

平成22年 5月26日現在

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） Development 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

研究成果の概要（和文）：本研究では、21世紀の化学が目指す環境調和型化学変換プロセスの構築を目的とした固体表面の特性を利用した高機能性触媒の開発を行った。特に、単核金属種からサブナノクラスター、ナノ粒子まで活性金属種の精密構造制御を行い、さらに固体表面の酸点、塩基点や活性サイトの分離機能に着目し、固体表面上に金属-塩基点、酸点-塩基点等の異なる機能を集積することで、それらを協奏的に作用させる新規不均一系触媒を開発した。

研究成果の概要（英文）： We have developed highly functionalized heterogeneous metal catalysts based on unique characteristics of inorganic materials such as hydroxyapatite, montmorillonite, and hydrotalcite. These inorganic crystallites are used as *macro ligands* for active metal species, which are considered as advanced nano-structured catalyst supports. The characteristic features of these catalysts are based on the *concerto effect* between active metal species and surface properties, such as acidity, basicity, and site isolation, where cooperative catalysis by several immobilized active species on the solid surface can occur.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	30,700,000	0	30,700,000
2007年度	10,500,000	0	10,500,000
2008年度	10,500,000	0	10,500,000
2009年度	10,500,000	0	10,500,000
年度			
総計	62,200,000	0	62,200,000

研究分野：触媒設計学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：ハイドロキシアパタイト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、金属ナノ粒子、マクロリガンド、機能集積触媒、環境調和型分子変換

1. 研究当初の背景

自然と共生した持続可能な循環型社会の構築を目指した新しい化学技術体系の創出は、ものづくりに携わる化学者の使命である。その実現に向けて革新的な高機能固体触媒を用いた、環境に負荷をかけない分子変換触媒システムの実現が必須である。本研究では、

我々がこれまでに開発したハイドロタルサイトやモンモリロナイト、ヒドロキシアパタイト、金属ナノクラスターなど無機結晶性化合物を用いた固体触媒を統合し、触媒活性点のナノ構造から触媒のマクロ構造までを高次に制御した**多機能集積触媒** (integrate catalysts) を開発する。さらに、このイン

テグレート触媒を用い、「環境調和型分子変換システム」の構築を視野に入れた新しいタイプの“ものづくり”に挑戦し、酸素分子や水を用いた高選択的な酸化反応や炭素-炭素結合形成反応などを組み合わせた新規ワンプット反応を開発する。

本特定領域では、分子機能触媒化学、多金属機能触媒化学、固体機能触媒化学、生体模倣機能触媒化学の4研究分野の卓越した研究者の融合により協奏機能触媒化学の創出を目指している。特に、固体表面への機能集積を目指す本研究では、他の3班（錯体触媒、多金属触媒、生体模倣機能触媒）と有機的な研究組織を構築することで、新たに見出された新規触媒機能の固体表面への集積など、より効率的に協奏機能触媒の開発を行うことができる。本研究で計画した触媒設計の特色は、無機結晶性化合物表面や層間の吸着能、イオン交換能、構造再生能などの特性に基づき、結晶表面の原子配列を利用してナノ、オンゲストロームスケールで活性点配列の精密制御を行う点である。これにより、酸点-塩基点、酸化点-還元点など、均一系では互いの特性を相殺する複数の反応点を同一固体表面に集積したインテグレート触媒を開発する。触媒表面の活性点構造解析に加えて固体触媒の巨視的構造も併せて明らかにし、構造と機能を関連づけることで新たな触媒プロセス開発へフィードバックする。

2. 研究の目的

自然と共生した持続可能な循環型社会の構築には、資源の有効利用、環境やエネルギー問題を強く意識した革新的な物質変換法の開発が急務である。すなわち、環境に負荷を与えずに目的物質をつくる先進的な触媒反応プロセスに向けた革新的な固体触媒開発が必要である。本申請研究では、我々がこれまで独自に開発した触媒を統合し、触媒活性点のナノ構造から触媒のマクロ構造までを高次に制御した多機能集積触媒を開発する。また、新規な触媒の開発を通し高難度かつ高選択的な酸化反応や炭素-炭素結合形成反応、などを組み合わせた新規ワンプット反応経路を開発する。

3. 研究の方法

本研究では、ハイドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、モンモリロナイトなどの無機結晶性固体を用い、Au, Ag, Pd, Ruなどの貴金属元素および、Cu, Al, Mnなど多種の金属元素を活性金属種として用い、含浸担持、イオン交換法などにより固体表面上に固定化した。金属ナノ粒子の調製では、分子状水素など種々の還元剤を用いて担持金属イオンの還元処理を行い、粒径制御された金属ナノ粒子の固定化を行った。

触媒のキャラクタリゼーションは、元素分析、赤外分光法、紫外可視分光法、粉末X線回折、核磁気共鳴法、X線光電子分光法などを用いた。担体上の金属活性種の局所構造解析には、高輝度光科学研究センター（JASRI, Spring8）のX線吸収構造解析（XAFS）を用いた。

触媒反応は、主にガラス製反応器を用い、所定の雰囲気下、液相懸濁系で行った。高圧下での反応には、ステンレス製オートクレーブを用いた。

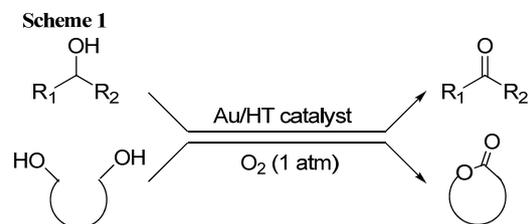
反応後の生成物の分析、定量は、ガスクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計、液体クロマトグラフ質量分析計、核磁気共鳴法などを用いた。

4. 研究成果

(1) アルコール類の酸化反応

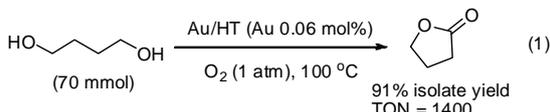
アルコールの酸化反応は、医薬・香料中間体として有用なアルデヒド及びケトンなどのカルボニル化合物を合成する重要な反応である。従来のアルコール酸化反応の多くは、酸化剤としてクロム酸や過マンガン酸塩などの有害な重金属試薬が使われており、反応後に副生する大量の重金属廃棄物が大きな問題であった。本研究では、磁石による触媒分離を目指し、触媒担体に磁性を付与した超常磁性マグネタイト粒子内包 HAP 固定化 Ru 触媒 ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{HAP}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を開発した。本触媒は、常圧酸素を酸化剤とするアルコール酸化反応において、従来の Ru 触媒よりも高活性であり、室温での定量的な反応、および磁石による回収再使用が可能であった。HAP のカチオン交換能を利用した高原子価 Ru^{II} 種の固定化が高活性の要因と考えられる。

さらに、広範なアルコール酸化への適応性を検討し、塩基性層状水酸化物であるハイドロタルサイト (HT) 表面に金ナノ粒子を固定化した Au/HT が、アルコール酸化反応のみならず、ジオールからラクトンへの酸化的環化反応に極めて高い触媒活性を示すことを見出した (Scheme 1)。



Au/HT は、常圧空気雰囲気下、 40°C という穏やかな反応条件下で、芳香族、脂肪族二級アルコールおよび、芳香族、アリル型一級アルコールの酸化反応に高活性を示した (eq. 1)。反応後の触媒はろ過により容易に回収することができ、活性の低下なく再使用可能であった。コレステロールなどの嵩高いアルコ

ールや含窒素複素環アルコールの酸化にも適用でき、Pd や Ru などの後期遷移金属触媒では困難であったシクロヘキサノールの酸化も効率的に進行した。さらに、Au/HT 触媒は、ジオール類の酸化反応にも高活性を示し、高効率かつ高選択的にラクトンを与えた。例えば、1,4-ブタンジオールの酸化反応では、常圧酸素雰囲気下、医農薬および香料の合成中間体である γ -ブチロラクトンが定量的に得られ、Au 基準の TON は 1400 に達した (eq. 1)。



この値は既報の触媒と比較して3倍以上大きな値である。塩基性担体として知られる MgO や Al₂O₃ に金ナノ粒子を固定化した触媒も良好な収率でカルボニル化合物を与えたが、中性あるいは酸性担体である TiO₂ や SiO₂ を用いた触媒はほとんど活性を示さない。また、反応の進行しない Au/TiO₂ 触媒系に塩基を添加すると、生成物の収率が向上したことから、本反応の進行には塩基の存在が鍵である。すなわち、触媒活性種である Au ナノ粒子と HT 担体の塩基性との協奏機能により、効率的な反応が進行したと考えられる。

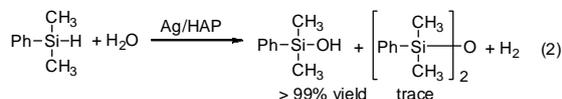
アルコール酸化反応における原子利用効率 (Atom Efficiency) を考慮した場合、酸化剤を用いず、有用な分子状水素のみを副生するアルコール酸化反応系が理想である。我々は、HT 表面に銀ナノ粒子を固定化した Ag/HT が、酸化剤フリーのアルコール酸化反応に高活性を示す固体触媒となることを明らかにした。さらに、高価な後期遷移金属類を使用しない触媒として、HT 固定化 Cu ナノ粒子 (Cu/HT) が、高活性・高選択性を示す固体触媒となることを見出した。Cu/HT は、従来の Cu 固定化触媒で必要であった添加剤や高温条件を必要とせず、温和な条件下で脱水素反応が進行した。また、モノオールだけでなくジオールの環化脱水素反応によるラクトン合成にも応用可能であった。

(2) 水を試剤とする環境調和型有機合成反応

① シラン酸化反応

シラノールはシリコン高分子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有用な化合物である。シラノールの合成法として、クロロシランの加水分解や量論量の酸化剤を用いたシラン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。よりグリーンな合成法として水を酸素源とするシランの酸化が理想的であるが、従来の触媒系ではジシロキサンが副生し、選択的にシラノールを得ることはできなかった。

我々は、HAP と銀ナノ粒子を組み合わせた Ag/HAP が、有機溶媒フリーの水を酸素源とする芳香族シランの酸化反応に高活性かつ高選択性を示すことを見出した。ジメチルフェニルシランの酸化反応では、収率 99% で効率よくシラノールが得られ、共生成物として分子状水素が生成した (eq. 2)。

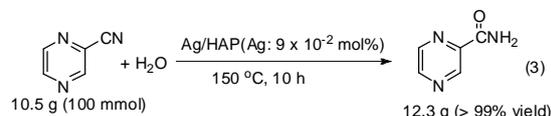


本触媒系では、HAP の高い親水性と Ag ナノ粒子による水の活性化が効果的に作用すると考えられる。また、Ag ナノ粒子はベンゼン環と強く相互作用することから、本触媒は HAP 担体と Ag ナノ粒子の協奏触媒作用により、芳香族シランに対して特異的に高い活性を示したと考えられる。さらに、水中での脂肪族シランのシラノールへの選択的酸化反応において、HAP 固定化 Au ナノ粒子 (Au/HAP) が優れた触媒活性を示すことを見出した。

② ニトリルの水和反応

ニトリルの水和によるアミド合成は、実験室レベルの有機合成ならびに工業的にも非常に重要な官能基変換反応の一つであるが、従来の均一系強酸及び強塩基触媒では、生成物のアミドの加水分解によるカルボン酸の副生が問題であった。環境調和の観点から、中性条件下、有機溶媒を用いずにニトリルを高効率にアミドへ変換する固体触媒の開発が望まれている。

上述の Ag/HAP 触媒は水溶液中でのニトリルのアミドへの水和反応にも高活性を示し、加水分解によるカルボン酸は副生しなかった。Ag/HAP 触媒は、複素環ニトリルに対して極めて高い活性を示した。例えば、2-ピラジンカルボキシニトリル 100 mmol スケールの反応は効率よく進行し、相当するアミドが定量的に得られた (eq. 3)。このような複素環ニトリルに対する高い反応性は Ag ナノ粒子に特有であり、他の触媒ではみられない。



③ Wacker 酸化反応

パラジウムと銅を触媒とした水を酸素源とするアルケンのケトン化は、Wacker 酸化法として広く知られている。しかし、現行プロセスでは大量の銅や塩酸を必要とし、環境負荷が問題となっている。我々は、モンモリロナイト (mont) 層間に Pd を固定化した Pd-mont が、少量の銅イオン存在下、塩酸など強酸を必要とせず、末端アルケンの液相 Wacker 反応の固体触媒となることを見出し

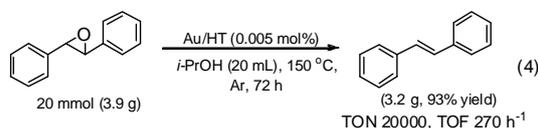
た。また、分子状酸素のみを Pd⁰ 種の再酸化剤とする銅フリーの Wacker 型酸化反応系として、PdCl₂ - *N,N*-dimethylacetamide (DMA) 溶媒系を開発した。本反応系では、従来の Wacker 酸化法では適用できなかった内部アルケンをも酸化できることを世界で初めて示した。

(3) 新規脱酸素型官能基変換反応の開発

① エポキシドの脱酸素化反応

エポキシドからアルケンへの脱酸素反応は、エポキシドのアルケン保護基としての利用や、ビタミン K サイクルにおけるビタミン K の再生に使われており、全合成や生物学分野において重要な反応である。従来、エポキシドの脱酸素反応は、ホスフィンやシラン、ヨウ素、重金属化合物などの有害な量論試剤を用いて行われてきた。これまでに触媒反応系も開発されているが、毒性が高く危険な還元剤を必要とするほか、触媒自身が空気や水分に弱く低活性であった。そのため、よりグリーンで実用的なエポキシドの触媒的脱酸素反応系の開発が望まれている。

先述の Au/HT や Ag/HT 触媒は、安全かつ安価な還元剤であるアルコールを用いたエポキシドからアルケンへの脱酸素反応に高活性を示した (eq. 4)。本触媒系は、種々のエポキシドの脱酸素反応に応用可能であり、相当するアルケンが高収率で得られる。触媒活性種である Au (Ag) ナノ粒子と HT 担体の塩基性との協奏効果により、特異な活性が発現したと考えられる。

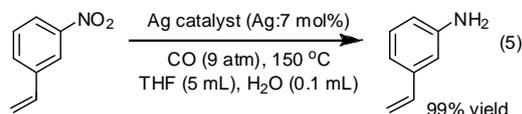


② 芳香族ニトロ基の選択的還元反応

置換芳香族アミンは種々の機能性電子材料の合成中間体として有用である。芳香族アミン誘導体の合成法として、芳香族ニトロ化合物の還元反応は出発原料の合成が容易なことから一般的である。しかし、炭素-炭素二重結合など還元され得る官能基を有する場合は、ニトロ基のみを選択的に還元することが困難である。従来、ニトロ基の選択還元を行うためには、亜鉛などの金属を量論試剤として用いており、高活性かつ高選択性を示す触媒が望まれている。

我々は、Ag/HT が、水と一酸化炭素存在下、芳香族ニトロ化合物の還元反応に高活性かつ、極めて高いニトロ基還元選択性を示す固体触媒となることを見出した (eq. 5)。本触媒系は、反応後に有害な廃棄物を排出せず、種々の芳香族アミン誘導体の合成において有用な環境調和型触媒系となる。3-ニトロスチレンの還元反応では、ビニルアニリンが収

率 99% で得られ、他の水素化生成物は見られない。基質が完全に転化した後、反応を継続してもビニル基の水素化反応は全く進行しない。さらに、ニトロベンゼンとスチレンの分子間競争反応においてもアニリンのみが生成し、スチレンは水素化されない。このような極めて高いニトロ基選択性は、Ag 粒子の特異な触媒作用によるものである。

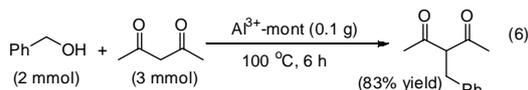


(4) 環境調和型の炭素-炭素結合形成反応

① 固体酸触媒による求核置換反応

炭素-炭素結合形成の重要な手法の一つとして、ハライドやアセテートを用いる求核置換反応がある。しかしながら、これらの反応の原子効率は低く、グリーンケミストリーの観点からアルケンやアルコールを用いる代替法が望まれている。アルコールを用いた反応では水のみを副生するため理想的とされるが、水酸基の脱離能が低く触媒的な置換反応は一般的に困難である。

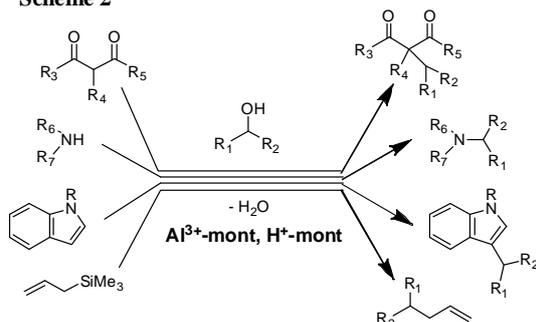
我々は、カチオン交換性層状粘土鉱物である mont の特性を利用して調製したプロトン交換モンモリロナイト (H⁺-mont) やアルミニウム交換モンモリロナイト (Al³⁺-mont) が、アルコールの求核置換反応に高活性を示し、再使用可能な固体酸触媒となることを見出した (eq. 6)。ジカルボニル化合物を炭素求核剤とする反応は、固体触媒表面上でのジカルボニル化合物とアルコールを同時に活性化する “dual activation” により進行する。



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、副生成物であるエーテル生成を抑制する。例えばベンジルアルコールとアセチルアセトンとの反応では、ベンジル化生成物が収率 83% で得られ、従来のハロゲン化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。

アニリンやスルホンアミド、インドール、アリルシランなど種々の求核試薬を用いたアルコールの求核置換反応による炭素-炭素結合、炭素-窒素結合形成において、種々の固体酸の中でも H⁺-mont は最も高活性な固体酸となる (Scheme 2)。さらに、USY ゼオライト及び mont に固定化した In 触媒 (In³⁺-USY 及び In³⁺-mont) は、アルキンのジカルボニル化合物への付加反応に高活性を示し、In(OTf)₃ などの均一触媒系で必須となる塩基が不要な反応系となる。

Scheme 2



②固体塩基触媒による炭素-炭素結合形成

アルドール型やマイケル型の炭素-炭素結合形成反応は、複雑な有機骨格の構築に重要な反応である。従来、均一系強塩基や有機溶媒中での金属錯体触媒が用いられており、環境調和の観点から水溶媒中で機能する固体塩基触媒が求められている。我々は、HAPのリン酸部位をバナジン酸に置換したバナジン酸アパタイト(VAP)が水溶媒中でブレンステッド塩基として機能し、マイケル反応やアルドール反応に極めて高活性な触媒となることを見出した。例えば、200 mmolスケールのマイケル反応は、水溶媒中 40°Cにて速やかに進行し、対応する付加体が高収率で得られ(単離収率: 92%)、表面バナジウム基準のTONは260400 (TOF = 48 sec⁻¹) に達する。活性点の V-OH 種は VAP 結晶表面に強固に固定化されており、均一系バナジン酸触媒のような反応中の多量化による失活を抑制できたことが高活性の要因と考えられる。

(5)協奏機能触媒を用いたワンポット反応系の開発

環境調和型有機合成の実現に向け、1つの反応器で複数の反応を連続的に進行させるワンポット反応系が注目されている。不安定中間体の単離精製をすることなく、速やかに次の反応に用いることで高選択性が期待される。我々は、HT表面に単核 Ru 種を固定化した RuHT 触媒が、アルコールをアルキル化試剤とするニトリル化合物のワンポット α-アルキル化反応の優れた触媒となることを見出した。本反応では、①Ru 種によるアルコール脱水素反応によるカルボニル化合物の生成、②塩基性 HT によるクネベナーゲル反応、③Ru-H 種による水素移行反応、④HT によるマイケル反応の4つの反応が連続して進行し、抗がん剤の中間体となるジニトリル化合物が高収率で得られる。

(6)協奏機能触媒に向けたサブナノ金属クラスター触媒の開発

構成原子数が数個からなる金属クラスターは、構成原子がほぼ表面に露出した配位不飽和な活性点を有し、単核錯体とナノ粒子の

中間領域に位置する新たな金属活性種として期待される。我々は、ナノスケールで構造の規定された mont 層間内で、サブナノオーダーの Pd クラスターが調製できることを見出した。このサブナノ Pd クラスター内包 mont 触媒は、ホスフィン配位子を必要とせず水溶媒中でのアリル位置換反応に高活性を示す。mont の層構造が不安定な Pd クラスターの凝集を防ぐことで、高活性が発現したと考えられる。さらに、有機高分子である dendroliマーのナノスケールの内部空孔を利用すると、Pd クラスターの精密な構成原子数制御が可能となり、dendroliマー内部への前駆体 Pd イオンの取込数に応じたサイズのサブナノ Pd クラスターを調製できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 41 件)

① Mitsudome, T.; Mizumoto, K.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Wacker-Type Oxidation of Internal Olefins Using a PdCl₂/N,N-Dimethylacetamide Catalyst System under Copper-Free Reaction Conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2010**, 49, 1238-1240.

② Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Supported Gold Nanoparticles as a Reusable Catalyst for Synthesis of Lactones from Diols Using Molecular Oxygen as an Oxidant under Mild Conditions, *Green Chem.* 査読有, **2009**, 11, 793-797.

③ Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Mori, H.; Arita, S.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Supported Silver Nanoparticle Catalyst for Selective Hydration of Nitriles to Amides in Water, *Chem. Commun.* 査読有, **2009**, 3258-3260.

④ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Supported Gold Nanoparticle Catalyst for the Selective Oxidation of Silanes to Silanols in Water, *Chem. Commun.* 査読有, **2009**, 5302-5304.

⑤ Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols using a Hydrotalcite-Supported Gold Nanoparticle Catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 査読有, **2009**, 351, 1890-1896.

⑥ Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Funai, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2008**, 47, 138-141.

⑦ Mitsudome, T.; Arita, S.; Mori, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Supported Silver Nanoparticles-Catalyzed Highly Efficient

Oxidation of Phenylsilanes to Silanols in Water, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2008**, *47*, 7938-7940.

⑧ Mizugaki, T.; Murata, M.; Fukubayashi, S.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. PAMAM Dendron-Stabilised Palladium Nanoparticles: Effect of Generation and Peripheral Groups on Particle Size and Hydrogenation Activity, *Chem. Commun.* 査読有, **2008**, 241-243.

⑨ Mori, K.; Kanai, S.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Development of Ruthenium-Hydroxyapatite Encapsulated Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ Nanocrystallites as an Efficient Oxidation Catalyst by Molecular Oxygen, *Chem. Mater.* 査読有, **2007**, *19*, 1249-1256.

⑩ Mitsudome, T.; Nose, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Montmorillonite-Entrapped Sub-nanoordered Pd Clusters as a Heterogeneous Catalyst for Allylic Substitution Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2007**, *46*, 3288-3290.

⑪ Motokura, K.; Nakagiri, N.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Nucleophilic Substitution Reactions of Alcohols Using Montmorillonite Catalysts as Solid Brønsted Acids, *J. Org. Chem.* 査読有, **2007**, *72*, 6006-6015.

⑫ Motokura, K.; Fujita, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Environmentally Friendly One-pot Synthesis of α -Alkylated Nitriles Using Hydrotalcite-Supported Metal Species as Multifunctional Solid Catalysts: *Chem. A Eur. J.* 査読有, **2006**, *12*, 8228-8239.

⑬ Motokura, K.; Fujita, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Brønsted Acid-mediated heterogeneous addition reaction of 1,3-dicarbonyls to Alkenes and alcohols: *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2006**, *45*, 2605-2609.

⑭ Mitsudome, T.; Umetani, T.; Nosaka, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Convenient and efficient Pd-catalyzed regioselective oxyfunctionalization of terminal olefins by using molecular oxygen as sole reoxidant: *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2006**, *45*, 481-485.

⑮ Kaneda, K.; Ebitani, K.; Mizugaki, T.; Mori, K. Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry: 査読有, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 981-1016.

[学会発表] (計 119 件)

① Kaneda, K. ~Concerto Catalysts~

Development of Heterogeneous Metal Catalysts Using Inorganic Crystallites, The Eighth International Symposium on catalysis Applied to Fine Chemicals, Sept. 20, 2007, Verbania.(Invite)

② Kaneda, K. Inorganic Crystalline-Supported Metal Complex Catalysts for Environmentally Benign Organic Synthesis, 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Sept. 11, 2006, Dresden. (Keynote)

[図書] (計 4 件)

① Kaneda, K.; Mitsudome, T. Design of Well-defined Active Sites on Crystalline Materials for Liquid Phase Oxidations. In Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: design, reactions, and characterization, Mizuno, N. Ed., Wiley-VCH, 2009, pp. 157-183.

② 金田清臣, 森浩亮, 海老谷幸喜, 水垣共雄, 無機結晶表面を配位子とする固定化金属触媒の創製と環境調和型物質変換反応への展開, 固定化触媒のルネサンス, シーエムシー出版, 2007, 6 章, pp. 76-84.

[その他]

新聞報道

① 化学工業日報 (平成 19 年 8 月 1 日) 「Pd ナノ粒子を三角錐型に」

② 化学工業日報 (平成 19 年 5 月 31 日) 「酸化剤不要の新触媒」

商品化

① RuHAP-Fe₂O₃ 和光純薬工業(187-02261)

② VAP 和光純薬工業(037-20751)

③ Ag/HAP 和光純薬工業(086-09081)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

實川 浩一郎 (JITSUKAWA KOICHIRO)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号: 50235793

水垣 共雄 (MIZUGAKI TOMOO)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 50314406

満留 敬人 (MITSUDOME TAKATO)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号: 00437360

(3) 連携研究者