

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01790

研究課題名（和文）金属ナノ粒子-酸化ナノ結晶複合触媒の精密設計・開発と資源有効利用反応への展開

研究課題名（英文）Design of metal nanoparticles-crystalline metal oxides composite catalysts and their application to the efficient transformation of natural resources

研究代表者

水垣 共雄（Mizugaki, Tomoo）

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：50314406

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：金属ナノ粒子と金属酸化ナノ結晶など活性サイトの複合化により、これらの協同効果を利用した高活性な液相分子変換触媒の開発を目指した。その結果、金属ナノ粒子と酸化ナノ結晶との接合界面を最大限に利用するナノ複合化により、高活性が発現することを見出すとともに、各種分光法により活性サイトの構造と反応性の相関を明らかにした。資源有効利用反応への展開として、水素を用いないバイオマス由来の一級アルコールの炭素-炭素結合の切断反応や、糖類を含む各種不飽和結合の選択的水素化反応に温和な条件下で高活性を示す新規固体触媒を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス由来化合物の有効利用に向けて、各種官能基変換反応に適用可能な高機能固体触媒の開発により、従来の固体触媒が適用できなかった温和な条件下で高活性かつ高選択性を示す触媒反応を実現した。金属ナノ粒子と金属酸化ナノ粒子複合化による協奏触媒機能発現という学術的成果のみならず、水素を用いない選択的な炭素-炭素結合切断、エネルギーコストのかからない生成物と触媒の簡便な分離など、省資源・省エネルギーなモノづくりプロセスの構築を通して、21世紀に求められる環境調和型社会の実現に向けて、触媒化学からのアプローチを提示することができた。

研究成果の概要（英文）：We aimed at developing a high-performance heterogeneous catalysts that can be applied to the selective functional group transformations in the liquid phase. High catalytic performance was achieved applying a catalyst design concept using the cooperative action between metal nanoparticles and nanocrystalline metal oxides. Using the various physicochemical characterization, the relationship between the structure of the active sites and activity was estimated. The developed new catalysts were found to be active for the transformation of biomass-derived chemicals including the C-C bond cleavage of primary alcohols, selective hydrogenation of unsaturated compounds such as sugars under mild conditions.

研究分野：触媒化学

キーワード：ナノ複合化触媒 金属ナノ粒子 金属酸化ナノ結晶 資源有効利用反応 バイオマス バイオリファインナリ 炭素-炭素結合切断

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

一般に金属ナノ粒子の特性として、サイズや形状によってナノ粒子表面に存在する頂点や稜に位置する表面配位不飽和サイトの割合が変化する。また表面原子数の割合が増加するにつれて触媒活性が向上することが期待されている。しかし、その高い表面活性のために金属ナノ粒子は不安定で凝集しやすく、触媒活性を維持しながら安定に存在させることが課題である。これまで、金属ナノ粒子を安定化するために固体表面に分散担持することで反応中のナノ粒子の凝集、失活を抑制する試みがなされてきた。申請者らの研究グループにおいても金属ナノ粒子触媒の調製法とその反応性について、金属活性種と無機固体表面を配位子(マクロリガンド)と捉えた新規固体触媒の開発を機軸とする研究を行ってきた。規則性の結晶性担体の表面反応場で形成された金属ナノ粒子等を用いた触媒開発に関する研究や複合系触媒に関する研究で成果を上げている。これまでの研究成果から、金属ナノ粒子とマクロリガンドである酸化物担体との接合部位が触媒活性の発現に重要な活性サイトとして機能し、無機結晶性固体を用いることで高活性触媒の開発が可能であることが示唆されている。しかし、このような活性サイトを原子レベルで精密に構築する手法はなく、経験的に組み合わせることで触媒開発が行われているのが現状であり、より精密な複合化触媒の設計・開発への端緒が明らかになり始めた段階と言える。このような精密設計が困難な理由として、マクロリガンドであるバルクの金属酸化物の不均一が挙げられる。触媒反応に直接的に関与するのは表面であり、バルク組成と表面組成は異なる。例えばアルミナのように単純な組成で表される酸化物担体においても、その調製法や処理法によって結晶性、比表面積、細孔分布、バルク粒子のサイズ、表面水酸基などの表面官能基の数などが変化するため、分子性触媒に比べて設計・開発は困難であった。

2. 研究の目的

21世紀の環境調和型反応は省資源・省エネルギーがキーワードであり、化学プロセスでは反応系からの触媒の分離が困難でかつ金属による生成物の汚染がある均一系よりも、簡便に分離できる不均一系触媒が望まれている。一般に不均一系固体触媒は活性が低いため高温を必要とし、医薬農薬香料などの液相でのファインケミストリーの官能基変換反応に対して適用困難であった。本研究では、これまでに開発してきたマクロリガンド触媒の概念を発展させ、新たに酸化物ナノ結晶を用いて金属ナノ粒子との接合界面を精密設計することでさらに高機能な触媒の開発を目指した。この金属ナノ粒子-酸化物ナノ結晶複合体の精密設計法を開発し、さらに、省資源型で大気中の二酸化炭素濃度上昇の要因となりうる化石資源由来の原料を再生可能資源に代替する資源有効利用型反応への展開を本研究課題の目的とした。

3. 研究の方法

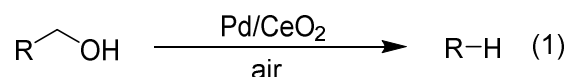
酸化物ナノ結晶表面への金属ナノ粒子を担持することで、金属ナノ粒子-金属酸化物複合ナノ粒子を調製した。調製した触媒は、透過型電子顕微鏡やX線吸収分光法、X線光電子分光などを用いて構造解析を行った。液相触媒反応への展開では、主にステンレス製の耐圧反応器を用い、各種一級アルコール類の炭素-炭素結合切断や糖類、ニトリルなどの不飽和結合の還元を行った。生成物の同定、定量はGC-FID、GC-MSやHPLC-RIDなどを用いた。ガス成分の分析には、GC-BIDを用いた。

4. 研究成果

H₂を用いない一級アルコールの脱ヒドロキシメチル化反応

アルコールは酸化や還元、付加、置換などの反応により、種々の官能基に変換し有用化合物の合成に用いることができる基幹化合物である。また、バイオマス由来化合物の多くは水酸基を有することから、再生可能な有用化成品原料として、その高選択的変換法が開発が望まれている。炭素-炭素結合の切断は有機分子の炭素骨格を変化させる重要な変換法であるにもかかわらず、位置選択的に切断する触媒系の報告例は少ない。これまでに酸化的開裂反応や水素化分解反応が報告されているが、有害かつ強力な酸化剤を必要とする点、さらに目的生成物の選択率が低い点が問題となっていた。そのため、より高効率で選択的に炭素-炭素結合を切断する環境調和型の触媒系の開発が求められている。我々の研究グループでは、これまでにルテニウム担持酸化セリウム (Ru/CeO₂) 触媒が、水溶液中、水素加圧条件下において一級水酸基の隣接位で位置選択的にC-C結合を切断する、還元的な脱ヒドロキシメチル化反応を見出している。本触媒系は、種々の一級アルコールに対して適用可能であるが、加圧水素を必要とすること、また芳香環を有する基質に対しては環の水素化が進行するという課題があった。

本研究では、パラジウムナノ粒子担持酸化セリウム (Pd/CeO₂) 触媒が一級アルコールの脱ヒドロキシメチル化反応を空気雰囲気下で高選択的に進行させることを見出した (Eq. 1)。



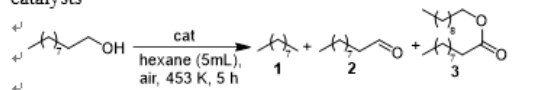
本触媒系では、Pdナノ粒子とCeO₂の協奏効果により、一級アルコールの水酸基からホル

ミル基への脱水素化、ホルミル基の脱カルボニル化、脱離したCOの酸化、が効率よく進行したと考えられる。また、加圧水素を必要としないため、芳香環を有する基質に対しても芳香環を保持したまま高選択的にC-C結合を切断することができる。これまで、アルデヒドの脱カルボニル化によるC-C結合の切断については、均一系錯体触媒や固体触媒の例が報告されていたものの、1級アルコールからのワンポットでの脱ヒドロキシメチル化反応は、錯体触媒での報告例があるものの、固体触媒での報告はほとんどなされておらず、本触媒系は新規性がある。

(1) 触媒効果の検討

種々のPd固定化触媒を用い、空気雰囲気下、ヘキサン溶媒中で1-decanolを5時間、加熱・攪拌したところ、選択的に脱ヒドロキシメチル化が進行し、*n*-nonane (**1**)が84%の高収率で得られ、副生成物としてエステル (**3**)が3%の収率で得られた (Table 1, entry 1)。反応をAr雰囲気下で行った場合には、反応速度は低下するものの**1**が収率72%で得られたが (entry 2)、O₂雰囲気では**3**が主生成物として得られた (entry 3)。また、担体効果について検討したところ、塩基性担体であるAl₂O₃やMgOを担体とした場合には、それぞれ75%、74%の良好な収率で**1**が得られたが (entries 4 and 5)、SiO₂やZrO₂、活性炭担体を用いた触媒では、目的生成物**1**はほとんど得られなかった (entries 6—8)。また、CeO₂のみでは反応は全く進行しなかった (entry 9)。さらに、金属効果を検討したところ、Ir、Pt、Ru、Rhはいずれも活性、選択性ともに低く、**1**はほとんど生成しなかった (entries 10—13)。これらの結果から、1-decanolの脱ヒドロキシメチル化には、PdとCeO₂の組合せが重要であることがわかった。

Table 1. Dehydroxymethylation of 1-decanol using various catalysts ^{a,d}



Entry ^c	Catalyst ^c	Conv. [%] ^{b,c}	Yield [%] ^{b,c}		
			1 ^c	2 ^c	3 ^c
1 ^c	Pd/CeO ₂ ^c	>99 ^c	84 ^c	0 ^c	3 ^c
2 ^c	Pd/CeO ₂ (Ar) ^c	91 ^c	72 ^c	tr ^c	4 ^c
3 ^d	Pd/CeO ₂ (O ₂) ^c	94 ^c	2 ^c	0 ^c	77 ^c
4 ^c	Pd/Al ₂ O ₃ ^c	90 ^c	75 ^c	0 ^c	tr ^c
5 ^c	Pd/MgO ^c	83 ^c	74 ^c	0 ^c	0 ^c
6 ^c	Pd/ZrO ₂ ^c	20 ^c	2 ^c	0 ^c	0 ^c
7 ^c	Pd/SiO ₂ ^c	17 ^c	0 ^c	0 ^c	0 ^c
8 ^c	Pd/C ^c	10 ^c	tr ^c	0 ^c	tr ^c
9 ^c	CeO ₂ ^c	0 ^c	- ^c	- ^c	- ^c
10 ^c	Ir/CeO ₂ ^c	50 ^c	2 ^c	0 ^c	28 ^c
11 ^c	Pt/CeO ₂ ^c	38 ^c	tr ^c	2 ^c	8 ^c
12 ^c	Ru/CeO ₂ ^c	33 ^c	2 ^c	7 ^c	12 ^c
13 ^c	Rh/CeO ₂ ^c	19 ^c	tr ^c	0 ^c	5 ^c

^a 1-Decanol (1 mmol), cat (M): 3 mol%. ^b Conversion and yield were determined by GC-MS. ^c The reaction under Ar atmosphere. ^d The reaction under O₂ atmosphere.

(2) 触媒のキャラクタリゼーション

Pd/CeO₂を用いた1-decanolの反応前後での触媒の構造変化を検討するために反応前後のキャラクタリゼーションを行った。Pd/CeO₂触媒のXRDパターンは、反応前後で担体のCeO₂と全く変わらず、Pd由来の回折ピークは見られないことから、Pd種は高分散に担持されていると考えられる (Fig. 1)。Pd K-edge XANES スペクトルを比較すると、Pd/CeO₂ fresh触媒中のPd種はPdOとほぼ同じ二価の状態が存在し、反応後のPd/CeO₂ used触媒では、Pd(0)に還元されていることがわかった (Fig. 2)。また、XANES スペクトルの線形結合解析からは、反応後のPd種は約92%が0価に還元されていると推定された。また、EXAFSのFT変換図では、約2.5 ÅにPd-Pdシェルのピークがあり、Pd種はPdナノ粒子 (Pd NPs)として存在すると思われる。一方、Ce L3-edge XANESでは、反応後の触媒においてCe種の13%が4価から3価へと還元されていることがわかった (Fig. 2c)。

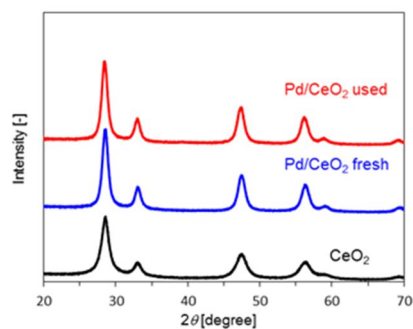


Fig. 1 XRD patterns of Pd/CeO₂ and CeO₂.

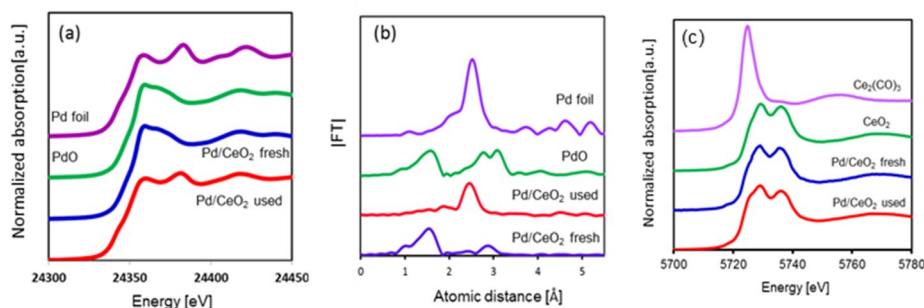


Fig. 2 (a) Pd K-edge XANES and (b) FT spectra of Pd/CeO₂ catalysts. (c) Ce L3-edge XANES of Pd/CeO₂ and Ce compounds.

(3) 反応経路の検討

Pd/CeO₂ を用いた 1-decanol の転化率の経時変化と各時間における Pd K-edge XANES 測定から見積もった Pd²⁺種と Pd⁰ 種の割合を Fig. 3 に示した。反応開始後、約 1 時間で Pd/CeO₂ 上の Pd²⁺種は約 92% が Pd⁰ 種へと還元されている。この時、1-decanol の転化率は 30% 程度であり、反応開始から約 5 時間で添加率はほぼ 100% に達した。上記の結果から、反応初期では基質のアルコールが還元剤となり Pd/CeO₂ fresh 触媒上の Pd²⁺種は還元され Pd ナノ粒子を形成すると考えられる (Scheme 1)。また、Ce L3-edge XANES で確認されたように、アルコール酸化で生成する水素は Ce の還元にも用いられ、CeO₂ 表面が 4 価から 3 価へと還元される。

Pd/CeO₂ 触媒を用いた空気雰囲気下での反応後、気相組成の分析を行ったところ、主生成物として CO₂ の他、CO、H₂、CH₄ の生成が確認された。このことから、切断されたヒドロキシメチル基は主に CO₂ に酸化されたものと考えられる。また、Table 1 で示したように、本反応は Ar 雰囲気下でも進行し良好な収率で脱ヒドロキシメチル化生成物を与える。Ar 雰囲気においてもアルコールが還元剤として Pd ナノ粒子の生成に寄与していると考えられる。上記の結果をもとに、Fig. 4 に推定反応経路を提案する。

基質のアルコールを還元剤として、Pd²⁺種が Pd⁰ 種へと還元され Pd ナノ粒子を形成する。

新たな基質は、塩基性の酸化セリウム (CeO_x) 担体との協奏効果により、アルコール種を生成する。

アルコール種は近接した Pd ナノ粒子による β-ヒドリド脱離を伴いアルデヒドへと変換され、Pd に残ったヒドリドは水素として脱離する。

吸着アルデヒド種が Pd ナノ粒子上で脱カルボニル化し、還元的脱離によって目的 C-C 切断生成物が得られる。吸着 CO 種は Pd 上で酸化され CO₂ として脱離し、触媒サイクルが形成される。気相成分で確認された H₂、CO、CH₄ はそれぞれ、アルコール酸化のステップで生成した水素が酸化されずに一部が脱離して生成し、CO の一部は残存水素により還元されて CH₄ を形成したと思われる。

(4) 基質適用性

本触媒系の基質適用性を Table 2 に示す。1-decanol 以外にも種々の一級アルコールからの脱ヒドロキシメチル化は選択的に進行し、高収率で相当する C-C 切断生成物を与えた。特に、本反応系では我々がこれまでに報告した Ru/CeO₂ 触媒系と異なり、加圧水素を必要としないことから、芳香族アルコール類の芳香環を保持したまま反応を行うことが可能であり、2-phenylethanol からは高選択的にトルエンが得られ、methylcyclohexane などの核水素化生成物は見られない (entry 3)。また、ナフタレン環についても同様に保持された。2-phenoxyethanol のようにエーテル結合を有する芳香族アルコールの反応においても、一級水酸基の酸化と脱カルボニル化が効率よく進行し、芳香環の水素化やエーテル結合の水素化分解を受けることなく目的の反応が進行する (entry 5)。

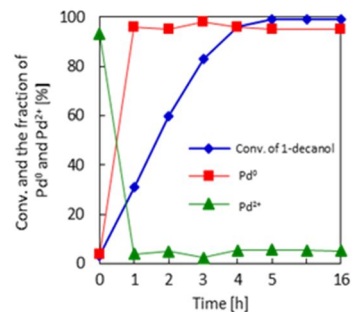
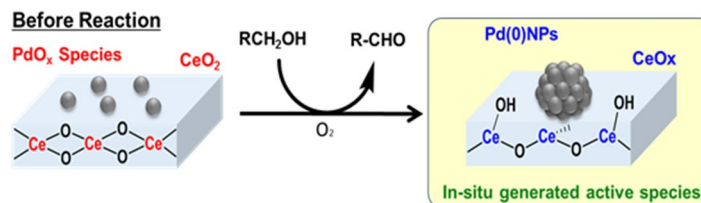


Fig. 3 Time courses of conversion of 1-decanol and the fractions of Pd²⁺ and Pd⁰.



Scheme 1 Formation of Pd nanoparticles by the alcohol oxidation

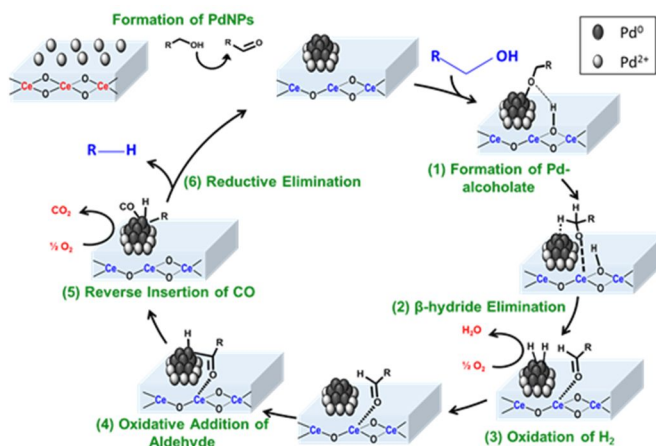


Fig. 4 Proposed reaction path.

Table 2 Dehydroxymethylation of various alcohol using Pd/CeO₂ catalyst^a

R-CH ₂ -OH		Pd/CeO ₂ (Pd: 3 mol%) hexane (3 mL), 453 K, Air		R-H	
Entry	Substrate	Product	Time [h]	Conv. [%]	Yield [%]
1			5	>99	84
2			5	>99	78
3			5	>99	88
4			12	>99	78
5			18	96	85
6			12	95	85

^a Determined by GC-MS using an internal standard technique.

Solketal は、バイオディーゼルの副生物であるグリセロールと安価なアセトンから、固体酸触媒を用いて高選択的に合成することができる有用化合物である。本反応を solketal に適用すると、高収率で脱ヒドロキシメチル化された 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane が収率 85% で得られた。この生成物は、加水分解することで有用なエチレングリコールとアセトンに変換することができる。すなわち、C-C 結合の選択的切断を開発することで、グリセロールをより高付加価値なエチレングリコールへと変換する反応プロセスを開発が可能となる。

以上、本研究では酸化セリウムナノ粒子表面に Pd ナノ粒子を調製することで、部分還元された酸化物表面の酸素欠陥と Pd ナノ粒子の協奏触媒機能により、一級アルコールの脱水素、脱カルボニルを経由する炭素 - 炭素結合切断を可能とした。本触媒系では、切断反応に水素化分解を用いないため空気中での反応が可能であり、アルカンとともに有用な一酸化炭素と水素を生成する極めてクリーンで無駄のない反応を実現した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamaguchi Sho, Kondo Hiroki, Uesugi Kohei, Sakoda Katsumasa, Jitsukawa Koichiro, Mitsudome Takato, Mizugaki Tomoo	4. 巻 13
2. 論文標題 H ₂ Free Selective Dehydroxymethylation of Primary Alcohols over Palladium Nanoparticle Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 1135-1139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202001866	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Mitsudome, S. Fujita, M. Sheng, J. Yamasaki, K. Kobayashi, T. Yoshida, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda	4. 巻 21
2. 論文標題 Air-stable and reusable cobalt ion-doped titanium oxide catalyst for alkene hydrosilylation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 4566-4570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9gc01981b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 水垣共雄	4. 巻 61
2. 論文標題 バイオマス由来含酸素化合物の炭素-炭素結合切断による脱酸素官能基化反応触媒の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 196-202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zen Maeno, Masanobu Yamamoto, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki and Koichiro Jitsukawa	4. 巻 8
2. 論文標題 Oxidative cross-coupling reaction of catechols with active methylene compounds in an aqueous medium using an AlPO ₄ -supported Ru catalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5401-5405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cy01425f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 水垣共雄	4. 巻 41
2. 論文標題 バイオマス由来基幹化合物からの精密化学品合成に向けた高機能固体触媒の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ペテロテック	6. 最初と最後の頁 24-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計44件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Mizugaki Tomoo
2. 発表標題 Selective Conversion of Biomass-derived Chemicals by Nano-structured Heterogeneous Catalysts
3. 学会等名 2021 ASEAN Joint Workshops (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Mizugaki
2. 発表標題 Selective Catalytic Transformation of Biomass-derived Carboxylic Acids Using Heterogeneous Catalysts
3. 学会等名 the Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomoo MIZUGAKI, Kohei UESUGI, Kodai NITTA, Zen MAENO, Takato MITSUDOME, Koichiro JITSUKAWA, Kiyotomi KANEDA
2. 発表標題 Development of Ru/CeO ₂ catalyst for selective C-C bond scission of biomass-derived oxygenates [invited]
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroki Kondo, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa
2. 発表標題 Selective carbon-carbon bond cleavage of primary alcohols using Pd/CeO ₂ Catalyst
3. 学会等名 OKCAT2018(Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoo Mizugaki, Kodai Nitta, Takato Mitsudome and Koichiro Jitsukawa
2. 発表標題 Selective C-C Bond Scission of Primary Alcohols Using Cerium Oxide-Supported Palladium Catalyst
3. 学会等名 2018 AIChE Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoo Mizugaki
2. 発表標題 Selective hydrogenation of biogenic carboxylic acids catalyzed by Pt-Mo catalysts
3. 学会等名 C&FC2018 ファインケミカルズ合成触媒国際会議2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoo Mizugaki
2. 発表標題 Reductive C-C bond cleavage for valorization of biomass-derived oxygenates using heterogeneous catalysts
3. 学会等名 C&FC2018 ファインケミカルズ合成触媒国際会議2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	満留 敬人 (Mitsudome Takato) (00437360)	大阪大学・基礎工学研究科・准教授 (14401)	
連携研究者	實川 浩一郎 (Jitsukawa Koichiro) (50235793)	大阪大学・基礎工学研究科・名誉教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------