

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350005

研究課題名(和文)物質設計と反応速度解析による新規触媒反応開拓

研究課題名(英文)Development of new catalytic reactions by materials design and kinetics measurements

研究代表者

佐々木 岳彦(SASAKI, Takehiko)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90242099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：従来報告されていなかったナノベルト状の $\text{Co}(\text{OH})_3$ を合成し、構造を報告することができた。また、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ のナノ結晶の形状を界面活性剤の使い分けにより制御することができた。コバルト酸化物や水酸化物がオルトフェニレンジアミンとベンズアルデヒドからベンゾイミダゾール生成の良好な触媒となることを見出した。また、銅、白金、金触媒や水素化脱硫触媒のXAFS測定やXPS測定を行うことで、反応性と構造・電子状態との相関の情報を得た。また、Pd含有固定化イオン液体触媒がカルボニレーション反応やカルボニル化を伴うSuzukiカップリング反応に有効であることを見出した。

研究成果の概要(英文)： $\text{Co}(\text{OH})_3$  was synthesized first and characterized with SEM, TEM and XRD. Shape of nanocrystals of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  can be controlled by using different types of surfactants and organic solvents. Co oxides and hydroxides were used to catalyze o-phenylenediamine and benzaldehyde to yield benzimidazole. Copper, platinum, gold and hydrodesulfurization catalysts were characterized by EXAFS, TEM and XPS, giving the information of correlation between reactivity and structure. Pd containing immobilized ionic liquid catalyst was found to be effective and reusable catalyst for carbonylation reactions and carbonylative Suzuki coupling reactions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：ナノ結晶 反応性 構造 電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、塩化コバルトを界面活性剤 CTAC の存在下で、過酸化水素水で酸化させて CoOOH ナノ粒子を形成させたが、その構造が階層的な構造をもつ中空ナノ粒子であることを示した。過酸化水素から発生する微小バブルの周りに核形成して単結晶状ロッドが成長し、さらにそれらが凝集することで中空型の CoOOH ナノ粒子が生成するという機構を提案した。また、固定化イオン液体触媒の調製や触媒反応への応用についても報告している。このような新規物質設計は、新しい触媒反応の開発には不可欠である。さらに、研究代表者は、電子線による励起をプローブ法として利用する電子刺激脱離法など、表面反応測定法の開発にも取り組んでいる。これらを背景として、本研究を開始した。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属・金属化合物クラスター・ナノ粒子などの新たな物質相の生成のための指針を確立し、その原理を解明することを目的とした研究を展開する。コバルトオキシ水酸化物で成功している階層的構造を有するホロナノ粒子の合成を、他の金属酸化物に拡張する。また、界面活性剤の役割に注目し、その効果を解明する。更に高速触媒反応速度測定システムの立ち上げを行なう。このような物質開発をすすめると同時に、光電子分光法、XAFS、TEMなどにより、新規開発した物質の電子状態・構造の解明を行う。特に、クラスターの最外層、界面の電子状態（電荷移動など）、バルク領域の電子状態に関して、光電子分光により解明することは、構造、物性、反応性を支配する電子状態を理解する上で重要である。以上のように、合成・物性・反応性測定・光電子分光法測定によるアプローチを行いながらナノ粒子・触媒の構造・物性

・反応性についての解明を行う。

## 3. 研究の方法

ナノ粒子の合成やメソポーラスマテリアルの合成は、テフロン製オートクレーブを用いて行った。また、固定化イオン液体触媒の調製は、固定化用イオン液体分子の合成、シリカ固体表面上の水酸基との反応などのステップに従って行った。合成したナノ粒子や触媒のキャラクタリゼーションは、X線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) により行った。

触媒反応の定量には、ガスクロマトグラフ装置を用いた。また、生成物の同定には、ガスクロ-質量分析計 (GC-Mass)、NMR を用いた。固体触媒の反応速度計測を高い時間分解能で行うために、生成物時間分析法 (TAP 法) に基づく装置について、改良を行った。

## 4. 研究成果

(1)  $\text{Co}(\text{OH})_3$  ナノシート状のナノ結晶の生成  
塩化コバルトの CTAC 存在下での酸化反応により 3 価の水酸化コバルトのナノ粒子を生成することができた。図 1 A, B, C は SEM 像で、ナノベルト状の物質であることがわかる。図 1 D は XRD で、過去に知られているコバルトの酸化物、水酸化物とは異なることがわかった。図 1 E, F は TEM 像であり、図 1 G は SAED 像で、剥離した一枚のナノシートが、

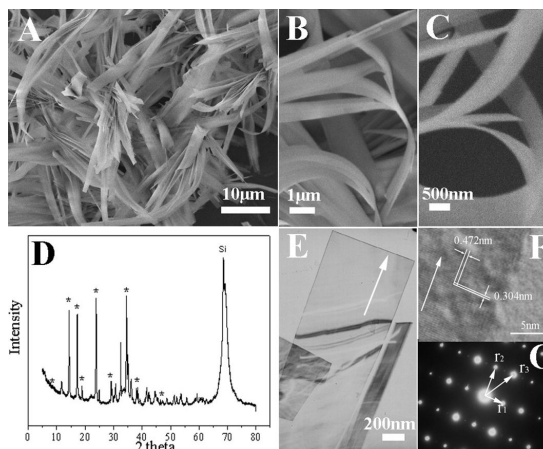


図 1  $\text{Co}(\text{OH})_3$  ナノ結晶の SEM, XRD, TEM 像

単結晶状態であることを示している。また、振動分光法や、TGA の解析などから本試料が  $\text{Co}(\text{OH})_3$  であることを帰属することができた。従来、コバルトの水酸化物は 2 価の  $\text{Co}(\text{OH})_2$  が知られているのみであり、新しい物質相を見出すことができた。この結果は論文 として報告した。

## (2) コバルト酸化物ナノ結晶の形状制御

コバルト塩化物から、過酸化水素水を加えて、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の酸化物に変化させる際に、共存させる界面活性剤または有機溶媒を変えることで、ナノ結晶の形状が制御できることがわかった。図 2 はそのスキームを示している。非イオン性の Triton X-100 を添加した場合には、等方的な球状のナノ結晶、イオン性の CTAC や SDS の場合には、(100) 面でターミネイトされたキューブ状のナノ粒子、界面活性剤を加えずに、弱い極性溶媒であるアセトニトリルと N,N-ジメチルホルムアミドを加えた場合には、(110) 面でターミネイトされた菱形 12 面体状のナノ結晶が得られることがわかった。これらはいずれも単結晶状の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  であることが SAED パターンから示されている。この成果は論文 として発表した。

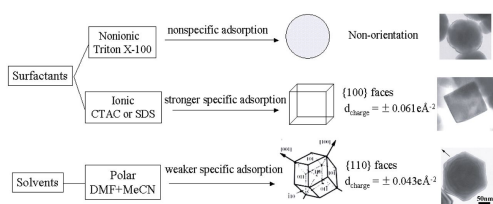


図 2  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ結晶の形状制御

## (3) コバルト酸化物・水酸化物によるベンゾイミダゾール誘導生成反応

コバルトの酸化物、水酸化物が、オルトフェニレンジアミン (OPDA) とベンズアルデヒドからのベンゾイミダゾール誘導体生成の触媒反応について有効であることを見出した。

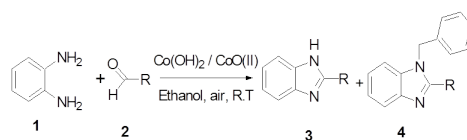


図 3 ベンゾイミダゾール生成のスキーム

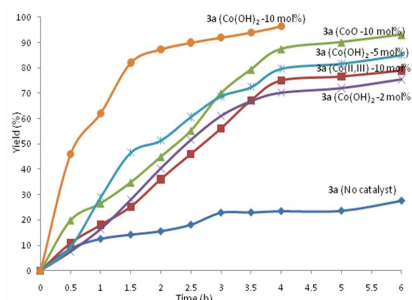


図 4 ベンゾイミダゾール生成速度の比較

図 4 に示されるように、反応速度は  $\text{Co}(\text{OH})_2 > \text{CoO} > \text{Co}_3\text{O}_4$  の順で示されることがわかった。 $\text{Co}(\text{OH})_2$  は層状構造をしており、水酸基がブレンステッド酸点としているために、活性点としてすぐに機能できるためではないかと考えられる。この結果は論文 として発表した。

## (4) 物質開発の推進とキャラクタリゼーション

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  上に生成した  $\text{CuO}$  種は、シクロヘキサンを酸化して生成物としては高いシクロヘキサン選択性を示すが、この系について Cu-K 端 EXAFS 測定と解析を行い、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  微結晶上に、 $\text{CuO}$  ナノ結晶として分散していることを明らかにした。(論文 として発表) また、ハイドロタルサイト中に白金を高分散させた系はグリセロールから 1,2-プロパンジオールに変換させることが可能であるが、Pt-L<sub>111</sub> 端 EXAFS を測定して、酸素原子に覆われた Pt ナノ結晶の存在状態 (結合状態) を明らかにした。(論文 として発表)

酸化セリウム上に金微粒子を成長させた系、及び、ナノ粒子上の  $\text{MgO}$  上に金微粒子を成長させた系 (NAP-Mg-Au(0)) に関しては、ニトロ

ベンゼン誘導体の水素化活性が優れているが、これらについての、TEM測定とEXAFS測定（図6に示す）を行うことで、金微粒子の存在状態を明らかにした。

（論文 として発表）

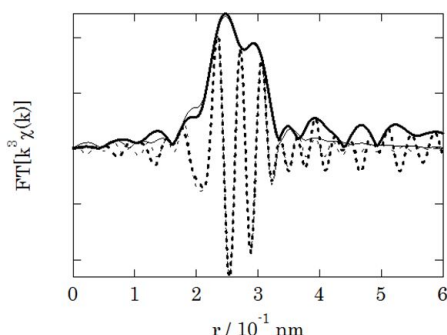


図6 NAP-Mg-Au(0)について測定したAu-L<sub>111</sub> 端EXAFSのk<sup>3</sup>重みつきフーリエ変換の結果。

また水素化脱硫に活性な硫化モリブデン-コバルト触媒のEXAFS解析とXPS解析を行った。（論文 として発表）これにより、水素化脱硫触媒の成分と活性との相関に関して比較をすることが可能となった。

### （5） 固定化イオン液体触媒によるカルボニレーション反応

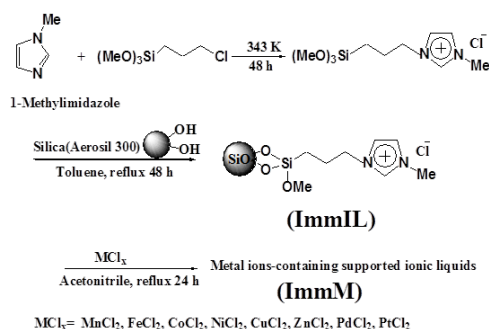


図7 固定化イオン液体触媒の調製スキーム

我々は、図7に示すスキームにより固定化イオン液体触媒の開発を行い、その有効性を示してきている。すべてのプロセスは、窒素、アルゴンの不活性雰囲気下で行なっている。1-メチルイミダゾールと3-トリメトキシシリルクロロプロパンを加熱還流することで 1-メチル3-トリメト

キシリルプロピルイミダゾリウムクロリドを合成した。トルエン溶媒中でシリカ担体への固定化反応および、ジクロロメタンによるソックスレー抽出器を用いた洗浄による余剰分子の除去を行い、シリカ担体上の固定化イオン液体を得た。更に、アセトニトリル中で、金属塩化物と 24 時間還流条件で反応させることにより、金属塩化物イオンをアニオンとした固定化イオン液体層を調製することができた。この固定化イオン液体触媒は、さまざまな種類の遷移金属イオンを、金属塩化物イオンの形で、容易に導入できることがメリットである。

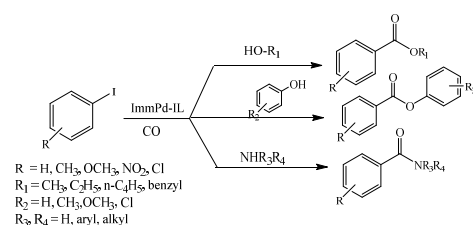


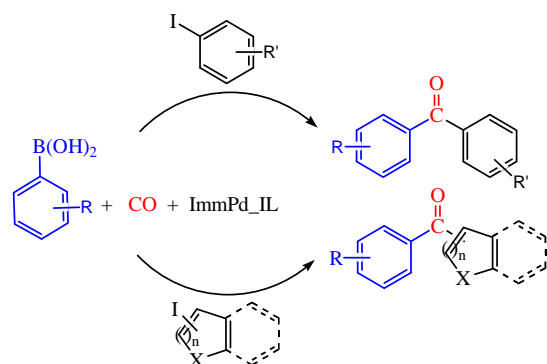
図8 カルボニレーション反応のスキーム

図8に示すように、ImmPd\_ILを触媒とし、ヨードアレンとアルコール、フェノール誘導体、一級または二級アミン、及び一酸化炭素を反応物として加える。反応後の触媒は、ろ過により生成物などと分離し、水とメタノールでそれぞれ3回ずつ（5ml）洗浄し、反応物、生成物を除去し、乾燥して次の反応に供した。アルコール、フェノール、アミンと反応させる場合についても様々な誘導体の組み合わせで生成物が高活性で得られることが見出された。この結果は論文 として報告している。

また、カルボニル化を伴う Suzuki カップリング反応の触媒としての利用を検討した（図9）。

反応は、フェニルボロン酸または、ヘテロアリルボロン酸と一酸化炭素および、ヨードアレン誘導体、またはヨードヘテロアレン誘導体の間の反応であり、ImmPd\_IL

が触媒の役割を行う。溶媒の選択、Suzuki 反応で必要とされる固体塩基の選択、温度、反応時間、一酸化炭素圧力などの条件最適化を検討した。アリルヨウ化物とアリルボロン酸との間のカルボニル化 Suzuki カップリング反応、ヘテロアリルヨウ化物とアリルボロン酸との間のカルボニル化 Suzuki カップリング反応を行い、様々なアリルケトン、及びヘテロアリルケトンが高収率で生成されることが示された。4 回触媒を再使用しても収率が 82%と高く維持されており、ImmPd\_IL が有用かつ有効な触媒であることが示されている。特に、ホスフィンが不要なことも、先行例と比較して有利な点である。この結果は論文として公表された。



R = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Br  
 R' = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, Br  
 X = N, S  
 n = 1 or 2

図9 カルボニル化を伴うSuzukiカップリング反応のスキーム

#### (6) TAP装置の開発

固体触媒にパルス状反応分子を送り込み、生成物の応答を調べる生成物時間分析法(TAP法)は反応機構の研究に有効である。本課題により、測定プログラムの更新、ブリアンプの改善により、1回のパルスでの応答で、十分にS/N比の高いスペクトルを測定することができるようになった。

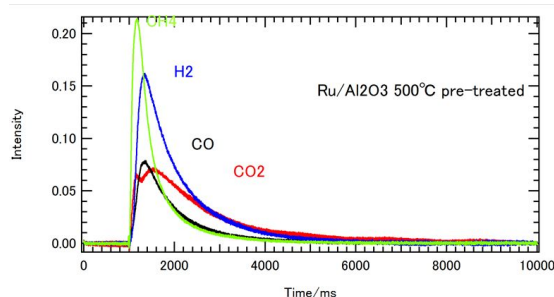


図10 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒でのメタン部分酸化についてのTAP測定結果

図10にTAP測定結果を示す。上から順に標準として入れているAr,生成物の水素、CO、CO<sub>2</sub>の応答が示されている。測定結果と、数値シミュレーションとの比較により反応機構の詳細な解析を実施する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

M.V. Khedkar, T. Sasaki and B.M. Bhanage, "Efficient, recyclable and phosphine-free carbonylative Suzuki coupling reaction using immobilized palladium ion-containing ionic liquid: Synthesis of aryl ketones and heteroaryl ketones", *RSC Advances*,3 (2013) 7791-7797. DOI:10.1039/C3RA40730F 査読有

M.V. Khedkar, T. Sasaki and B.M. Bhanage, "Immobilized Palladium Metal-Containing Ionic Liquid-Catalyzed Alkoxy carbonylation, Phenoxy carbonylation, and Aminocarbonylation Reactions", *ACS Catal.* (2013) 3, 287-293. DOI: 10.1021/cs300719r 査読有

F. Rashidi, T. Sasaki, A.M. Rashidi, A.N. Kharat, K. J. Jozani, "Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity", *J. Catal.* 299, 321-335 (2013).

DOI:10.1016/j.jcat.2012.11.012 査読有

K. Layek, M.L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki and H. Maheswaran, "Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature", *Green Chemistry*, **14**, 3164-3174 (2012). DOI:10.1039/C2GC35917K 査読有

C. Pendem, P. Gupta, N. Chaudhary, S. Singh, J. Kumar, T. Sasaki, A. Datta, and R. Bal, "Aqueous phase reforming of glycerol to 1,2-propanediol over Pt-nanoparticles supported on hydrotalcite in the absence of hydrogen", *Green Chemistry*, **14**, 3107-3113 (2012). DOI:10.1039/C2GC36019E 査読有

B. Sarkar, P. Prajapati, R. Tiwari, R. Tiwari, S. Ghosh, S. S. Acharyya, C. Pendem, R.K. Singha, L.N.S. Konathala, J. Kumar, T. Sasaki, and R. Bal, "Room temperature selective oxidation of cyclohexane over Cu-nanoclusters supported on nanocrystalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ", *Green Chemistry*, **14**, 2600-2606 (2012). DOI:10.1039/C2GC35658A 査読有

M. Adharvana Chari, D. Shobha, T. Sasaki, "Room temperature synthesis of benzimidazole derivatives using reusable cobalt hydroxide (II) and cobalt oxide (II) as efficient solid catalysts", *Tetrahedron Letters* **52** (2011) 5575-5580. DOI:10.1016/j.tetlet.2011.08.047 査読有

Jinhu Yang and Takehiko Sasaki, "Morphological Control of Single Crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Polyhedrons: Selective and Non-selective Growth of Crystal Planes Directed by Differently Charged Surfactants and Solvents", *Crystal Growth & Design*, **10**, 1233-1236 (2010). DOI:10.1021/cg9012284 査読有

Jinhu Yang, Hiroshi Hyodo, Kaoru Kimura and Takehiko Sasaki, "Co(OH)<sub>3</sub> Nanobelts: Synthesis, Characterization and Shape-preserved Transformation to Pseudo-single-crystalline

$\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanobelts", *Nanotechnology*, **21**, 045605-11 (2010). 査読有  
DOI:10.1088/0957-4484/21/4/045605

〔学会発表〕(計 7 件)

M.V. Khedkar, 佐々木岳彦, B.M. Bhanage, Pd 含有固定化イオン液体触媒によるカルボニル化を伴う Suzuki カップリング反応、日本化学会第 94 回春季年会、2014 年 3 月 30 日、名古屋大学

M.V. Khedkar, 佐々木岳彦, B.M. Bhanage, パラジウム含有固定化イオン液体触媒によるカルボニレーション反応、第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 18 日、秋田大学

Takehiko Sasaki, Materials development for catalytic reactions: nanocrystals and ionic liquids, Indo-Japan Conference on Catalysis: A Green Chemistry Approach (招待講演)2013年02月13日インド ムンバイ ICT

Takehiko Sasaki, Syntheses of benzimidazole derivatives using cobalt oxides, CoO in MCM-41 and ceria, Catsymp-21 (招待講演)2013年02月11日インド ハイデラバード ICT

佐々木岳彦、金属酸化物による二酸化炭素の固定化：2 - ヒドロキシベンゾイミダゾールの生成、第 110 回触媒討論会、2012 年 09 月 24 日、九州大学

佐々木岳彦・野口将希、修飾銅電極表面を用いた二酸化炭素の変換、日本化学会春季年会、2012 年 3 月 25 日、慶応大学。

Giuseppe Granata, 佐々木岳彦, Shape and Size Control of Manganese Carbonate and Manganese Oxide Nano Particles、日本表面科学会東北・北海道支部講演会、2011 年 3 月 10 日、東北大学。

〔その他〕  
ホームページ等

<http://sas.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木岳彦 (SASAKI Takehiko)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90242099