

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246129

研究課題名(和文)規則性固体の特性を利用した金属ナノ粒子合成法の開発と環境調和型反応への展開

研究課題名(英文)Development of Metal Nanoparticle for the Catalysis of Environmentally Benign Reactions Using the Regularly Arranged Solid Compounds

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：規則性構造をもつ有機・無機固体を、その秩序性や配位能力から巨大な配位子＝マクロリガンド＝と見なした。この配位子と結合した金属種を活性中心にして、分子論に基づく固体触媒の設計をおこなった。従来型の担持触媒とは異なる概念で生成したこの金属種は、固体表面での強い相互作用によって安定化し、さらに固体との相互作用に基づく新たな協奏的な触媒機能も発現した。これらの設計した新規触媒をファインケミストリーへ適用することを目指して液相系での反応を検討した。酸化・還元・異性化反応に温和な条件で従来の触媒を凌駕する高活性高選択性を示す、環境調和型の触媒反応を開発できた。

研究成果の概要(英文)：The organic and inorganic solid compounds with the regularly arranged structure was considered as a huge ligand from their orderliness and coordination ability. We named them "macroligand". Based on the molecular theory, we designed various solid catalysts, in which the metal species bound to these ligands. The metal species generated by the different concepts to conventional supported catalysts, stabilized by strong interaction with the solid surface, also expressed further new concerted catalytic functions based on interactions with the solid. The reactions in the liquid phase system were carried out with the aim of applying these new designed catalysts to the fine chemistry. They showed high activity and selectivity to surpass the conventional catalyst under mild conditions on the oxidation, reduction, and isomerization reactions, which were able to develop various environment benign catalytic reactions.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒反応 環境調和型反応 ファインケミストリー ナノ粒子 マクロリガンド 協奏機能 液相反応

## 1. 研究開始当初の背景

固体触媒と錯体触媒の特徴は相補的である。固体触媒は耐久性があって生成物の分離精製が容易である長所を有するのに対して、活性を発現するのに高温が必要で精密設計が困難である短所がある。一方、錯体触媒は設計が可能で高活性・高選択性を発現する点の特徴であるが、寿命が短く生成物との分離が困難である。我々の研究グループは、21世紀のものづくりのコンセプトである Green Sustainable Chemistry に合致した環境調和型の反応の開発を目指しており、その鍵である液相で活性を示す触媒反応について研究してきた。すなわち、耐久性があって生成物の分離精製が容易である長所を有する固体触媒を低温でも活性を発現するように改良し、これを基本に選択性を発現する活性中心近傍の相互作用を設計することで、当初の目的とした「規則性固体の特性を利用した金属ナノ粒子合成法の開発と環境調和型反応への展開」が実現できる。

## 2. 研究の目的

上記の Green Sustainable Chemistry を実現することは、“Simple and Clean” をキーワードとして新規な触媒とその反応を開発することになる。本研究では規則性構造を持つ有機化合物・無機化合物の固体を構成する酸素や窒素原子が、各種の金属種に配位可能である特性を活かして、単核金属と固体との複合体を形成させることを触媒設計の基本方針とした。(i)規則性固体に存在する空間の特性、(ii)空間内部で形成される複核金属種、(iii)クラスターやナノ粒子の金属種の安定化、(iv)金属種と配位原子との電子的相互作用など、各種の複合化によって新規な触媒機能発現が期待できる。本研究ではそのような各種の複合化プロセスを分子レベルで設計して、触媒活性を電子的・空間的に制御し、高活性高選択性を発現する触媒を開発することを目的とした。

そこで本研究では、ナノメートルサイズからサブナノメートルサイズの金属粒子（サブナノサイズの金属ナノ粒子は金属クラスターと呼ぶ場合もある）を活性中心として、これに有機もしくは無機の結晶性化合物を結合させた複合系触媒を設計した。固体結晶性化合物を用いた設計を行なうのは、(i)活性中心となる単核の金属を規則的に配列させる、(ii)中心金属の電子的性質を制御する、(iii)活性中心周りの空間を制御する、(iv)複核金属構造を取り易くする、(v)ナノ粒子化した場合は凝集を不斉で安定化する、(vi)ナノ粒子との界面で複合化した特性を発現するなど、金属活性中心近傍での複合的な相互作用により高活性高選択性を示す新規な触媒作用を発現すると期待したためである。その結果として、温和な条件での環境調和型の官能基変換反応を開発できると考え、研究を展開した。

## 3. 研究の方法

結晶性無機固体や一部の規則性ポリマーは、その構造に由来する秩序性や酸素や窒素などの配位可能原子が規則的に配列していることから、巨大な配位子＝マクロリガンド＝と見なせる。本研究では、これら配位原子の電子的特性や配列に由来する空間、あるいは結晶性固体と中心金属との電子的影響など、中心金属近傍に存在する各種の相互作用によって、触媒の活性・選択性を制御することを目指した。

### 1) 触媒反応場の構築

有機配位子として樹状高分子であるポリアミン dendrimer を用いると、規則的に配列した窒素原子を配位子として単核金属錯体の集合体が dendrimer 内部に形成される。この dendrimer 配位子錯体を直接に触媒として用いた場合には、金属種が接近して存在できるので複核状態をとることができ、同時に金属に配位していないヘテロ原子が塩基点として作用できる。Dendrimer は 3次元構造を有するので、形成された内部空間を反応の選択性を制御する場としても利用できる。すなわち、有機規則性化合物としてのポリアミン dendrimer は、活性中心となる金属の配位を制御する場としてだけではなく、活性中心近傍の配位空間までを構築できる複合的な働きをして、触媒として作用する。

また、ハイドロタルサイトやモンモリロナイトなどを例とする、粘土鉱物などの規則性を有する固体結晶性化合物も、その表面のヘテロ原子の配列を利用して、その表面や層間に金属原子を規則的に配位させることができる。その結果、活性中心が孤立して存在するシングルサイトとして作用したり、あるいはナノ粒子化した場合にはその表面自由エネルギーを減少させて凝集を防いだり、金属と固体との複合的な作用が引き起こされる。このようにして有機・無機の規則性化合物（マクロリガンド）に配列した金属種は秩序構造をもつので、今まで困難であるとされてきた固体触媒を分子レベルで設計することが可能になった。

### 2) 複合系触媒の設計

上記のマクロリガンド錯体は、表面原子が金属に配位したことで中心金属が安定化され触媒活性を発現でき、また固体が電子的立体的な特性を有する場合、中心金属のレドックスを制御することができる。酸化セリウムのような還元によって金属酸化物固体を構成する酸素が脱離するような場合、構造欠陥が無機固体表面に生じるので、中心金属と固体との界面でのレドックスによる相互作用を利用した複合系触媒が開発できた。

また、有機無機のマクロリガンドによって安定化した金属種を還元すると、上記の複合的な相互作用が中心金属と配位子間に生じ、有機マクロリガンド内では内部空間によって、

無機マクロリガンドでは表面での高分散によってそれぞれ安定化され、10nm以下から1nm以下のサイズの金属ナノ粒子を安定に得ることができる。特にナノサイズの微粒子は活性な表面原子の存在割合が大きいので、マクロリガンドとの接触界面も相対的に大きくなり、それぞれの機能が融合して新たな機能を示す複合的な触媒作用を発現することが判明した。

さらに、固体表面上に生成した金属ナノ粒子と固体との接触界面による新規触媒機能の検討から、その接触界面をナノ粒子の全面に拡張すること、すなわちナノ粒子を結晶性無機固体で覆うことによって、上記の複合化機能をさらに徹底し、目的反応に対して高活性高選択性を示す新規コアシェル型触媒を開発した。

### 3) 環境調和型反応への展開

21世紀の「ものづくり」はグリーンケミストリーの考え方が必須である。資源・エネルギーを無駄にしないものづくりには触媒が鍵となるが、具体的には常温・常圧・水溶媒で、原子利用率100%の反応を目指すところである。本研究の成果として、そこまでを達成した究極の触媒を開発するにはいたらなかったが、従来の触媒の反応をはるかに凌駕する新規な触媒のいくつかは開発できた。反応の温度や圧力の低下による反応に必要なエネルギーの減少、収率や選択性の向上による分離行程の簡略化、バイオマスを含む再生可能な安価な材料の使用、安全な試薬の使用など、すべて従来の触媒を用いる反応よりも環境に調和した反応を展開して来た。

具体的には、安価な酸化剤である酸素を用いた水酸化を含む酸化反応や、水素を用いた多重結合や各種含酸素官能基の還元反応について検討し、各種の官能基変換反応を温和な条件で収率よく選択的に進行させる触媒を開発できた。さらに上記の設計指針にしたがって開発したいくつかの触媒を用いて、バイオマス化合物から有用化成品に変換する反応を試み、ポリヒドロキサン化合物の水素化分解反応を成功させて、バイオマスから化成品を誘導できる反応を成功させた。再生可能資源であるバイオマスの有効利用法を開発したことは、新しいコンセプトで設計した触媒の今後の展開に意義のあることと考えている。さらにバイオマス以外の資源循環型反応にも取り組み、エンジニアリングプラスチックの一種であるポリエーテルを低分子量化合物に変換する触媒反応系も開発した。

### 4. 研究成果

本研究を遂行した4年間で38報の論文を発表した。それらの研究成果は次の5つのテーマに大別できる。なお、これらの成果は便宜上5つに分類したが、それぞれ単独のテーマによる研究成果として分類できるものではなく、設計・構造・機能・反応など触媒に関するすべての分野が研究展開に必須で

あった。以下に公表した論文全てについて、その内容を簡潔にまとめ、本研究における研究成果として記述した。なお以下の項目番号は雑誌論文の番号と対応している。

#### (i) 反応場の設計を中心とした触媒の開発

3 : 固体酸触媒の特徴を生かしてカチオン種を発生させ、ポリマーを低分子化するのに成功して、資源循環型反応を開発した。

4 : ナノ粒子化した金は酸素分子によりその電子状態が変化することを見だし、水を求核剤として温和な条件での反応を開発した。

8 : 結晶性化合物中に固定化した銅錯体は2核構造をとり、その空間的な特性によってフェノールの位置選択的なC-Cカップリングを進行させた。

11 : デンドリマー中ではクラスターアニオン種を安定化でき、5核構造をとるロジウムカルボニルクラスターを触媒としたニトロ化合物の選択的な還元が可能になった。

13 : ルテニウムナノ粒子周辺に特殊な反応場を構築すると、スルホキシドの選択的な脱酸素反応が進行した。

18 : ナノ粒子周辺に特殊な反応場を構築すると、基質選択的な還元反応が進行し、その特性を活かしてケトンのみを還元するフローリアクターを開発した。

19 : ポリアミンデンドリマーを用いてサブナノサイズのパラジウムクラスターを核数を制御して合成し、クラスターのサイズによって触媒活性の極値を明らかにした。

21 : パラジウム/DMA系触媒を用いると、今まで困難であった内部オレフィンへの酸素導入反応が進行し、オレフィン類への位置選択的な酸素導入が可能になった。

22 : パラジウム複合系触媒を用いると、今まで困難であった内部オレフィンへの酸素導入反応が進行し、βケトエステルを簡便に合成することができた。

26 : ポリアミンデンドリマーをマクロリガンドとして生成させた銅錯体は2核構造をとり、選択的なC-Cカップリング反応を進行させた。

27 : ポリアミンデンドリマーを用いてサブナノサイズのパラジウムクラスターをその核数を制御して合成し、クラスターの核数による触媒活性の違いを明らかにした。

37 : ポリアミンデンドリマーとパラジウムから構成された多核錯体は、環状ラクトン生成反応を選択的に進行させた。

38 : ポリアミンデンドリマーは規則的に配列された窒素原子があり、その特性を活かした閉環反応を選択的に進行させた。

#### (ii) コアシェル型触媒の設計開発と反応への展開

2 : パラジウムをコアとし銀をシェルとした構造のナノ粒子は反応活性と選択性が2つの金属で相補的であるので、アルキン三重結合の選択的な水素化を可能にした。

6：コアシェル型構造を合成する新規な方法論を開発した。金属イオンの酸化還元特性を活かして金-セリア型触媒を開発し、アルキン三重結合を選択的な水素化した。

15：セリア担体上に固定化したコアシェル型構造を有する銀-セリアナノ粒子触媒は、不飽和アルデヒドへの水素の1,2-付加で選択的に還元された化合物が得られた。

16：セリア担体上に固定化したコアシェル型構造を有する銀-セリアナノ粒子触媒は、水素分子のヘテロ開裂を促進し、カルボニル基の選択的な還元を促進した。

24：パラジウムナノ粒子をコアとして有機シランでその表面を被覆したコアシェル型触媒を合成した。金属同士のレドックス特性を活かした触媒調製法とは別の、新しい概念に基づくコアシェル型触媒を開発した。

33：銀とセリウムの金属間レドックスを利用して、銀をコアとしセリアをシェルとするコアシェル型ナノ粒子は、含酸素化合物を水素化分解して脱酸素化するのに高い触媒活性を示した。

#### (iii) 中心金属と担体との複合系により協奏的な機能を発揮する触媒系の開発

7：ハイドロタルサイト上に固定化させた金ナノ粒子は、アミン類のSi-N結合を選択的に生成する反応の触媒となった。

14：ルテニウムをナノ粒子化すると触媒活性が向上し、従来よりも温和な条件で脱酸素反応が進行した。

23：金ナノ粒子は嫌気性条件よりも酸素雰囲気の方が高活性を示し、酸素による金ナノ粒子の電子的な触媒活性の制御が見られた

30：結晶性の塩基性担体上の金ナノ粒子の界面では水素がヘテロ開裂して、ヒドリド種として吸着し、極性官能基の水素化分解を促進した。

31：レドックス活性をもつ遷移金属酸化物担体上に白金ナノ粒子では吸着水素種がスピルオーバーしてプロトン種を生じ、グリセロールの2級水酸基を選択的に分解してプロパンジオールを生成した。

32：結晶性の塩基性担体上に生成した金ナノ粒子ではCOとアミンの活性化が同時に起こり、ダブルカルボニル化が進行した。

#### (iv) 結晶性固体をマクロリガンドとした触媒種の調整

10：結晶性粘土鉱物であるハイドロタルサイト上に固定化した複核ランタン種はエステル交換反応を進行させる触媒となった。

17：我々の研究グループが遂行してきた、マクロリガンドに固定化した貴金属ナノ粒子の触媒作用についてまとめた総説である。

25：結晶性固体酸化物上に固定化したバナジウムは特殊な電子状態をとり、アリールアルコール類の異性を促進した。

34：モンモリロナイトの層間酸化チタンを含む構造の触媒は適度な固体酸として働き、温和な条件でバックマン転位を進行させた。

35：モンモリロナイトの層間に酸化チタンを含む構造の触媒は適度な固体酸として働き、温和な条件でアルコールからのエーテル生成を進行させた。

36：層状粘土化合物であるモンモリロナイトの層間に酸化チタンを含む構造の触媒は、温和な条件でグリセロールの保護アセタール化を進行させた。

#### (v) 再生可能資源としてのバイオマスを有効利用する触媒反応の開発

1：メチルテトラヒドロフランを、水中での合成を可能にする白金-モリブデン複合系触媒を開発した。

5：ポリエステル原料として利用されるペンタンジオールの合成を、水溶媒中で可能にする白金-モリブデン複合系触媒を開発した。

9：ハイドロタルサイト上に白金ナノ粒子を固定化した触媒は、水素化条件でフルフルールを開環してペンタンジオールを生成した。

12：過剰バイオマス化合物であるグリセロールをケトエステルに変換するワンポット反応触媒系を開発した。

20：銅を構成原子に含むハイドロタルサイトは、グリセロールの末端水酸基を水素化分解できる触媒となった。

28：白金-タングステン系触媒を用いると、グリセロールの2級水酸基を選択的に水素化分解して、1,3-プロパンジオールに変換できた。

#### (vi) その他

29：三脚型配位子で安定化した亜鉛錯体は、SOD活性を示した。典型金属である亜鉛にレドックス作用があることを見いだした初めての例である

以上のように、基本的にはレドックス活性のある遷移金属を中心として、その周辺に固体を配置した触媒を合成し、各種の環境調和型反応に適用できることを明らかにした。ここで用いた固体は、配位可能原子が規則的に配列した有機もしくは無機化合物であり、特に無機化合物の場合にはいわゆる担体として作用するだけでなく、ナノ粒子を包摂するコアシェル型構造を形成して界面での相互作用の発現を粒子全体に拡張し、高い基質選択性を発現させることが可能になった。また、本研究で明らかにしてきた酸化・還元・異性化などの各種の官能基変換反応は、従来型の触媒と比較して高い活性（低温や低圧で進行・高いTONやTOFなど）と高い選択性（特に本研究では基質選択性）を示し、Green Sustainable Chemistryのコンセプトに合致する環境調和型反応を実現した。本研究が目的とした、新規概念に基づく触媒設計指針の確立とその触媒を用いた環境調和型反応の実現については、十分な成果をあげている。

## 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38件)すべて査読有

- ① Tomoo Mizugaki, Keito Togo, Zen Maeno, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, One-Pot Transformation of Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran Catalyzed by Pt-Mo/H- $\beta$  in Water, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3), 682-685, DOI:10.1021/acsschemeng.6b00181
- ② Takato Mitsudome, Tepei Urayama, Kenji Yamazaki, Yosuke Maehara, Jun Yamasaki, Kazutoshi Gohara, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes. ACS Catalysis 2016, 6(2), 666-670, DOI: 10.1021/acscatal.5b02518
- ③ Zen Maeno, Shota Yamada, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Depolymerization of Polyethers to Chloroesters Using Heterogeneous Proton - exchanged Montmorillonite Catalyst. Chemistry Select, 2016, 1 (2), 201-204, DOI: 10.1002/slct.201600052
- ④ Tepei Urayama, Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, O<sub>2</sub>-enhanced Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in Selective Oxidation of Hydrosilanes to Silanols, Chem. Lett., 2015, 44(8), 1062-1064, DOI:doi.org/10.1246/cl.150379
- ⑤ Tomoo Mizugaki, Yuki Nagatsu, Keito Togo, Zen Maeno, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to 1,4-Pentanediol in Water Using a Hydroxyapatite-supported Pt-Mo Bimetallic Catalyst, Green Chem., 2015, 17(12), 5136 - 5139, DOI: 10.1039/c5gc01878a
- ⑥ Takato Mitsudome, Masaaki Yamamoto, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, One-step Synthesis of Core-Gold/Shell-Ceria Nanomaterial and Its Catalysis for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(42), 13452-13455, DOI:10.1021/jacs.5b07521
- ⑦ Takato Mitsudome, Tepei Urayama, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Amines or Amides Using Supported Gold Nanoparticles, Chem. Eur. J., 2015, 21(8), 3202-3205, DOI: 10.1002/chem.201405601
- ⑧ Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective C-C Coupling Reaction of Dimethylphenol to Tetramethyldiphenoquinone Using Molecular Oxygen Catalyzed by Cu Complexes immobilized in Nanospaces of Structurally-ordered Materials, Molecules, 2015, 20 (2), 3089-3106, DOI: 10.3390/molecules20023089
- ⑨ Tomoo Mizugaki, T. Yamakawa, Y. Nagatsu, Zen Maeno, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Direct Transformation of Furfural to 1,2-Pentanediol Using a Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticle Catalyst, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(10), 2243-2247, DOI:10.1021/sc500325g
- ⑩ Takeyoshi Yagyū, Yuki Mizuno, Koichiro Jitsukawa, Transesterification catalyzed by lanthanum complex grafted upon hydrotalcite as a macroligand, Inorg. Chim. Acta., 2014, 412, 114-120, DOI:10.1026/j.ica.2013.12.025
- ⑪ Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective

Synthesis of Rh<sub>5</sub> Carbonyl Clusters within a Polyamine Dendrimer for Chemoselective Reduction of Nitro Aromatics, Chem. Commun., 2014, 50(49), 6526-6529, DOI:10.1039/C4CC00976B

⑫ Tomoo Mizugaki, Racha Arundhathi, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient and Selective Transformations of Glycerol Using Reusable Heterogeneous Catalysts, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2 (14), 574-578, DOI:10.1021/sc500006b

⑬ Yusuke Takahashi, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Deoxygenation of Sulfoxide Using Hydroxyapatite-supported Ruthenium Nanoparticles, Chem. Lett., 2014, 43, 420-422, http://dx.doi.org/10.1246/cl.131077

⑭ Takato Mitsudome, Yusuke Takahashi, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Hydrogenation of Sulfoxides to Sulfides under Mild Conditions Using Ruthenium Nanoparticle Catalysts, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 8348-8351, DOI: 10.1002/anie.201403425

⑮ Takato Mitsudome, Motoshi Matoba, Masaaki Yamamoto, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Remarkable Effect of Bases on Core-Shell AgNP@CeO<sub>2</sub> Nanocomposite-Catalyzed Highly Chemoselective Reductions of Unsaturated Aldehydes, Chem. Lett., 2013, 42, 660-662, http://dx.doi.org/10.1246/cl.130132

⑯ Takato Mitsudome, Motoshi Matoba, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Core-Shell AgNP@CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Catalyst for Highly Chemoselective Reductions of Unsaturated Aldehydes, Chem. Eur. J., 2013, 19 (17), 5255-5258, DOI: 10.1002/chem.201204160

⑰ 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.

⑱ 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, DOI: 10.1039/C3GC41322E

⑲ Tomoo Mizugaki, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Size Selective Synthesis of Subnano Pd Clusters using Core[poly(propyleneimine)]-shell [poly(benzyl ether)] Hybrid Dendrimers, Chem. Lett., 2013, 42(3), 313-315, http://dx.doi.org/10.1246/cl.2013.313

⑳ 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

㉑ Takato Mitsudome, Syuhei Yoshida, Yamato Tsubomoto, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Simple and clean synthesis of ketones from internal olefins using PdCl<sub>2</sub>/N,N-dimethylacetamide catalyst system, Tetrahedron Lett., 2013, 54 (12), 1596-1598, http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.049

㉒ Takato Mitsudome, Syuhei Yoshida, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Atom-Efficient Oxidation of Electron-Deficient Internal Olefins to Ketones Using a Palladium Catalyst, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 5961-5964, DOI:10.1002/anie.201301611

㉓ Takato Mitsudome, Yuya Yamamoto, A. Noujima,

Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, K. Kaneda, Highly Efficient Etherification of Silanes Using Gold Nanoparticle Catalyst ~Remarkable Effect of O<sub>2</sub>~, Chem. Eur. J., 2013, 19(43), 14398-14402, DOI: 10.1002/chem.201302807

②④ Takato Mitsudome, Yusuke Takahashi, Satoshi Ichikawa, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Conceptual Design of Metal-ligand core-shell nanocomposite catalysts for the selective semihydrogenation of alkynes, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52(5), 1481-1485, DOI: 10.1002/anie.201207845

②⑤ 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, DOI: 10.1002/cctc.201300200

②⑥ Zen Maeno, Motohiro Okao, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Regioselective Oxidative Coupling of 2,6-Dimethylphenol to Tetramethyldiphenquinone Using Polyamine Dendrimer-encapsulated Cu Catalysts, RSC Advances, 2013, 3, 9662-9665, DOI: 10.1039/C3RA41817K

②⑦ Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Investigation of Size-dependent Properties of Sub-nanometer Palladium Clusters Encapsulated within a Polyamine Dendrimer, Chem. Commun., 2013, 49(2), 167-169, DOI: 10.1039/C2CC37038G

②⑧ 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, DOI: 10.1002/cssc.201300196

②⑨ Akira Wada, Koichiro Jitsukawa, Hideki Masuda, Superoxide Disproportionation Driven by Zinc Complexes with Various Steric and Electrostatic Properties, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 12293-12297, DOI: 10.1002/anie.201305459

③⑩ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Unique Catalysis of Gold Nanoparticles in the Chemoselective Hydrogenolysis with H<sub>2</sub>: Cooperative Effect between Small Gold Nanoparticles and a Basic Support, Chem. Commun., 2012, 48, 6723-6725, DOI: 10.1039/C2CC32850J

③⑪ Tomoo Mizugaki, Takayuki Yamakawa, Arundhathi Racha, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol Catalyzed by Pt Nanoparticles-AlO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>, Chem. Lett., 2012, 41(12), 1720-1722, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.1720>

③⑫ Takato Mitsudome, Akifumi Noujima, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Double-Carbonylation of Amines to Oxamides Using Gold Nanoparticle Catalysts, Chem. Commun., 2012, 48(96), 11733-11735, DOI: 10.1039/C2CC36636C

③⑬ Takato Mitsudome, Yusuke Mikami, Motoshi Matoba, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Design of a Silver-Cerium Dioxide Core-Shell Nanocomposite Catalyst for Chemoselective Reduction Reactions, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51(1), 136-139, DOI: 10.1002/anie.201107546

③⑭ Takato Mitsudome, Tsuyoshi Matsuno, Shoichiro Sueoka, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Titanium Cation-exchanged Montmorillonite as an Active Heterogeneous Catalyst for the Beckmann Rearrangement under Mild Reaction Conditions, Tetrahedron Lett., 2012, 53(39), 5211-5214,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.032>

③⑮ Takato Mitsudome, Tsuyoshi Matsuno, Shoichiro Sueoka, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Direct synthesis of unsymmetrical ethers from alcohols catalyzed by titanium cation-exchanged montmorillonite, Green Chem., 2012, 14(3), 610-613, DOI: 10.1039/C2GC16135D

③⑯ Takato Mitsudome, Tsuyoshi Matsuno, Shoichiro Sueoka, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly efficient condensation of glycerol to cyclic acetals catalyzed by titanium-exchanged montmorillonite, Heterocycles, 2012, 84(1), 371-376, DOI: 10.3987/COM-11-S(P)68

③⑰ Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Intermolecular cyclization of  $\alpha$ -acetylenic acids using dendrimer-encapsulated Pd<sup>2+</sup> catalysts, Heterocycles, 2012, 86(2), 947-954, DOI: 10.3987/COM-12-S(N)96

③⑱ Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Novel Catalysis in Internal Nanocavity of Polyamine Dendrimer for Intramolecular Michael reaction, Chem. Lett., 2012, 41(8), 801-803,

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.801>

[学会発表] (計 116 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

實川 浩一郎 (JITSUKAWA, Koichiro)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
研究者番号: 50235793

### (2) 研究分担者

満留 敬人 (MITSUDOME, Takato)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号: 00437360  
水垣 共雄 (MIZUGAKI, Tomoo)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号: 50314406  
前野 禅 (MAENO, Zen)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号: 30721154