

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390031

研究課題名(和文)ドーブ型炭素ナノ繊維を基盤とする金属ナノ粒子の電子構造制御と触媒反応開発

研究課題名(英文) Electronic Structural Control and Application of Metal Nanoparticles to the Catalytic Reactions Using Nitrogen-doped Carbon Nanofibers as a Support

研究代表者

本山 幸弘 (Motoyama, Yukihiro)

豊田工業大学・工学部・教授

研究者番号：20283492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素材料上に精密担持した金属ナノ粒子による触媒的分子変換反応の開発を目的としている。まず炭素ナノ繊維(CNF)中に窒素原子を導入した窒素含有CNF(N-CNF)について、窒素量の異なるものを合成した。その結果、担持金属は窒素量が多いほど粒子径制御できること、反応ではPd種は効果的にベンジル位の水素化分解反応を抑制することを見出し、芳香族ケトンの水素化還元やベンジル保護基を保持した水素化反応に優れた触媒となることを明らかにした。一方、ヒドロシランを用いたアミドの還元反応では、N-CNFや活性炭担持触媒が高活性であること、活性種は溶出した金属コロイドであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Facile synthesis of metal nanoparticles supported on nitrogen-doped, herringbone-type carbon nanofibers (N-CNFs), which were prepared by chemical vapor deposition using acetonitrile as carbon and nitrogen source, was accomplished by pyrolysis of metal alkene complexes such as Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(CHCl<sub>3</sub>) and Pt(dba)<sub>2</sub> [dba: dibenzylideneacetone]. Transmission electron microscopy images of these metal nanoparticle-immobilized N-CNF-Hs (M/N-CNF-Hs) showed that size-controlled metal nanoparticles existed on the N-CNF-H. Among these M/N-CNF-Hs, the Pd/N-CNF-H was probed to act as efficient poisoning catalysts for the selective hydrogenation of aromatic ketones to the corresponding alcohols, and selective hydrogenation of alkenes and nitroarenes having benzyloxy groups in the molecules without promoting the hydrogenolysis of the carbon-oxygen bond of benzyloxy groups.

While palladium particles on activated carbon showed high catalytic activity towards silane-reduction of tertiary carboxamides.

研究分野：有機合成化学

キーワード：炭素ナノ繊維 炭素材料 金属ナノ粒子 窒素ドーブ 水素化反応 水素化分解反応 ヒドロシラン還元

## 1. 研究開始当初の背景

金属粒子担持炭素材料は、有機合成用触媒、電極材料や水素センサ等のデバイスとして実用化の領域に達しているが、次世代の基盤技術とするためには金属粒子と炭素材料双方の精密な構造制御法を確立する必要がある。特に有機合成用触媒は、容易な回収・再使用や稀少資源の有効利用といった元素戦略の観点から、現代の環境調和型製造プロセスを開発する「鍵」となっている。しかし工業的に広範に用いられている活性炭担持触媒は、反応の選択性や活性の再現性の向上が解決すべき課題として挙げられる。

触媒担体として一般に用いられている活性炭の表面構造は不均質であり、金属種の高分散かつサイズ制御担持が難しいことが上記問題点の要因と考えられる。炭素は宇宙での存在比が4番目であり、3種の結合様式(sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>)を有することから、多様な物質形成が可能な魅力的な資源である。表面ナノ構造を有するナノ炭素は活性炭の欠点を克服すると期待されるが、カーボンナノチューブ(CNT)は表面に反応性の低いグラファイトの基底面が露出しており、金属種の安定な担持が困難なことが知られている。

上記問題を解決するために、申請者は表面に反応活性なエッジ部を多く有する3種の炭素ナノ繊維(CNF)を金属ナノ粒子の担体として用いる「ナノ on ナノ」アプローチを提唱し、これと有機金属錯体を穏和な条件下で分解する「有機金属手法」を組み合わせることで金属ナノ粒子のサイズ制御担持に成功した。これらCNF担持金属ナノ粒子(M/CNFs)は金属種とCNFの構造を適宜選択することで、水素化反応において既存の活性炭担持触媒より高い活性や耐久性を示す優れた触媒機能を有する。一方で、炭素は他元素との結合も強いことから、電子効果を期待してヘテロ元素をドーブした炭素材料が電極触媒などの分野で近年注目されている。申請者も骨格内に5%の窒素原子をドーブしたH型CNF(N-CNF-H)を担体に用いると、CNFと比較してPdやPtナノ粒子がよりサイズ制御されて担持できること、ドーブした窒素が触媒の被毒剤として効果的に機能し、ニトロ化合物(Pt/N-CNF-H)や内部アルキン(Pd/N-CNF-H)の部分還元反応に有効な「被毒触媒」が創製できることも見出している。そこで既存のCNF全てへの窒素元素の表面ドーブ法を確立すれば、多様な「表面修飾型ドーブCNF」担持触媒が創製できる。本研究は、上記背景をもとに創出されたものである。

## 2. 研究の目的

担持型金属粒子触媒の機能は、担体の表面や電子構造に大きく依存することが知られている。既に申請者は、炭素ナノ繊維(CNF)を担体とし、有機金属錯体の穏和な分解法を組み合わせると金属ナノ粒子が精密担持できること、これらが水素化反応の優れた触媒

となることを見出している。

本研究では、電子構造制御を基盤とした次世代ナノ炭素材料の合成法を確立し、分析化学と精密有機合成化学の両面からCNFの表面ナノ構造と触媒機能の相関を解明する基礎科学研究、および実践的なもの創りを達成しうる高機能を有した不均一系担持触媒を開発する応用研究を平行して推進すると共に、新たな担持型金属ナノ粒子触媒の設計指針を提供することを目標とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず「表面修飾型ドーブCNF」として既に確立している5%窒素ドーブN(5)-CNF-Hの合成法を基に、窒素ドーブ量の異なる新規なN-CNF-Hの合成法を確立する。次に、合成した新規CNF上に金属ナノ粒子を担持し、得られたCNF担持金属ナノ粒子について、担体構造やドーブ元素量と触媒活性、官能基選択性の相関を、活性炭担持触媒(M/C)と比較しつつ系統的に精査する。反応としては有機合成上重要な還元反応として水素化ならびにヒドロシリル化反応を検討し、実践的な触媒プロセスを実現する。その後、反応系への金属溶出量の解析や再利用性を含めた触媒機能の全容を明らかにし、目的とする反応にテーラーメイドな還元反応における触媒設計指針を確立する。

## 4. 研究成果

(1) N-CNF-Hの合成と金属ナノ粒子の担持

①10%窒素含有炭素ナノ繊維の合成：

5%窒素ドーブN(5)-CNF-Hの合成法を基に、N(10)-CNF-Hの合成を行った。反応条件としては、N(5)-CNF-Hと同様に炭素および窒素源としてアセトニトリルを用い、マグネシア担持鉄-ニッケル触媒(Fe/Ni = 2:8; FM28)存在下で530度における化学気相成長法(CVD法)により合成した。その際、N(5)-CNF-HではHe/H<sub>2</sub> = 4:1の混合ガス気流下で行っていたものを、Heのみで行うことで窒素含有量が10.5-11.3%のN(10)-CNF-Hが再現よく合成できた。なお、透過型電子顕微鏡(TEM)画像から、窒素含有量が増加するほど繊維径が細くなることが明らかとなった(Table 1)。また、得られたN-CNF-HのX線光電子分光法(XPS)による解析から、含有する窒素は主にピリジン型(398.7±0.2 eV)とピロール型(400.3±0.2 eV)であり、これらの比率はいずれの場合も約60:40であった。

Table 1.

	N (%)	diameter (nm)
CNF-H	-	ca. 80
N(5)-CNF-H	5.2-5.5	40-60
N(10)-CNF-H	10.5-11.3	25-40

②金属ナノ粒子の担持：次に、合成したN-CNF-HにPdならびにPtナノ粒子の担持を常法に従って行った。その結果、いずれの金属種においても再現よく理論量に近い金属

量で担持できていることが明らかとなった。また、透過型電子顕微鏡(TEM)画像から、担体であるCNFの窒素含有量の増加に伴い担持された金属ナノ粒子の平均粒径が小さくなることが明らかとなった(Table 2)。

Table 2.

	wt%	$d_{av}$ (nm)	wt%	$d_{av}$ (nm)
Pt/CNF-H	1.2	1.7	3.0	1.8
Pt/N(5)-CNF-H	1.0	1.3	3.0	1.5
Pt/N(10)-CNF-H	1.1	1.6	2.5	1.2
Pt/CNF-H	0.9	4.2	3.0	4.6
Pt/N(5)-CNF-H	0.9	3.7	2.9	3.6
Pt/N(10)-CNF-H	0.8	3.5	-	-

## (2) 触媒反応の検討

### ① 芳香族ケトンの水素化反応：

活性炭担持触媒(Pd/C)を用いた芳香族ケトンの水素化反応では、目的であるアルコール(A)と共に水素化分解したアルカン(B)が副生することが知られている。そこでまず、アセトフェンの水素化反応について検討した。反応は基質に対し触媒金属のモル比(S/C)を270と420に設定し、25度で常圧の水素下で行った(Table 3)。その結果、Pd/N-CNF-Hを用いると、窒素/金属比の増加に伴い反応速度が低下した。その際、目的とするアルコール体(A)の選択性が窒素/金属比の増加に伴い向上することがわかった。

Table 3.

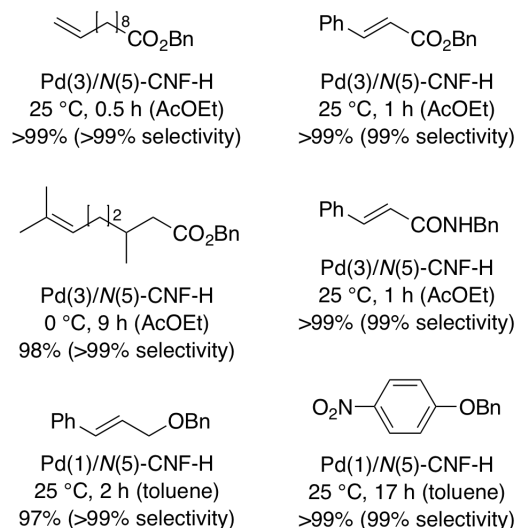
$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{H}_2 \text{ (balloon), Pd. cat.}}$ $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \quad \text{A} \quad + \quad \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{B}$		
Pd cat. (S/C)	solvent; time (h)	A/B
Pd(5)/C (270)	(AcOEt; 3 h)	87:12
Pd(5)/C (420)	(toluene; 6 h)	93:7
Pd(3)/CNF-H (270)	(AcOEt; 3 h)	85:15
Pd(3)/N(5)-CNF-H (270)	(AcOEt; 5 h)	98:2
Pd(1)/N(5)-CNF-H (270)	(AcOEt; 10 h)	41:-
Pd(1)/N(5)-CNF-H (270)	(MeOH; 2 h)	97:3
Pd(1)/N(10)-CNF-H (270)	(MeOH; 4 h)	97:3

Pd(3)/N(5)-CNF-Hを触媒とし、酢酸エチル中で行った種々の芳香族ケトンの水素化反応の結果を下に示す。この水素化反応における選択性の向上は、CNFに導入した窒素が触媒毒として有効に機能したことにより副反応が抑制されたためと考えられる。

$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Ph}$	25 °C, 11 h (S/C = 270) 97% (98 : 2)
$\beta\text{-Naph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	25 °C, 2 h (S/C = 50) >99% (98 : 2)
$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Pr}^i$	25 °C, 2 h (S/C = 100) >99% (98 : 2)
$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{Me}$	25 °C, 2 h (S/C = 100) >99% (99 : 1)

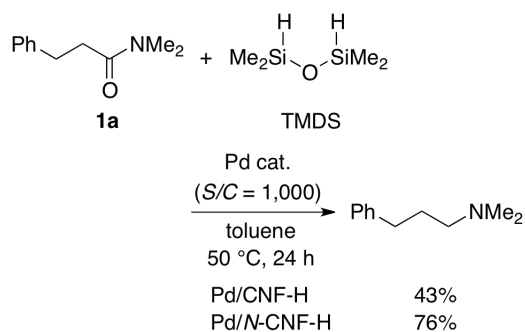
### ② 官能基選択的水素化反応：

先の芳香族ケトンの水素化反応において、ベンジル位のC-O結合の水素化分解反応が効果的に抑制できることが明らかとなったことから、ベンジル基を保護基とするエステルやエーテル、アミドの選択的変換反応に適用可能と考えられた。実際、下に示すようにベンジル基の水素化分解をほとんど併発することなく、アルケンやニトロ基の水素化反応が高収率で達成できた。



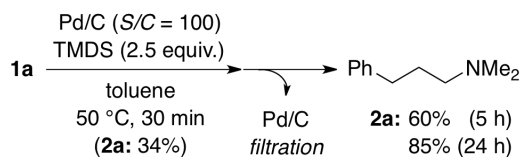
### ③ カンルボン酸アミドのシラン還元反応：

有機合成上重要なアミド化合物の脱酸素型還元反応では、従来の金属ヒドリド試薬による当量反応に代わり、取扱いが容易で低毒性なヒドロシランを還元剤とする触媒反応が数多く報告されている。そこで様々な金属担持CNFの触媒活性について検討した。その結果、被毒触媒であるN-CNF担持金属ナノ粒子の方が通常のCNF担持金属ナノ粒子よりも高活性であることがわかった。



さらに検討を進めた結果、市販の活性炭担持触媒(Pd/C)の方がさらに高活性であることを見出した。しかし粗生成物中にPdの混入が確認され、さらに触媒の再利用実験では次第に触媒活性が低下することがわかった。そこで本触媒反応の機構を明らかにすることにした。まず反応途中でPd/C触媒を分離すると、得られた反応溶液は黄茶色を示しており、Pdコロイドの生成が示唆された。さらにこの反応溶液の攪拌を継続すると、生成物の量が増加することがわかった。これらの結

果から、本触媒反応の活性種は担体から溶出した Pd 種であることが明らかとなった。



次に、反応溶液中に存在する Pd 種の溶出量について、原子発光装置を用いて定量した。その結果、用いた Pd/C に含まれる Pd 種の 7-11% が溶出していることがわかった (図 1)。

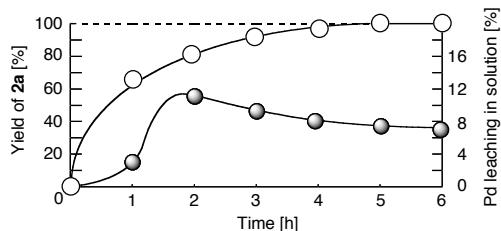
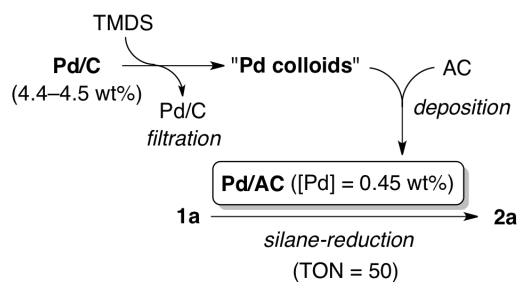


図1. 生成物量とPd溶出量の時間変化.

担持型触媒からのコロイド種の発生例としては、Pd/C を用いた Heck 反応が挙げられる。この触媒系では Pd/C とハロベンゼンから Pd コロイドが発生し、ハロベンゼンが消費されると Pd 種は担体に再担持される。本触媒系では TMDS がコロイド発生剤として機能していると考えられる。事実、反応終了時に約 0.3 当量の TMDS と 68  $\mu\text{g}$  の Pd 種が溶液中に存在することが確認された。つまり、TMDS の残存により粗生成物中に Pd が混入したものと考えられる。そこで反応終了時の黄茶色溶液に MeOH を添加すると、脱水素シリル化反応が進行して水素が発泡すると共に溶液は無色となった。なお、得られた反応溶液中に含まれる Pd 量は 4.4  $\mu\text{g}$  まで低減した。

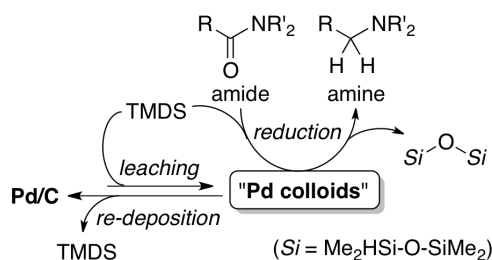
さらに Pd/C を用いた Heck 反応では、溶出した Pd コロイドが担体上に再担持されることが知られている。そこで本シラン還元系で同様な現象が起こっているか確認した。まず Pd コロイドを含む黄茶色の溶液に活性炭 (AC) を加えると、次第に溶液の色は透明になり、回収した活性炭上に Pd が担持されることがわかった。さらに回収した活性炭 (Pd/AC) はアミド化合物のシラン還元反応の触媒として機能することも明らかとなった。



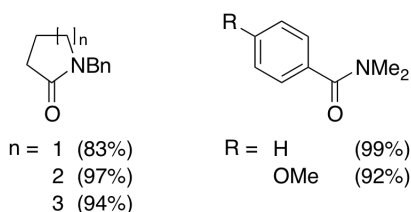
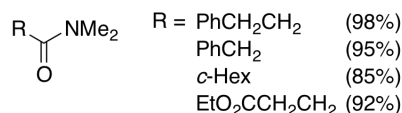
本触媒系では、シラン還元剤として二官能性の TMDS が必須である。脱酸素型還元反応後のシラン化合物を単離した結果、酸化型二量体  $[\text{HMe}_2\text{Si}-(\text{OSiMe}_2)_2-\text{OSiMe}_2\text{H}]$  が生成して

いることがわかった。しかも興味深いことに、この二量体は二官能性シランであるにもかかわらず還元活性を全く示さない。これらの結果から、近接する位置に Si-H 基が存在する隣接置換基効果によって反応性が向上しているものと考えられる。

以上の結果から、本触媒系の推定機構を以下に示す。まず Pd/C に対し TMDS が粒子化剤として作用して Pd コロイドが溶液中に発生し、これがアミド化合物の脱酸素型還元反応の触媒として機能する。この際、Pd 種は可逆的に担体上への再固定と溶液中への再発生を繰り返す。なお、還元剤である TMDS は反応後に酸化型二量体となるが、この二量体は還元活性を示さない。



なお、この Pd/C-TMDS 系は脂肪族アミドの方が芳香族アミドよりも容易に還元できること、カルボニルの  $\alpha$  位の置換基が小さいアミドが優先的に還元されること、エステル基の還元は全く進行しないため、エステルアミドから選択的にアミノエステルへと変換可能なこと、さらにグラムスケールの反応にも対応できること、などが挙げられる。ただし、2 級や 1 級のアミドの還元は進行しない。

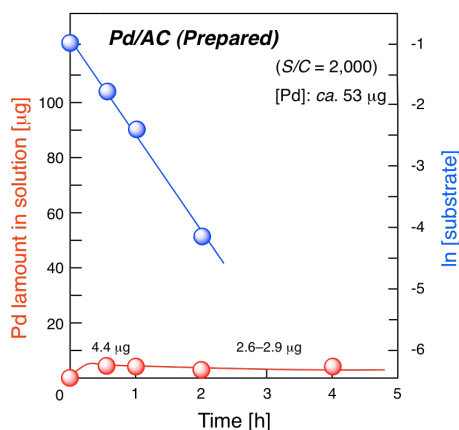
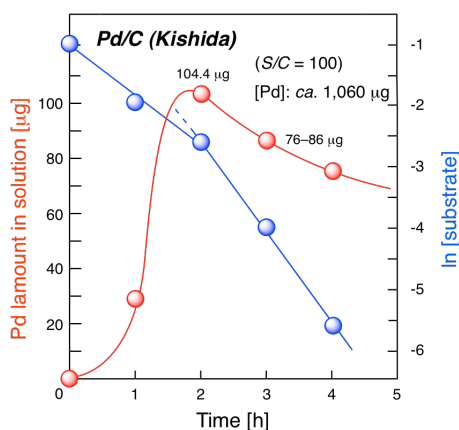
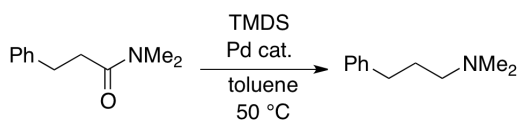


上記の反応機構解析から、触媒活性種はシランと Pd/C の反応で生成する Pd コロイドであり、しかも Pd コロイドは可逆的に担体上への再固定と溶液中への再発生を繰り返すことが明らかになった。そこで次に、金属コロイドが可逆的に発生-固定できる炭素担体の探索を行った。

Pd 種の担持は、市販の 3 種の活性炭 (和光純薬、大阪ガス化学 [白鷲 A]、関東化学) を担体として使い、従来と同様に Pd のオレフィン錯体  $[\text{Pd}_2(\text{dba}) \cdot (\text{CHCl}_3)]$  の熱分解手法により行った。得られた活性炭担持 Pd (Pd/AC) の金属量は、マイクロ波プラズマ原子発光装置 (MP-AES) を用いて測定した。その結果、多少

ばらつきがあるもの、ほぼ理論量の Pd 種が担持されていることがわかった。

次に、合成した Pd/AC の触媒機能について、アミド化合物のシラン還元反応を用いて比較した。その結果、活性炭の種類と触媒合成温度によって触媒活性が劇的に変化することがわかった。例えば関東化学製の担持した Pd/AC はいずれの温度で担持したものでも全く反応が進行しない。また、40 °C で白鷺 A に担持した Pd/AC の触媒効率 (TOF) は 370 mol (product)/mol (Pd) · h であり、市販の Pd/C と比較して約倍であった。3 種の中で最も高活性を示したのは和光純薬製の活性炭に担持した Pd/AC であった。特に 40 °C で担持したものの TOF は 1,620-2,110 に達し、市販の Pd/C よりも約 30 倍高い触媒活性を有することが明らかとなった。このように、合成した Pd/AC の触媒活性は、担体として用いた活性炭に大きく依存することが明らかとなった。市販の Pd/C と今回合成した Pd/AC を用いた反応において、各時間における溶液中に溶出した Pd 量と基質濃度の自然対数の値をプロットしたグラフを以下に示す。



また、触媒合成時の温度効果については、60 °C で担持した Pd/AC の触媒活性が大きく低下すること、特に和光純薬製の Pd/AC においては約 1/6 となることを見出した。この結

果から、合成時の温度が高くなることで不安定な金属粒子の凝集が進行したことが示唆される。つまり担持された Pd の粒子径が大きくなったためにヒドロシランとの反応が進行しにくくなり、その結果、触媒活性種である Pd コロイドが溶出しにくくなるためであると考えられる。

今後は、金属コロイドが可逆的に発生-固定できる炭素担体の探索を行うとともに、活性種の発生効率や触媒活性と担体構造の相関について、分析化学と反応化学の両面から明らかにしていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① S. Hosokawa, K. Teramoto, Y. Motoyama, Palladium on Carbon-Catalyzed Silane-Reduction of Tertiary Carboxamides: Soluble Palladium Colloids are an Active Catalyst Species (査読有), *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2594-2602.  
DOI: 10.1002/slct.201600552

[学会発表] (計 5 件)

- ① 寺本一季, 細川さとみ, 本山幸弘, パラジウム触媒によるアミド化合物のシラン還元: 反応機構の解析, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (豊橋) **2016**, 1P-06.
- ② 細川さとみ, 寺本一季, 本山幸弘, パラジウム触媒を用いたカルボニル化合物の簡便な還元法, 日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム (名古屋) **2016**, 2P-15.
- ③ S. Hosokawa, K. Teramoto, Y. Motoyama, Facile Silane-Reduction of Tertiary Carboxamides by Using Palladium on Carbon Catalyst, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13) (Kyoto) **2015**, PB(C)-32.
- ④ 寺本一季, 細川さとみ, 本山幸弘, 活性炭担持パラジウム触媒による新規なアミド化合物のシラン還元反応, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (津) **2015**, 2P69.
- ⑤ 森井昂至, 井本聡, 細川さとみ, 本山幸弘, 窒素含有炭素ナノ繊維担持 Pd ナノ粒子による芳香族ケトンの選択的水素化反応, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (津) **2015**, 2P70.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

本山 幸弘 (MOTOYAMA Yukihiro)

豊田工業大学・工学部・教授

研究者番号: 20283492