す固体触媒となることを見出した。本触媒系では、貴金属触媒を用いない最も原子効率の高いアルコール酸化触媒系である。また、Cu/HT触媒は、脂肪族二級およびベンジル型二級アルコール類の酸化反応に高活性を示す

(5) モンモリロナイトを固体酸触媒とするアルコールの求核置換反応

我々は、プロトン交換モンモリロナイト(H⁺-mont)やアルミニウム交換モンモリロナイト(Al³⁺-mont)が、アルコールの求核置換反応に高活性を示し、再使用可能な固体酸触媒となることを見出した。ジカルボニル化合物を炭素求核剤とする反応では、固体触媒表面上でのジカルボニル化合物とアルコールを同時に活性化する“dual activation”により進行することを見出した。すなわち、Al³⁺-mont層間のH⁺とAl³⁺酸点は、それぞれアルコールと1,3-ジカルボニル化合物を活性化し、従来のハロゲン化合物を用いるアルキル化反応に比べ、高い原子効率を達成できる。

(6) ハイドロキシアパタイト固定化銀ナノ粒子触媒による水を酸化剤とするシラン類の酸化反応

シラノールはシリコン樹脂材料のビルディングブロックやカップリング反応の求核剤として用いられるなど非常に有用な化合物である。一般にシラノール合成法として、クロロシランの加水分解、量論量の酸化剤を用いたシランの酸化などが用いられているが、反応後に大量の廃棄物を生成するという問題がある。我々は、ハイドロキシアパタイト(HAP)にAgナノ粒子を固定化した(AgHAP)触媒を用い、有機溶媒を使用しない水中でのシラン酸化により選択的にシラノールが得られることを見出した。本触媒系では、水が酸化剤かつ溶媒として分子状水素のみが副生成物であり、最も原子効率の高いシラン酸化触媒系である。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 初期計画が着実に実行されており、期待された成果が得られている。さらに、酸化反応に関しては、従来よりも高活性な触媒を開発することに成功した。特に、アルコー

ル酸化に関しては、分子状酸素などの酸化剤すら不要の極めてグリーン度の高い銀ナノ粒子触媒系や、貴金属触媒を必要としない銅ナノ粒子触媒系の開発に成功した。

4. 今後の研究の推進方策

今後は初期計画のうち、水を酸化剤とする高難度酸化反応系および環境調和型炭素-炭素結合形成反応を行うとともに、二酸化炭素の固定化、アルコール酸化を利用したワンポット反応系への新規触媒系へと展開する予定である。水を試剤とする酸化反応系、二酸化炭素固定化については、すでに開発に着手しており、成果が得られている。さらに、反応機構を解明し、触媒設計指針を構築する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 33 件)

- ① Mitsudome, T.; Arita, S.; Mori, H.; Mizugaki, T.; Jitusukawa, K.; Kaneda, K., “Supported Silver-nanoparticle-catalyzed Highly Efficient Aqueous Oxidation of Phenylsilanes to Silanols”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47,7938-7940 (2008).
- ② Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Funai, H.; Mizugaki, T.; Jitusukawa, K.; Kaneda, K., “Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 138-141.
- ③ Mitsudome, T.; Nose, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitusukawa, K.; Kaneda, K., “Montmorillonite-Entrapped Sub-nanoordered Pd Clusters as a Heterogeneous Catalyst for Allylic Substitution Reactions”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3288-3290 (2007)

[学会発表] (計 71 件)

- ④ Kaneda, K.: Development of Concerto Metal Catalysts using Inorganic Crystallites for Green Organic Synthesis, The 2nd RSC/CSJ Joint Meeting on Green Chemistry and Sustainability, Belfast, September 4 (2008). (Invited Lecture)

[図書] (計 6 件)

- ⑤ 金田 清臣, 海老谷 幸喜, 水垣 共雄, 触媒設計, 第 5 版 実験化学講座 展開編 25 卷 1 章 触媒化学の基礎 5 節 触媒化学・電気化学, 日本化学会: 2006, 56-67.

[その他] ホームページ

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/kanedalabo/GSCLabo/index-j.html>