

機関番号：22604

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750160

研究課題名 (和文) 酸素・水素を反応剤とする金クラスター触媒の高選択的官能基変換

研究課題名 (英文) Highly Selective Transformation by Gold Clusters by Using Oxygen and Hydrogen

研究代表者

石田 玉青 (ISHIDA TAMAO)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：90444942

研究成果の概要 (和文)：

種々の担体に固定化した金触媒を用いて、無溶媒中でのベンジル位のアルカン酸素酸化、アミン酸化、イミン水素化、1級アミンの *N*-アルキル化による2級アミンの合成を行い、それぞれ最適な担体を選択することで、高い触媒活性と生成物選択性が得られることを明らかにした。

また、アルコールのアノキサ化では貴金属を担持せずに金属酸化物だけでも反応が進行しニトリルを選択的に合成できることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

We investigated the catalytic properties of gold nanoparticles deposited on various kinds of supports for solvent-free aerobic oxidation of alkane, oxidation of amine, hydrogenation of imine, and the *N*-alkylation of primary amine to produce secondary amine. We found that supported gold catalysts exhibited high catalytic activity and product selectivity when gold nanoparticles and clusters were deposited on suitable supports for each reactions.

We also found that metal oxide without gold could catalyze the ammoxidation of alcohol to yield nitrile with high selectivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：グリーンケミストリー・金ナノ粒子・

## 1. 研究開始当初の背景

医薬品や精密化学品はアミンやアルコールなど複数の官能基を有する場合が多く、目的化合物を得るために未だ化学量論反応による官能基変換が数多く行われており、これらを廃棄物の少ない触媒反応、特に固体触媒に転換することが重要な課題となっている。

特に酸化反応は化学プロセスにおいて重要な位置を占めており、過酸化ではなく酸素を酸化剤として利用できる触媒を開発する必要がある。

触媒的な官能基変換は、均一系金属錯体触媒や固体貴金属触媒でも盛んに研究されているが、Pt, Ruなどはレアメタルに分類され、近年の新興国需要などの影響で資源の枯渇が懸念されており、レアメタルを用いない触媒開発も重要性を増している。

## 2. 研究の目的

金は化学的に極めて安定であるが、直径 10 nm 以下のナノ粒子として担体上に分散・固定化すると触媒活性が発現する。特にパラジ

ウムや白金などでは粒子を小さくしていくと表面が酸化されやすくなることで触媒活性の低下を引き起こす場合が多いのに対し、金では直径 2 nm 以下のクラスターになると触媒活性が飛躍的に向上することが多い。

また金は Pt や Ru などと比べて地殻存在量が比較的多くベースメタルに分類されており、これを触媒として有効活用できれば資源問題にも貢献できる。

金はサイズを極小化するメリットが大きく、ナノ粒子でも水・酸素に対して比較的安定であることから、化学量論的な反応や均一系金属錯体触媒を用いた反応、固体貴金属触媒で行われている反応を金触媒に置き換えられれば、環境調和型の反応プロセスとなることが期待される。

### 3. 研究の方法

#### (1) テトラリンの無溶媒酸素酸化

金触媒を用いた酸素酸化ではこれまでアルコールを中心に研究されてきたが、アルカン酸化では使用される担体も限られており過酸化剤を少量添加して酸素酸化を促進される例も多かった。本研究ではテトラリンのベンジル位のアルカン酸化において、酸素のみを酸化剤として無溶媒条件下で種々の担持金触媒を比較検討した。

#### (2) アミンの選択的変換による各種含窒素化合物の合成

アミン、ニトリル、アミドなどの含窒素化合物は医薬品、精密化学品などの中間体や部分構造に多く含まれ、重要な化合物群である。しかしアミンの変換や含窒素官能基の導入は複雑な経路で合成されるか化学量論比での反応が一般的であり、廃棄物が大量に発生する。近年固体貴金属触媒での変換反応が報告されているが、添加剤を必要とする反応も多く改良すべき点が残されている。そこで本研究では、金触媒を用いて含窒素化合物の変換反応を検討した。

金触媒によるアミンの酸素酸化によるイミンの合成は近年盛んに研究されているが、アルコールなど他の反応性官能基が共存する場合には選択率が低くなる傾向があった。本研究ではまず、メタノール溶媒中でアミンの酸素酸化、*N*-ホルミル化を検討した。

次に多孔性配位高分子担持金触媒および酸化物担持金触媒を用いてアミン酸化、イミン水素化、アルコールと 1 級アミンからの *N*-アルキル化による 2 級アミン合成を検討した。多孔性配位高分子には酸化物表面に存在するような酸点・塩基点となる水酸基は存在しないと考えられることから、触媒活性に及ぼす金のサイズ効果を検討するとともに、酸化物担持金触媒を用いて担体が触媒反応に

おいて果たす役割について検討した。

また、窒素源にアンモニアを用いて種々の含窒素化合物を合成できれば、原子効率の高い環境調和型プロセスとなりうる。そこでアルコールのアンモ酸化による含窒素化合物の合成について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) テトラリンの無溶媒酸素酸化

テトラリンはベンゼン環にシクロヘキサ環が縮合した構造をしており疎水性が高く、アルコール酸化で高い触媒活性を示す Au/TiO<sub>2</sub> などよりも活性炭などの不活性担体に担持した金触媒の方が相対的に高い触媒活性を示した。テトラリン酸化では

#### (2) アミンの選択的変換による各種含窒素化合物の合成

ベンジルアミンをメタノール中で酸素酸化させると、Au/NiO 存在下ではメタノールが選択的に酸化され、できたギ酸メチルとベンジルアミンとの *N*-ホルミル化反応により、one-pot でベンジルホルムアミドを転化率 >99%、選択率 90% で得られた。一方で、Pd/NiO は同じ条件下で基質のアミンが 2 分子縮合したイミンの他、メタノール酸化によって生成したホルムアルデヒドとアミンとの縮合によるイミンなど副生成物が多く生成し、金がパラジウムよりも高い生成物選択性を示すことを明らかにした。更に Au/TiO<sub>2</sub> は同じ条件下でオキシムを主生成物として与え、Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて塩基存在下で反応させるとアルコールとアミンからアミドが主生成物として得られ、金を触媒活性種として用いると、担体の種類・反応条件によって種々の含窒素化合物を合成できることを明らかにした。

次に多孔性配位高分子担持金触媒を用いてアルコールと 1 級アミンからの *N*-アルキル化反応を行った。*N*-アルキル化には(i)アルコールの脱水素化によるアルデヒド生成、(ii)アルデヒドとアミンの脱水縮合によるイミンの生成、(iii)脱水素化で出た水素のイミンへの水素移動による 2 級アミンの生成、の 3 段階を one-pot で行う反応で、副生成物が水だけであるので、原子利用効率が高い環境調和型プロセスといえる。*N*-アルキル化では、金のサイズに関係なく 1 段階目のアルコールの脱水素化は進行したが、直径 3 nm 程度の金ナノ粒子ではイミンが主生成物として得られ、3 段階目の水素移動反応が進行しなかった。それに対し、金が直径 1.6 nm のクラスターサイズとなると水素移動反応が進行し、2 級アミンが主生成物として得られることを明らかにした。イミンの水素化反応を行った結果、金が直径 2 nm 以下のクラスターサイ

ズになると触媒活性が大きく向上したことから、金のサイズ効果は、脱水素化反応よりも水素化反応で顕著であることを明らかにした。

しかしながら、多孔性配位高分子担持金触媒ではアルコールの脱水素化を促進させるために塩基を添加する必要であった。そこで酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いて同様にN-アルキル化反応を検討した。その結果、Au/ZrO<sub>2</sub>が最も高い触媒活性と2級アミン選択性を示した。ZrO<sub>2</sub>の表面水酸基が塩基点として働くことにより塩基無添加でもアルコール脱水素化を進行させることができ、3段階目の水素移動反応ではZrO<sub>2</sub>表面にアニリンを吸着することで効率的な水素移動が可能となっていることが示唆された。

次に、種々の酸化物担持金触媒を用いてアルコールのアンモ酸化を検討すると、MnO<sub>2</sub>やCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などの一部の酸化物では金を担持しなくても高い触媒活性を示し、ニトリルが選択的に得られることを見出した。アンモ酸化では気相アルケン・アルカンのアンモ酸化によるニトリル合成、Ru触媒によるアルコールのアンモ酸化によるニトリル合成が報告されているが、前者は炭素数の短いアルケン・アルカンに限られ、後者では貴重なRuを使用する。金属酸化物単独でアルコールとアンモニアからニトリルを選択的に合成できることは有用性が高いと期待できる。

以上の結果より、最適な担体に固定化した金触媒を用いると多段階の反応をone-potで行え、含窒素化合物を高選択的に合成できることを示した。また、一部の金属酸化物は貴金属を担持せずに単独でアルコールのアンモ酸化を進行させ、選択的にニトリルが得られることを見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- 1) H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, "Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles on Metal-Organic Framework" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1304, 査読有.
- 2) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, "Deposition of Gold Clusters onto Porous Coordination Polymers by Solid Grinding", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, 175, 839-842, 査読有.
- 3) T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta, "Aerobic Oxidation of Glucose over Gold Nanoparticles Deposited on Cellulose", *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 377, 42-46, 査読有.
- 4) T. Ishida, M. Haruta, "N-Formylation of Amines via the Aerobic Oxidation of Methanol over Supported Gold Nanoparticles", *ChemSusChem* **2009**, 2, 538-541, 査読有.
- 5) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, "One-Pot N-Alkylation of Primary Amines to Secondary Amines by Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers", *Gold Bull.* **2009**, 42, 267-274, 査読有.
- 6) Y. Yamane, X. Liu, A. Hamasaki, T. Ishida, M. Haruta, T. Yokoyama, M. Tokunaga, "One-Pot Synthesis of Indoles and Aniline Derivatives from Nitroarenes under Hydrogenation Condition with Supported Gold Nanoparticles", *Org. Lett.* **2009**, 11, 5162-5165, 査読有.
- 7) Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, "Poly(arylene-ethynylene)s Containing Dithia[3.3]metaphane", *C. R. Chimie* **2009**, 12, 332-340, 査読有.

〔学会発表〕(計 27 件)

- 1) 渡部寛人, 石田玉青, 春田正毅, 「金属酸化物触媒を用いたベンジルアルコールのアンモ酸化反応によるベンゾニトリル合成」, 第106回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010. 9.
- 2) 荻原裕一郎, 石田玉青, 春田正毅, 「金触媒によるアルカリ無添加での1-オクタノールからオクタン酸への直接酸化」, 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010. 9.
- 3) 石田玉青, 高村玲那, 河北典子, 秋田知樹, 武井孝, 春田正毅, 「酸化物及び高分子担持金触媒を用いたN-アルキル化による2級アミンの合成」, 第106回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス, 2010. 9.
- 4) 大沼雄太, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅, 「金属ナノ粒子を包含した多孔性共役系高分子の合成とイミン水素化触媒活性」, 日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, 2010. 8.
- 5) 座間優, 松本淳, 城丸春夫, 阿知波洋次, 間嶋拓也, 田沼肇, 東俊行, 石田玉青, 春田正毅, 「金微粒子凝集レーザーアブレーションによる金クラスター負イオンの生成とイオンビーム蓄積」, 原子衝突研究協会第35回年会, 奈良女子大学, 2010. 8.
- 6) T. Ishida, Y. Ogihara, T. Akita, M. Haruta, "Direct Aerobic Oxidation of 1-Octanol to Octanoic Acid over Supported Gold Nanoparticles under Base-Free", 9th France-Japan Workshop on Nanomaterial, France, 2010. 11.
- 7) J. Yamada, T. Ishida, T. Takei, R. Yuge, T. Yoshitake, M. Yudasaka, S. Iijima, M.

- Haruta, "Deposition of Gold Nanoparticles on Carbon Nanohorn and Their Catalytic Activity for Glucose Oxidation", International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science 35th Anniversary of Division of Colloid and Surface Chemistry, Chiba, 2010. 9.
- 8) N. Kawakita, T. Ishida, T. Akita, M. Haruta, "One-pot N-Alkylation of Primary Amines to Secondary Amines by Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers" TOCAT6/APCAT5, Sapporo. 2010. 7.
  - 9) M. Tamakake, T. Ishida, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, M. Haruta, "Gold Nanoparticles Deposited on Periodic Mesoporous Organosilicas for the Solventless Aerobic Oxidation of Teralin" TOCAT6/APCAT5, Sapporo, 2010. 7.
  - 10) H. Watanabe, T. Ishida, M. Haruta, "Amoxidation of Benzylalcohol to Benzonitrile in Liquid Phase over Transition Metal Oxides", Inaugural International Conferences on Molecular & Functional Catalysis(ICMF-1), Singapore, 2010. 7.
  - 11) Y. Ogihara, T. Ishida, T. Akita, M. Haruta, "Selective Oxidation of 1-Octanol to 1-Octanoic Acid over Gold Catalysts in the Absence of Bases", Inaugural International Conferences on Molecular & Functional Catalysis(ICMF-1), Singapore, 2010. 7.
  - 12) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, "Deposition of Gold Clusters onto Porous Coordination Polymers by Solid Grinding", PREPA10, Belgium, 2010. 7.
  - 13) 高村玲那, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅, 「金ナノ粒子触媒を用いた1級アミンのN-アルキル化による2級アミンの選択的合成」, 第105回触媒討論会, 京都テルサ, 2010. 3.
  - 14) 大橋弘範, 石田玉青, 武井孝, 春田正毅, 「酸化タングステン担持金触媒によるニトロベンゼンのアニリンへの水素化」, 日本化学会第90春季年会, 近畿大学, 2010. 3.
  - 15) 石田玉青, 春田正毅, 「金ナノ粒子を用いた触媒反応—環境負荷の低減に向けて—」, 東京都立産業技術研究センター平成21年度研究発表会, 東京都立産業技術研究センター城南支所, 2009. 6.
  - 16) 石田玉青, 河北典子, 秋田知樹, 春田正毅, 「配位高分子担持金クラスターの触媒活性」, 第58回高分子学会年次大会, 神戸, 2009. 5.
  - 17) T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, "Deposition of Au Clusters on Porous Coordination Polymers for the Oxidation of Alcohols and Amines", GOLD2009, Heidelberg, Germany, 2009. 7.
  - 18) H. Okatsu, M. Horikawa, T. Ishida, T. Takei, M. Haruta, "Production of Propylene Glycol from Glycerol over Au Catalysts under Mild Conditions", The 238th ACS National Meeting, Washington D.C., USA, 2009. 8.
  - 19) 河北典子, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅, 「多孔性配位高分子に担持した金クラスター触媒による2級アミンのone-pot合成」, 日本化学会第3回関東支部大会, 早稲田大学, 2009. 9.
  - 20) 玉懸未久歩, 石田玉青, 後藤康友, 谷孝夫, 稲垣伸二, 春田正毅, 「メソポーラス有機シリカハイブリッドへの金ナノ粒子の担持と酸化触媒活性」, 日本化学会第3回関東支部大会, 早稲田大学, 2009. 9.
  - 21) 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 石田玉青, 武井孝, 春田正毅, 「酸性担体に金を担持する有効な3つの調製法」, 第104回触媒討論会A, 宮崎大学, 2009. 9.
  - 22) 石田玉青, 河北典子, 秋田知樹, 春田正毅, 「多孔性配位高分子担持金クラスター触媒を用いた1級アミンから2級アミンのone-pot合成」, 第104回触媒討論会A, 宮崎大学, 2009. 9.
  - 23) 武井孝, 河北典子, 堀川雅功, 陰地宏, 本間徹生, 大橋弘範, 石田玉青, 春田正毅, 「金ナノ粒子触媒調製時の燃焼条件と熱還元挙動」, 第45回熱測定討論会, 首都大学東京, 2009. 9.
  - 24) 山根義弘, 濱崎昭行, 劉小浩, 石田玉青, 春田正毅, 徳永信, 「金ナノ粒子触媒を用いたニトロ基の水素化による有機合成反応の開発」, 第56回有機金属化学討論会, 京都, 2009. 9.
  - 25) 河北典子, 石田玉青, 秋田知樹, 春田正毅, 「多孔性配位高分子に担持した金クラスターによるアミンの酸化及びイミンの水素化」, 第58回高分子学会年次大会, 神戸, 2009. 5.
  - 26) 玉懸未久歩, 石田玉青, 後藤康友, 谷孝夫, 稲垣伸二, 春田正毅, 「メソポーラス有機シリカハイブリッドへの金ナノ粒子の担持とアルコール酸化活性」, 第58回高分子学会年次大会, 神戸, 2009. 5.
  - 27) T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, M. Haruta, "Aerobic Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Supported Gold Clusters", The 4th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-4) & the 2nd Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC-2), Beijing, China, 2009. 8.
- [図書] (計3件)
- 1) T. Takei, T. Ishida, M. Haruta, "Preparation of Nanosized Gold Catalysts and Oxidation at

- Room Temperature”, *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors*, A. Cybulski, A. J. Moulijn, A. Stankiewicz, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 3, ???
- 2) “常温で空気をきれいにする金ナノ粒子触媒”, *新・材料化学の最前線—未来を創る「化学の力」*—, 第1章2, pp. 26-35, 首都大学東京都市環境学部分子応用化学研究会編, 講談社, 2010年7月.
  - 3) 石田玉青, “金ナノ粒子触媒”, 配位空間の化学—最新技術と応用—(北川進監修), 第5章「反応」1, pp. 198-205, シーエムシー出版, 2009年10月.

〔その他〕(計 3 件)

- 1) 石田玉青, “金クラスターの新しい触媒作用”, *化学の要点シリーズ 10: ナノ粒子*, コラム, 共立出版, 印刷中.
- 2) 武井孝, 石田玉青, 春田正毅, “担持金ナノ粒子の調製と応用”, *粉体技術*, 解説, (社)日本粉体工業技術協会, **2010**, pp. 44-51.
- 3) 石田玉青, 春田正毅, “金ナノ粒子触媒を用いたワンポット反応”, *GSCN レター*, No. 32, 2009年7月.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

1) 名称: 選択酸化反応用高活性卑金属酸化物触媒

発明者: 石田玉青, 春田正毅, 渡部寛人

権利者: 首都大学東京

種類: 特願

番号: 2010-206129

出願年月日: 2010年9月4日

国内外の別: 国内

2) 名称: 金属被覆粒子の製造方法

発明者: 佐々木令晋, 浅子佳延, 石田玉青, 春田正毅

権利者: (株式会社)日本触媒, 首都大学東京

種類: 特願

番号: 2010-031057

出願年月日: 2010年9月4日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

石田 玉青 (ISHIDA TAMAO)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号: 90444942