科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 2 3 日現在

機関番号: 1 2 6 0 1 研究種目: 若手研究 研究期間: 2018~2019

課題番号: 18K14208

研究課題名(和文)担体の配位修飾能を活用したナノクラスター触媒の開発

研究課題名(英文)Development of Nanocluster Catalysts Utilizing Coordination Ability of Support

研究代表者

安川 知宏 (Yasukawa, Tomohiro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任助教

研究者番号:40755980

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):窒素ドープカーボンを、配位能を有する担体として用い、コバルトなどの第一周期遷移金属ナノ粒子の修飾・活性化を行うことで、有機合成に有効な触媒として展開した。ポリビニルピリジンを窒素源に、当研究室で開発してきた高分子カルセランド法を応用する形で触媒調製を行った。得られた窒素ドープカーボン担持コバルト触媒が、オレフィンへの酸素付加反応に有効に機能することを見出だした。本反応は、対応するカーボン担持金属ナノ触媒では一切進行せず窒素ドーパントが不可欠であった。また、本触媒調製法を二元金属ナノ粒子へと展開したところ、種々の酸化反応に高活性を示すことも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 担持金属ナノ粒子触媒は、高活性かつ高頑健性を併せ持つ不均一系触媒として期待されるが、精密有機合成への 応用例は、貴金属類のものに限られていた。本研究では、配位修飾能を持つ固相担体等を用いることで、高活性 状態にあるナノ粒子種を作り出すことに成功し、地球上に豊富に存在するコバルトなどの第一周期遷移金属ナノ 粒子を有機合成に有効な触媒として展開できた。開発したナノ粒子触媒は安定かつ取り扱いが容易で、フロー法 を用いた連続合成にも適する為、工業スケールでのクリーンな有機合成の新手法として期待される。

研究成果の概要(英文): Nitrogen-doped carbon was used as a support with coordination ability to modify and activate first-row transition metal nanoparticles such as cobalt to develop effective catalysts for organic synthesis. The catalyst was prepared by applying the polymer-incarceration method developed in our group using polyvinyl pyridine as the nitrogen source. We found that these nitrogen-doped carbon-supported cobalt catalysts effectively promotes oxygenation of olefins. The reaction did not proceed with the corresponding carbon-supported cobalt catalyst suggesting that the nitrogen dopant was indispensable for the reaction. In addition, we developed nitrogen-doped carbon supported bimetallic nanoparticle catalysts that exhibited high activity in various oxidation reactions.

研究分野: 有機合成化学

キーワード: 不均一系触媒 金属ナノ粒子 コバルト触媒 窒素ドープカーボン 二元金属 酸素酸化 オレフィン

の水和

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1.研究開始当初の背景

不均一系触媒は容易に、生成物からの分離・回収・再使用が可能で、フロー反応にも適用しやすいなどの利点を有しており、工業的実用化の観点からも好まれる。故に、真に高活性かつ長寿命である不均一系触媒の開発は、貴重な資源を効率的に活用でき、廃棄物の低減にも繋がることから、現代社会において非常に重要な課題である。

金属ナノ粒子触媒は、高い活性を持ち、量子サイズ効果などに起因する、錯体やバルクと異なる反応選択性を示す事があり注目されている。また、容易に固相担体上に固定化でき、高い安定性を示すことから理想的な不均一系触媒を構築でき得る。しかし、金属ナノ粒子触媒による精密有機合成への応用例は、依然 Rh, Pd, Pt, Au などの高価な貴金属類のナノ粒子による系に限られていた。安価で地球上に豊富に存在するコバルトなどの第一周期遷移金属をナノ粒子触媒に用いることが望ましいが、その反応例は、ごく簡単な分子の気相反応(一酸化炭素の還元など)や水素化反応に限定されていた。ナノ粒子触媒においても、錯体触媒における配位子による電子状態の調整が可能になれば、より多様な反応開発ができると考えられる。

申請者は、ヘテロ原子ドープカーボンを、配位能を持つ担体とみなして用い、金属ナノ粒子を修飾することで、高活性な触媒種を作りだせるのではないかと考えた。ヘテロ原子ドープカーボンを用いる金属触媒自体は、電気化学の分野でよく研究され、酸素還元反応などに適用されてきた。近年、窒素ドープカーボン担持金属ナノ粒子触媒を有機合成に応用した例が報告されたが(ACIE, 2016, 55, 12582.)、その適用例は主に水素化やアルコールの酸化など、従来のナノ粒子触媒でも可能であった、ごく単純な反応例に限られていた。

2.研究の目的

本研究は、均一系触媒、不均一系触媒の双方の利点を有する触媒としてナノ粒子触媒を位置づけ、従来気相反応など比較的単純な構造の分子変換に使用されてきた不均一系触媒種を、精密有機合成化学、特に結合生成反応へ展開する事を目的とする。ナノ粒子用に設計した配位修飾能を持つ固相担体を用いることで、電子状態を調製しうる修飾方法を検討し、複雑分子変換が可能であることを示す。

3.研究の方法

窒素ドープカーボンを、配位能を有する担体とみなして用い、これまで応用例が限られていたコバルトナノ粒子の修飾を行う。窒素含有高分子を窒素源に用い、窒素ドープカーボン被包型ナノ粒子触媒の開発を行う。申請者の所属研究室では、高分子によるマイクロカプセル化法により、種々の金属ナノ粒子を安定かつ活性な状態で担持する手法を開発してきた。これを応用し、窒素含有高分子を用いてコバルト粒子内包マイクロカプセルを調製し、これを高温で熱分解(炭化)して、窒素原子、コバルトナノ粒子が埋め込まれた目的の触媒を得る。本手法は、還元剤によるナノ粒子生成段階の条件を変更することにより、粒子サイズなど構造を制御可能である点、高分子からの多点安定化作用により高温加熱条件においても凝集を防げる点、などの利点を有し得る

まず、オレフィンの酸素付加を始めとするヒドロ官能基化反応をモデルに、異なる窒素源や触 媒調製法を用いた際の担体効果を、活性評価と構造解析の両面から検討する。これにより、錯体 触媒において配位子の微調整を行うかのように、ナノ粒子触媒においても触媒活性点の電子状 態を調整し複雑分子変換が可能であることを示す。

4. 研究成果

(1)窒素ドープカーボン担持コバルトナノ粒子触媒(NCI-Co)によるオレフィンの酸素付加反応の 開発

ポリ-4-ビニルピリジンを窒素源に用いた、窒素ドープカーボン担持コバルトナノ粒子触媒 (NCI-Co)の開発を行った(Scheme 1)。本法では、ポリマー溶液中で金属塩を還元しナノ粒子を予め調製し、これに貧溶媒を加えて生成した沈殿(N-MC-Co)を高温で炭化するという方法であり、深刻な凝集を引き起こすことなくナノ粒子を安定に担持する事ができた。

本触媒がヒドリド源存在下におけるオレフィンに対する酸素付加反応に高活性を示すことを見出した(Scheme 2)。対照実験として、窒素を含まないカーボン担持の触媒を検討したところ反応は一切進行せず、窒素ドープカーボンがコバルトナノ粒子触媒の活性化に寄与していることが示唆された。ヒドリド源として NaBH4 を用いた場合、アルコール体を選択的かつ高収率で得ることが出来、幅広い種類の基質に適用可能である事も示した。一方、PhSiH3 を用いた場合には、アルコール体とケトン体の Scheme 1 Preparation of NCI catalysts

混合物が得られる結果となった。この系に対し、触媒量の金属塩の添加を行ったところ、配位力のあるアニオン種を有するリチウム塩を用いた際に、アルコール体が高選択的に得られることが分かった。これは、

reduction microencapsulation Co(OAc)2•4H2O ^Jn treatment NaBH₄ ketjchen black AcOEt EtOH, 1 h, rt 2 h, rt pyrolysis NCI-Co N-MC-Co wash, grind 800 °C, 2 h, Ar dry in vacuo wash, dry

配位性アニオン種がコバルではアニオン種がコバルド・・選択を制している。本下ではいいる。本下ではいいない。 ABH4 存しまする耐いを関係では対して対対にあるができない。 できるがいるが、 MaBH4 できるがいるが、 MaBH4 できるがいるが、 MaBH4 できるが、 MaBH4 できるが、

Scheme 2 NCI-Co catalyzed oxygenation of olefins

種々の対照実験の結果より、ラジカル中間体を経ていることが示唆されたため、酸素以外の SOMOphile を検討した。スチレンのヒドロオキシム化やヒドロ塩素化が進行することが確認され、本系がより広範なオレフィンのヒドロ官能基化へ応用できることが明らかになった。本反応は、オレフィンの酸素付加反応を不均一系で行った初めての例である。

- (2) 窒素ドープカーボン担持コバルト・銅二元金属ナノ粒子触媒(NCI-Co/Cu)による酸化的エステル化反応の開発
- 2 種類以上の金属からなるナノ粒子触媒は、しばしば単一金属からなる触媒より高活性や異なる選択性を示

Scheme 3 NCI-Co/Cu catalyzed oxidative esterification of alcohols and aldehydes

すことが報告されている。しかし、そのような二元金属ナノ粒子触媒の開発は貴金属を用いた系がほとんどであり、第一周期遷移金属のみからなる二元金属ナノ粒子触媒の例は非常に限られていた。上述の窒素ドープカーボン担持金属ナノ粒子触媒の調製法は、金属塩の種類や還元条件を柔軟に変更できる為、二元金属ナノ粒子触媒の調製法の最適化に適していると考えられる。

窒素ドープカーボン担持 Co/Cu 二元金属ナノ粒子触媒(NCI-Co/Cu)を開発し、アルコールの酸化的エステル化反応に適用した(Scheme 3)。銅ナノ粒子触媒自体は目的物を与えなかったのにも関わらず、二元金属触媒が単一金属からなる NCI-Co よりも高活性を示し、単位時間当たりの触媒回転数が 1 桁高いことを初めて発見しました。エステル化反応は、さまざまなヘテロアリール化合物を含むほとんどの基質に対しても、塩基を含まない条件下わずか 1 mol%の触媒の存在下で進行した。このような高活性は貴金属ナノ粒子触媒の系に匹敵している。更に、触媒は 10 回の再利用が可能で、加熱により簡単に再活性化することもできた。

本触媒は、一級アルコールからアルデヒドへの酸化にも有効であり、カルボン酸への過剰酸化が進行することなく選択的に目的物が得られた。本反応系はフロー反応にも適用可能であり、カラムに NCI-Co/Cu を充填しアルコール溶液を送液するだけで目的物が長時間、高収率で連続的に得られることを見出だした。

(3) 窒素ドープカーボン担持鉄・銅二元金属ナノ粒子触媒(NCI-Fe/Cu)による酸化的ニトリル形成 反応の開発

二元金属ナノ粒子による加速効果の他の反応への適用の可能性を探るべく、アルコールとアンモニアを用いた酸化的ニトリル合成を検討した。金属として、コバルト、鉄、銅を用いたところ、いずれの単一金属ナノ粒子触媒も目的物を与えたが、中程度の収率に留まった。反応に使用する合計の金属の物質量を固定し、種々の二元金属ナノ粒子触媒を検討したところ、NCI-Co/Cuと NCI-Fe/Cuが対応する単一金属触媒を超える活性を示し、特に金属比率が1:2である NCI-Fe/Cuが最も良好な収率を示した(Scheme 4)。二種の単一金属ナノ粒子を物理混合した系の場合、このような高活性は得られず、また二種類の金属を同時に還元処理することが高活性の鍵であった。活性種に関する知見を得るべく酸による金属浸出実験を行ったところ、洗浄により溶出さ

れる Fe 凝集体にはほとんど活性がなく、残りの小さな Fe 種が触媒作用をもつことが明らかになった。 Fe とは対照的に、ほとんどすべての Cu 種は酸によって洗い流された。

NCI-Fe/Cu

(4) 窒素ドープカーボン担持銅ナノ粒子触媒(NCI-Cu)/N-オキシラジカル触媒の協働作用によるアルコールの酸化反応の開発

酸素を用いたアルコールのアルデヒドへの酸化反応は重要な反応であるが、脂肪族アルコー

ルへ適用できる例は限られていた。銅錯体と N-オキシラジカルを用いた触媒系は脂肪族基質を含む非常に広い基質に適用可能であることが知られていたが、高活性な不均一系触媒の例は限られていた。

NCI-Cu 触 媒 と 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル(TEMPO)の共触媒系によるアルコールの酸化反応の検

Scheme 5 NCI-Co/Cu and N-oxy radical catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes

討を行った(Scheme 5)。 触媒調製時の焼成温度が活性に非常に重要であり、400 度で焼成した際に最も高活性を示し、脂肪族基質においても良好な収率で目的とするアルデヒドを与えることを見出だした。XPS 分析の結果から焼成温度が低いほど、担体上のピリジン性窒素の割合が大きくなることが明らかとなった。

(5) まとめ

窒素含有高分子を原料に用いた、窒素ドープカーボン担持金属ナノ粒子触媒を新たに開発し様々な有機反応へと適用した。本触媒は、窒素ドーパントなしでは不活性であったような有機反応への応用も可能であり、窒素ドープカーボンが配位修飾能を持った担体として作用し金属ナノ粒子に新たな反応性を付与できることが示された。本触媒調製法は、二元金属ナノ粒子触媒への応用も可能であり、活性を更に向上させることに成功した。開発した触媒は安定かつ取り扱いが容易で、フロー法を用いた連続合成にも適用できた為、工業スケールでのクリーンな有機合成の新手法として期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件(うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件)

【雑誌論文】 計9件(うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件)	
1.著者名	4 . 巻
Tomohiro Yasukawa, Xi Yang, Shナォ Kobayashi	-
2.論文標題	5 . 発行年
Earth-Abundant Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Aerobic Ammoxidation of Alcohols to	2020年
Nitriles	20204
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
	0.取例と取扱の具
The Journal of Organic Chemistry	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.joc.0c00670	有
10.1021/203.joc.000070	H
オープンアクセス	国際共著
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	-
1. 著者名	4 . 巻
Hiroyuki Miyamura, Tomohiro Yasukawa, Zhiyuan Zhu, Shu Kobayashi	362
mroyakt imryamata, tomorrito tadatana, zirryaan zita, dha kobayadin	502
	5 . 発行年
Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to 利,村-Unsaturated 却-Ketoesters using	2020年
Heterogeneous Chiral Metal Nanoparticle Systems	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Advanced Synthesis and Catalysis	353-359
The same of the same same same same same same same sam	555 555
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/adsc.201901294	有
 オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1.著者名	4 . 巻
Tomohiro Yasukawa, Ryusuke Masuda, Shu Kobayashi	2
2.論文標題	5 . 発行年
Development of heterogeneous catalyst systems for the continuous synthesis of chiral amines via	2019年
asymmetric hydrogenation	
asymmetric hydrogenation 3.雑誌名	6.最初と最後の頁
	6.最初と最後の頁 1088-1092
3 . 雑誌名	
3.雑誌名 Nature Catalysis	1088-1092
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	1088-1092 査読の有無
3.雑誌名 Nature Catalysis	1088-1092
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y	1088-1092 査読の有無 有
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y オープンアクセス	1088-1092 査読の有無
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y	1088-1092 査読の有無 有
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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	1088-1092 査読の有無 有 国際共著
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 -
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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	1088-1092 査読の有無 有 国際共著
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 92
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 92
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1980-1985
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1980-1985
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1980-1985
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190251	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4・巻 92 5・発行年 2019年 6・最初と最後の頁 1980-1985 査読の有無 有
3.雑誌名 Nature Catalysis 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0371-y 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 1.著者名 Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi 2.論文標題 Oxygenation of styrenes catalyzed by N-doped carbon incarcerated cobalt nanoparticles 3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	1088-1092 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 92 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1980-1985

1.著者名	Λ Χ
T T	4 . 巻
Tatsuya Kuremoto, Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi	361
2. 	F 整仁左
2.論文標題	5.発行年
Heterogeneous Chiral Diene-Rh Complexes for Asymmetric Arylation of ホアー,ホイ-Unsaturated Carbonyl	2019年
Compounds, Nitroalkenes, and Imines	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Advanced Synthesis and Catalysis	3698-3703
navanoca synthosis and saturyors	0000 0700
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/adsc.201900526	有
オープンアクセス	 国際共著
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	-
1.著者名	4 . 巻
Hyemin Min, Hiroyuki Miyamura, Tomohiro Yasukawa, Shu Kobayashi	10
2.論文標題	5 . 発行年
Heterogeneous Rh and Rh/Ag bimetallic nanoparticle catalysts immobilized on chiral polymers	2019年
and the second s]
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Science	7619-7626
Onomitod Cotonido	7010-7020
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/c9sc02670c	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1 . 著者名	4 . 巻
Tomohiro Yasukawa, Xi Yang, and Shu Kobayashi	20
Tollottito Tasukawa, At Talig, aliu Silu Kobayasiii	20
2.論文標題	5 . 発行年
·····	
Development of N-Doped Carbon-Supported Cobalt/Copper Bimetallic Nanoparticle Catalysts for	2018年
Aerobic Oxidative Esterifications Based on Polymer Incarceration Methods	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	5172-5176
5	
目 料 込み カ カ カ ノ / デン カ リ ナ オ ン シ ニ カ リ か 中 リ フ ン	本誌の左伽
	査読の有無
曷載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02118	 査読の有無 有
10.1021/acs.orglett.8b02118	有
10.1021/acs.orglett.8b02118 オープンアクセス	
10.1021/acs.orglett.8b02118	有
10.1021/acs.orglett.8b02118 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	有 国際共著 -
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1.著者名	有 国際共著 - 4.巻
オープンアクセス	有 国際共著 -
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1.著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi	有 国際共著 - 4.巻 140
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1.著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2.論文標題	有 国際共著 - 4.巻 140 5.発行年
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1.著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2.論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation	有 国際共著 - 4.巻 140
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1.著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2.論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism	有 国際共著 - 4.巻 140 5.発行年 2018年
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1 . 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2 . 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 140 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1 . 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2 . 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation	有 国際共著 - 4.巻 140 5.発行年 2018年
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1 . 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2 . 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 140 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1. 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2. 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism 3. 雑誌名 Journal of American Chemical Society	有 国際共著 - 4 . 巻 140 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 11325-11334
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1 . 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2 . 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism 3 . 雑誌名 Journal of American Chemical Society	有 国際共著 - 4 . 巻 140 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 11325-11334
10.1021/acs.orglett.8b02118 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 1 . 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2 . 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 140 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 11325-11334
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 1 . 著者名 Hiroyuki Miyamura, Aya Suzuki, Tomohiro Yasukawa, and Shu Kobayashi 2 . 論文標題 Polysilane-Immobilized Rh/Pt Bimetallic Nanoparticles as Powerful Arene Hydrogenation Catalysts: Synthesis, Reactions under Batch and Flow Conditions and Reaction Mechanism 3 . 雑誌名 Journal of American Chemical Society	有 国際共著 - 4 . 巻 140 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 11325-11334

1.著者名	4.巻
Yasuhiro Yamashita, Tomohiro Yasukawa, Woo-Jin Yoo, Taku Kitanosono, and Shu Kobayashi	47
2 . 論文標題	5 . 発行年
Catalytic Enantioselective Aldol Reactions	2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Society Reviews	4388-4480
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/C7CS00824D	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

〔学会発表〕 計17件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1.発表者名

呉本 達哉・定常 廉・安川 知宏・小林 修

2 . 発表標題

コア-シェル型担体を用いた不均一系ロジウム触媒の開発と不斉アリール化反応への応用

3 . 学会等名

日本化学会第100春季年会

4 . 発表年 2020年

1.発表者名

呉本 達哉・定常 廉・安川 知宏・小林 修

2 . 発表標題

コア-シェル型担体を用いた不均一系不斉ロジウム触媒の開発とフローリアクターへの適用

3 . 学会等名

日本化学会第100春季年会

4.発表年

2020年

1.発表者名

TOBITA, Fumiya; YASUKAWA, Tomohiro; KOBAYASHI, Shu

2 . 発表標題

Development of N-doped Carbon Incarcerated Copper Nanoparticle Catalysts for Aerobic Oxidation of Aliphatic Alcohols and Its Application to Continuous-flow Systems

3 . 学会等名

日本化学会第100春季年会

4 . 発表年

2020年

1.発表者名 久米 三四郎・安川 知宏・小林 修 2.発表標題 連続フロー法による窒素ドープカーボン担持コバルト/銅ナノ粒子触媒を用いた芳香族アルコール類の酸素酸化反応の開発
3.学会等名 日本化学会第100春季年会
4 . 発表年 2020年
1 . 発表者名 YANG, Xi; YASUKAWA, Tomohiro; KOBAYASHI, Shu
2 . 発表標題 Development of Heterogeneous Acidic Nanoparticle Catalysts for Fridel-Crafts Acylations
3 . 学会等名 日本化学会第100春季年会
4 . 発表年 2020年
1 . 発表者名 YASUKAWA, Tomohiro; KOBAYASHI, Shu
2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Palladium Nanoparticle Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitrolefins to Oximes
3 . 学会等名 日本化学会第100春季年会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 増田 隆介・安川 知宏・小林 修
2 . 発表標題 光学活性アミノ酸の連続的合成を指向した不均一系ロジウムナノ粒子触媒の開発
3 . 学会等名 日本化学会第100春季年会
4 . 発表年 2020年

1. 景表者名 ZHU, Zhiyuan; YASUKANA, Tomohiro; KOBAYASHI, Shu 2. 景表報器 Development of Immobilized Palladium Nanoparticle-catalyzed Carbonylative Suzuki-Niyaura Coupling Reactions 3. 学会号名 日本化学会第100看字年会 4. 景表年 ZHU 加宏・Xi Yang・小林 修 2. 景表報題 室素ドーブカーボン担持二元金属ナノ和子教媒による股化反応の開発 3. 学会室名 第115回有機合成シンボジウム 4. 景表年 ZHONGHIPO YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2. 集表構題 Development of N-Opped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins Development of N-Opped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会号名 日本化学会第90看字年会 4. 景表年 ZHONGHIPO YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2. 景表報名 Tataya KUREMOTO, Tomohiro YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2. 景表音名 Tataya KUREMOTO, Tomohiro YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2. 景表音名 Tataya KUREMOTO, Tomohiro YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2. 景表年 ZHONGHIPO YASUKANA Shu KOBAYASHI 3. 学会号名 日本化学会第90看字年会 4. 景表年	
Development of Immobilized Palladium Nanoparticle-catalyzed Carbonylative Suzuki-Miyaura Coupling Reactions 3 . 学会等名 日本化学全第100春季年会 4 . 現表年 2020年 1 . 現表書名 安川 知识・XI Yang・小林 修 2 . 現表標題 童繁ドーブカーボン担持二元金属ナノ粒子触媒による酸化反応の開発 3 . 学会等名 第115回有機合成シンボジウム 4 . 現表年 2019年 1 . 現表書名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表構題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Diefins 3 . 学会等名 日本化学全第99春季年会 4 . 現表年 2019年 1 . 現表書名 Tatsuya KURENOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 現表構題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学金第99春季年会 4 . 現表母	
日本化学会第100看字年会 4. 飛表年 2020年 1. 発表者名 安川 知宏・Xi Yang・小林 修 2. 発表標題 窒素ドーブカーボン担持二元金属ナノ粒子触媒による酸化反応の開発 3. 学会寄名 第115回有機合成シンボジウム 4. 張表年 2019年 1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名 日本化学会第99看季年会 4. 発表存 2019年 1. 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3. 学会等名 日本化学会第99看季年会 4. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions	
1 . 発表者名 安川 知宏・Xi Yang・小林 修 2 . 発表標題 窒素ドーブカーポン担持二元全属ナノ粒子触媒による酸化反応の開発 3 . 学会等名 第115回角機合成シンポジウム 4 . 発表者名 Tomohiro YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3 . 学会等名 日本化学会第99香季年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 Tatsuya KURENOTO, Tomohiro YASUKANA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99香季年会 4 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions	3 . 学会等名 日本化学会第100春季年会
安川 知宏・Xi Yang・小林 修 2. 発表標題 窒素ドーブカーボン担持二元金属ナノ粒子触媒による酸化反応の開発 3. 学会等名 第115回有機合成シンボジウム 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions	
窒素ドーブカーボン担持二元金属ナノ粒子酸媒による酸化反応の開発 3. 学会等名 第15回有機合成シンポジウム 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表存名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions	
第115回有機合成シンボジウム 4.発表年 2019年 1.発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2.発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3.学会等名 日本化学会第99春季年会 4.発表者 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2.発表構題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3.学会等名 日本化学会第99春季年会 4.発表年	
1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表年	
Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3 . 学会等名 日本化学会第99看季年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	4. 発表年
Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	
日本化学会第99春季年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	2019年 1.発表者名
1 . 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	2019年 1 . 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題
Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名
Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	1 . 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年
日本化学会第99春季年会 4 . 発表年	1 . 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2 . 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会 4 . 発表年 2019年
	1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI
	1. 発表者名 Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of N-Doped Carbon Incarcerated Cobalt Nanoparticle Catalysts for Hydrofunctionalization of Olefins 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 Tatsuya KUREMOTO, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI 2. 発表標題 Development of Polymer-Supported Chiral Diene Ligands and Application to Catalytic Asymmetric Reactions 3. 学会等名

1.発表者名 飛田郁也、安川知宏、小林 修
2 . 発表標題 窒素ドープカーボン担持銅ナノ粒子触媒およびN-オキシルラジカルを用いたアルコール類の酸素酸化反応の開発
2 24/4/42
3.学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年
2019年
1 . 発表者名 Xi YANG, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI
2 . 発表標題 N-Doped Carbon Incarcerated Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Oxidation Reactions
3.学会等名
日本化学会第99春季年会
4 . 発表年
2019年
1.発表者名 Zhiyuan ZHU, Hiroyuki MIYAMURA, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI
2.発表標題
Chiral Rhodium Nanoparticle-catalyzed Asymmetric 1,4-Addition Reactions of Arylboronic Acids with beta, gamma-Unsaturated alpha- Ketocarbonyl Compounds
3.学会等名
日本化学会第99春季年会
4.発表年
2019年
1 . 発表者名 増田隆介・安川知宏・小林修
2 . 発表標題 不均一系イリジウム触媒を用いるキラルアミン類合成法の開発
3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会
4.発表年
2019年

1	発表者名

Hyemin MIN, Hiroyuki MIYAMURA, Tomohiro YASUKAWA, Shu KOBAYASHI

2 . 発表標題

Development of Heterogeneous Rh and Rh/Ag Nanoparticle Catalysts Immobilized on Chiral Polymers: Reactivity, Mechanistic insight, and Application to Flow System

3 . 学会等名

日本化学会第99春季年会

4.発表年

2019年

1.発表者名

Tomohiro YASUKAWA, Xi YANG, Shu KOBAYASHI

2 . 発表標題

N-Doped Carbon-Supported Cobalt Nanoparticle Catalysis for Oxidation Reactions Based on Polymer Incarceration Method

3 . 学会等名

Gordon Research Conference (Heterocyclic Compounds) (国際学会)

4.発表年

2018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.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index.html

研究室ホームページ

https://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/gsc/index_J.html

6.研究組織

_	0				
		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	