

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686116

研究課題名(和文) 環境調和型高選択的脱酸素反応系に向けたオリンピックメダル金属ナノ粒子触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Olympic Medal Metal Nanoparticles for Environmental Friendly Chemoselective Deoxygenations

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,700,000円、(間接経費) 6,510,000円

研究成果の概要(和文)：液相有機合成反応における固体触媒の利用は触媒の高い安定性や取り扱いの容易さ、また生成物の単離や触媒の再使用の簡略化など実用的触媒プロセス開発の観点から多くの利点をもつ。我々は、固体触媒における担体をマクロな機能性配位子として捉え、金属活性種と担体との界面で生まれる相互作用(協奏効果)を積極的に利用することで、従来の触媒を凌駕する新しい触媒の開発を行った。さらに、この金属ナノ粒子と担体との協奏的触媒作用の概念を拡張し、金属ナノ粒子を担体で包み込む次世代型コア・シェル触媒の開発に成功した。この触媒は金属と担体との協奏効果が発現する界面が最大化することで従来の担持型触媒よりも高い触媒活性を示した。

研究成果の概要(英文)：We developed highly active metal nanoparticle catalysts in green sustainable molecular transformations under liquid-phase conditions. Our strategy for achieving high catalytic performances is the design of cooperative catalysis between metal nanoparticles and their supports. The active metal centers and supports are able to cooperatively activate substrates, leading to unprecedented high performances under mild conditions. These metal nanoparticle catalysts exhibit outstanding activities in various important and fundamental chemoselective hydrogenations. Furthermore, we evolved the concept of metal-support cooperative catalysis, and devised novel core-shell nanocomposites as next-generation catalysts. The designed core-shell catalysts consisting of metal nanoparticles in the core and supports in the shell can maximize the metal-support cooperative interactions, exhibiting excellent selectivities for targeted products.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒 金属ナノ粒子 固体 協奏効果

1. 研究開始当初の背景

金属種を担体に固定化する固体金属触媒は、主に高温を必要とするバルクケミカルプロセスなどの気相反応に用いられており、液相でのファインケミカル合成への展開例は少ない。液相での固体触媒の開発は、触媒の高い安定性や取り扱いの容易さ、または生成物への金属混入の防止や生成物の単離及び触媒の再使用工程の簡略化など多くの実用的利点が期待でき、環境調和型触媒プロセスの構築につながる。しかしながら、ファインケミストリーにおける高選択的分子変換を可能とする固体触媒の開発には、以下の問題点がある。(1) 反応液に溶解する金属錯体触媒に比べ基質との触媒との接触頻度が低いため活性が低い、すなわち、液相条件では反応が進行しにくい。(2) 均一な活性種が担体上に形成されにくくその活性種制御は困難である、つまり、非選択的な反応が進行しやすい。

2. 研究の目的

研究代表者らは金属ナノ粒子に着目し、その精密制御を行うことで上記の課題に取り組んだ。金属ナノ粒子は、サイズ効果や複数の反応基質の同時活性化などバルク金属や金属錯体にはない特異な機能を有するため、その機能発現と制御を行うことができれば、金属ナノ粒子触媒の特性に基づいた新しい液相物質変換が期待できる。

3. 研究の方法

研究代表者らは金属ナノ粒子と機能性担体を複合化し、その界面で協奏的触媒作用を発現させることで液相での高選択的物質変換を目指した。

4. 研究成果

Ag ナノ粒子は、主にエチレンの気相エポキシ化触媒として知られているが、低温条件下の触媒作用が殆ど研究されていなかった。これに対して著者らは、Ag ナノ粒子と担体

が特異な協奏的触媒作用を示すことを発見し、種々の液相反応に高い触媒活性を示すことを見出した。中でも塩基性層状複水酸化物であるハイドロタルサイト(HT)に担持したAg ナノ粒子(Ag/HT)は、アルコールやCO/H₂Oを還元剤としたエポキシドの脱酸素やC=C結合を有するニトロ化合物の還元反応において、水素化されやすいC=C結合を還元することなくエポキシドやニトロ基のみを還元するという特異な化学選択性を示した。これは、Ag ナノ粒子と塩基性担体との界面における協奏的触媒作用によって、アルコールやCO/H₂Oから極性水素種が選択的に生成するためである(図1)。

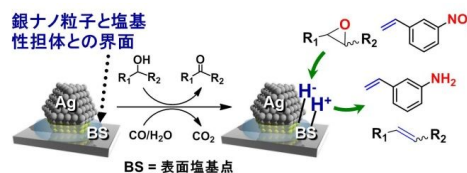


図1 Ag/HT 触媒による化学選択的還元反応

水素(H₂)を用いた還元反応は反応後に廃棄物を生じない、または水のみを副生する最も原子効率の高い反応系である。しかし、開発したAg/HT触媒によるニトロスチレンの還元反応をH₂を還元剤に用いて行うと、C=C結合の水素化も起こり、ニトロ基のみを高選択的に還元することはできない。これは、アルコールやCO/H₂Oを還元剤とした場合は、銀ナノ粒子とHTの界面でニトロ基のみ活性な極性水素種のみが選択的に生成するのに対し、H₂を用いた場合は、Agナノ粒子とHTの界面でH₂の不均一開裂により極性水素種が生成するだけでなく、Agナノ粒子表面上でH₂の均一開裂によりC=C結合に活性な極性の低い水素種が生成するためである(図2a)。そこで著者らは、Agナノ粒子を塩基性担体で包み込めば銀ナノ粒子表面すべてが担体との界面になるため、極性水素種を高選択的に生成させると同時にAgナ

ノ粒子表面上での C=C 結合に活性な水素種の生成を抑制できると考えた。このコンセプトのもとに、Ag ナノ粒子内包触媒の調製に取り組み、Ag ナノ粒子を塩基性 CeO₂ で内包したコア シェル型触媒 Ag@CeO₂ の開発に成功した(図 2b)。

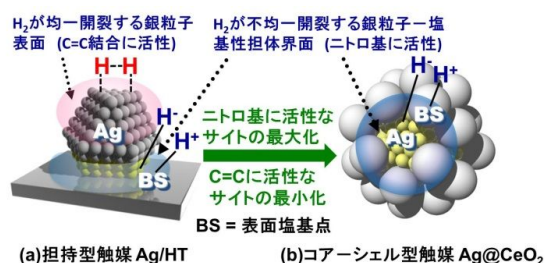
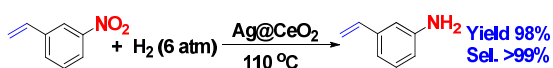


図 2 コア シェル型触媒 Ag@CeO₂ の設計指針

銀とセリウムのレドックス反応を利用する自己組織化により合成した Ag@CeO₂ は平均粒子径 30 nm の均一な球形をしており、その一粒の TEM 観察及び EDAX 分析から、約 10 nm の Ag ナノ粒子が 3-4 nm の CeO₂ ナノ粒子により覆われたコア シェル構造体であることが確認された。

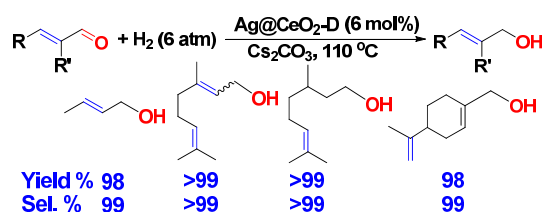
Ag@CeO₂ を用いて、H₂ によるニトロスチレンの還元反応を行ったところ、C=C 結合を完全に保持したままニトロ基のみを還元し、アミノスチレンを高選択率で与えた(式 1)。また、ニトロスチレンが完全に転化した後反応を継続しても、生成物の C=C 部位は一切水素化されなかった。つまり、ニトロ基のみを還元し、C=C 結合には水素化活性を示さない特異な触媒系を実現した。また、反応中に Ag の溶出はなく、Ag@CeO₂ はろ過により容易に回収でき、活性の低下なく再使用が可能であった。



式 1 Ag@CeO₂ 触媒によるニトロスチレンからアミノスチレンへの化学選択的還元反応

さらに、著者らは Ag@CeO₂ 粒子を無機酸化物担体上に高分散させることで、Ag@CeO₂

粒子同士の凝集を抑制しより高活性化した触媒 Ag@CeO₂-D を開発した。Ag@CeO₂-D は、不飽和アルデヒドの化学選択的還元反応において Ag@CeO₂ と同等の高選択性を保持したまま 6 倍以上の高活性を示し、医薬、農薬、香料として有用な不飽和アルコールを高収率で与えた(式 2)。



式 2 Ag@CeO₂-D 触媒による不飽和アルデヒドの化学選択的還元反応

まとめ

金属ナノ粒子は機能性担体との協奏的作用によって、温和な条件下で基質を活性化し、種々の高選択的物質変換反応を進行させることが可能である。今後も金属種と機能性材料との界面で起こる新しい協奏効果の創出やそれを制御する触媒設計によって、従来型の触媒では成し得なかった新しい環境調和型反応系の開発を推進していく。

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 29 件)

Yusuke Takahashi; Takato Mitsudome; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Deoxygenation of Sulfoxides Using Hydroxyapatite-supported Ruthenium Nanoparticles, Chem. Lett., 2014, in press (査読有)

Tomoo Mizugaki; Racha Arundhathi; Takato Mitsudome; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient and Selective Transformations of Glycerol Using Reusable Heterogeneous Catalysts., ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, in press(査読有), DOI: 10.1021/sc500006b

Takato Mitsudome; Motoshi Matoba; Masaaki Yamamoto; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Remarkable Effect of Bases on Core-Shell AgNP@CeO₂ Nanocomposite-Catalyzed Highly Chemoselective Reductions of Unsaturated

Aldehydes., Chem. Lett. 2013, 42, 660-662.
(査 読 有) ,
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.130132>

Takato Mitsudome; Motoshi Matoba; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Core - Shell AgNP@CeO₂ Nanocomposite Catalyst for Highly Chemoselective Reductions of Unsaturated Aldehydes., Chem. Eur. J. 2013, 19, (17), 5255-5258. (査 読 有) , DOI: 10.1002/chem.201204160

満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, 担体をマクロリガンドとした貴金属ナノ粒子触媒の開発 Precious Metal Nanoparticle Catalysts Using Inorganic Macroligand., 触媒 2013, 55, (4), 188-194. (査読有)

Yusuke Takahashi; Takato Mitsudome; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Highly Atom-Efficient and Chemoselective Reduction of Ketones in the Presence of Aldehydes Using Heterogeneous Catalysts., Green Chem, 2013, 15, (10), 2695-2698. (査読有) , DOI: 10.1039/C3GC41322E

Akifumi Noujima; Takato Mitsudome; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Gold nanoparticle-catalyzed cyclocarbonylation of 2-aminophenols., Green Chem., 2013, 15, (3), 608 - 611. (査読有) , DOI: 10.1039/C2GC36851J

Tomoo Mizugaki; Racha Arundhathi; Takato Mitsudome; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Using Heterogeneous Copper Nanoparticle Catalyst Derived from Cu-Al Hydrotalcite. Chem. Lett. 2013, 42, (7), 729-731, doi:10.1246/cl.130198

Takato Mitsudome; Syuhei Yoshida; Yamato Tsubomoto; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Simple and clean synthesis of ketones from internal olefins using PdCl₂/N,N-dimethylacetamide catalyst system. Tetrahedron Lett. 2013, 54, (12), 1596-1598, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.049>

Takato Mitsudome; Syuhei Yoshida; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Highly Atom-Efficient Oxidation of Electron-Deficient Internal Olefins to Ketones Using Pd catalyst. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, (23), 5961-5964, DOI: 10.1002/anie.201301611

Takato Mitsudome; Yuya Yamamoto; Akifumi Noujima; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kaneda Kaneda, Highly

Efficient Etherification of Silanes Using Gold Nanoparticle Catalyst~Remarkable Effect of O₂~, Chem. Eur. J., 2013, 19, (43), 14398-14402. (査 読 有) , DOI:10.1002/chem.201302807

Takato Mitsudome; Yusuke Takahashi; Satoshi Ichikawa; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kaneda Kaneda, Metal-ligand core-shell nanocomposite catalysts for the selective semihydrogenation of alkynes., Angew Chem Int Ed., 2013, 52, (5), 1481-1485. (査読有) , DOI:10.1002/anie.201207845

Takato Mitsudome; Shoichiro Sueoka; Satoshi Ikeda; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Simple and Efficient 1,3-Isomerization of Allylic Alcohols Using a Supported Monomeric Vanadium Oxide Catalyst., ChemCatChem 2013, 5, 2879-2882. (査読有) , DOI: 10.1002/cctc.201300200

Takato Mitsudome; Kaneda Kaneda, Gold nanoparticle catalysts for selective hydrogenations. Green Chem. 2013, 15, 2636-2654 (査 読 有) , DOI: 10.1039/C3GC41360H

Takato Mitsudome; Kiyotomi Kaneda, Advanced Core-Shell Nanoparticle Catalysts for Efficient Organic Transformations., ChemCatChem 2013, 5, (7), 1681-1691.(査 読 有) , DOI: 10.1002/cctc.201200724

Racha Arundhathi; Tomoo Mizugaki; Takato Mitsudome; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst., ChemSusChem ,2013, 6, (8), 1345-1347. (査読有) , DOI: 10.1002/cssc.201300196

[学会発表] (計 79 件)

野村晃二郎; 高橋佑輔; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, 固定化 Pd ナノ粒子触媒による水中でのフェノールからシクロヘキサノンへの高選択的水素化反応., 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014.3.29

高橋佑輔; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, アルデヒド存在下ケトンを選択的に水素化する高機能固体触媒系の開発., 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014.3.29

永津有紀; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, ハイドロタルサイト固定化白金ナノ粒子を触媒とするフルフルールから 1,2-ペンタンジオールへの選択的水素化分解反応., 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014.3.29

浦山鉄平; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄;

實川浩一郎; 金田清臣, ヒドロキシアパタイト固定化金ナノ粒子触媒によるシランとアミンとの脱水素カップリング反応., 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014.3.29

山本真彰; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, 分子状水素を用いたエポキシドの選択的脱酸素反応を促進するコア-シェル型 Au@CeO₂ 触媒の開発., 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014.3.28

池田聡; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, アリル型アルコールの 1,3-異性化反応を促進するシリカ担持単核バナジウムオキソ触媒の開発., 第 113 回触媒討論会, 豊橋, 2014.3.27

水垣共雄; 永津有紀; 前野禪; 満留敬人; 實川浩一郎; 金田清臣, 固定化白金ナノ粒子触媒によるポリオール類の選択的水素化分解反応., 第 113 回触媒討論会, 豊橋, 2014.3.27

Takato Mitsudome, Design of Core-Shell Nanocomposite Ag@CeO₂ Catalyst for Highly Chemoselective Hydrogenations, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC2013), Beijing, China (Renmin University of China), 2013.12.5

Yusuke Takahashi; Takato Mitsudome; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Development of Lead-free Semihydrogenation Catalyst Employing Core-Shell Structured Pd Nanoparticles., 10th Green Chemistry Conference, Barcelona, Spain, 2013.11.6

池田聡; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, シリカ固定化単核バナジウム触媒によるアリル型アルコールの高効率 1,3-異性化反応, 第 6 回触媒表面化学研究発表会, 関西大学, 2013.11.1

山本真彰; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, エポキシドの高選択的脱酸素反応を進行させる新規コア-シェル型セリア内包金ナノ粒子触媒の設計, 第 6 回触媒表面化学研究発表会, 関西大学, 2013.11.1

永津有紀; 前野禪; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, Pt-W 系触媒を用いたポリオールの高選択的水素化分解反応, 第 6 回触媒表面化学研究発表会, 関西大学, 2013.11.1

満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, シラン化合物と活性水素化合物との脱水素カップリング反応を促進する固定化金ナノ粒子触媒., 第 112 回触媒討論会, 秋田大学, 2013.9.18

水垣共雄; 永津有紀; 満留敬人; 實川浩一郎; 金田清臣, Pt-W-Al 系触媒を用いた水素からのプロトン生成を利用するポリオールの選択的水素化分解反応., 第 112 回触媒

討論会, 秋田大学, 2013.9.18

金田清臣; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 松田洋和, グリセロールの高選択的水素化分解に向けた固定化金属触媒の開発., 第 10 回 Spring-8 産業利用報告会, 兵庫県民会館, 2013.9.5-6

Takato Mitsudome; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Design of AgNP@CeO₂ Core-shell nanocomposite catalyst for highly chemoselective reductions, 16th International Symposium on homogeneous and heterogeneous catalysis (ISHHC-16), Sapporo, 2013.8.9

満留敬人, グリーンケミストリーを指向した高選択的固体触媒反応の開発., JPIJS 関西地区 コロキウム 2013, 大阪ガス 奥池口ロッジ 2013.7.26-27

Tomoo Mizugaki; Racha Arundhathi; Takayuki Yamakawa; Takato Mitsudome; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Diols using Heterogeneous Metal Nanoparticle Catalysts, 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals (CAFC 10), Turku, Finland, 2013.6.16-19

永津有紀; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, Selective Hydrogenolysis of Polyols to α -Diols Using Alumina-modified Pt/WO₃ Catalyst., 第 4 回触媒科学研究発表会, 徳島大学, 2013.6.7

浦山鉄平; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, Hydroxyapatite-supported Gold Nanoparticle Catalyst for Highly Selective Dehydrogenative Coupling of Silanes with Amines., 第 4 回触媒科学研究発表会, 徳島大学, 2013.6.7

満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, 環境調和な有機合成反応を目指した金ナノ粒子触媒の設計, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム (第 13 回 GSC シンポジウム), 京都, 2013.6.6-7

池田聡; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎; 金田清臣, シリカ固定化単核バナジウム錯体触媒によるアリル型アルコールの 1,3-異性化反応, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム (第 13 回 GSC シンポジウム), 京都, 2013.6.6-7

Tomoo Mizugaki; Takayuki Yamakawa; Racha Arundhathi; Takato Mitsudome; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Valuable Chemicals using Pt-AlO_x/WO₃ Catalysts, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), Tokyo, 2013.5.14

Takato Mitsudome; Motoshi Matoba; Tomoo Mizugaki; Koichiro Jitsukawa; Kiyotomi Kaneda, Design of core-shell nanostructured Ag@CeO₂ catalyst for

maximizing the interaction between Ag nanoparticles and basic sites of CeO₂, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7), Tokyo, 2013.5.12-15

〔図書〕(計 5 件)

Takato Mitsudome; Kiyotomi Kaneda, Wiley, Nano-Catalysis Synthesis and Applications, 2013, pp736

金田清臣; 満留敬人; 水垣共雄; 實川浩一郎, 技術情報協会, 触媒の設計・反応制御事例集, 2013, pp 33-44

Kiyotomi Kaneda; Takato Mitsudome, Wiley, e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 2013,

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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