

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月11日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360339

研究課題名（和文）アルコールを基盤とする環境調和型化学変換プロセスに向けた機能集積型触媒の開発

研究課題名（英文）Development of high performance integrated catalysts aiming at environmentally benign chemical processes based on alcohols

研究代表者

水垣 共雄（MIZUGAKI TOMOO）

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：50314406

研究成果の概要（和文）：ファインケミカルズ合成に向けたアルコールを基盤とする環境調和型の有機変換反応プロセスを実現するために、機能集積型の高機能触媒の開発を行った。ハイドロタルサイトやモンモリロナイトなどの結晶性無機化合物担体に金属ナノ粒子を担持した固定化金属ナノ粒子触媒が、アルコール水酸基の脱水素型酸化反応や選択的保護反応、水素化分解反応などに優れた活性を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：In order to develop the environmentally benign chemical processes for finechemicals, high performance integrated catalysts were designed using metal nanoparticles and inorganic crystallites. Various organic transformations such as dehydrogenative oxidation, selective protection, and hydrogenolysis reactions could be achieved using the heterogeneous catalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス、アルコール、固体酸、固体塩基、固定化金属触媒

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能な循環型社会の構築を目指した新しい化学技術体系の創出は、21世紀における化学者の使命であり、(1) 原子効率の高い触媒反応、(2) 有害試薬を用いず、廃棄物を排出しないクリーンな化学プロセス、および(3) 資源の有効利用等、環境やエネルギー問題を強く意識した革新的な物質変換法の開発が急務である。すなわち、付加価値の高い化合物を、原料物質を無駄にせず、いかに環境に負荷を与えずにつくるかという先進的

な触媒反応プロセスへのブレークスルーが必要である。

アルコールは各種有機変換反応の基幹化合物であり、一般に量論試薬を用いた官能基変換により、ハロゲン化物等に変換する、あるいは酸化的脱水素によりカルボニル化合物に変換するなどして、多くのファインケミカルズ製品の合成中間体として用いられる。これらの量論反応では、多量の無機塩を排出することや、有害で危険な試薬が必要となるなど、触媒を用いた環境調和型の合成法の開

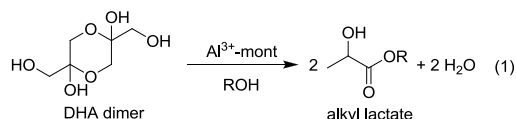
発が切望されている。また、生成物と触媒との分離、触媒の再使用の観点からは、高活性な固体触媒の開発が鍵となる。

例えば、工業的にも重要なフリーデルクラフツアルキル化などハロゲン化アルキルを用いた反応では、一般にハロゲン化アルキルよりも優れた脱離基として機能するが、アルコールで直接用いることで廃棄物は水のみとなり、有害な含ハロゲン化合物の排出を抑制することができる。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者らがこれまでに開発してきた固体金属触媒開発の知見をもとに、アルコールを基盤とする環境調和型のファインケミカルズ合成プロセスを開発する。特に、固体触媒の特性である固体表面への複数の活性点機能の集積化を行い、持続可能な化学変換プロセスを可能とする新しい“モノづくり”に挑戦し、ワンポット反応に代表される最適な合成ストラテジーを構築することを目的としている。

本申請課題では種々のアルコール類からの官能基変換を開発した。特に、グリセロール誘導体であるジヒドロキシアセトンから生分解性ポリマー原料となる乳酸エステル合成用の固体触媒を開発した。特に、層間の $\text{Na}^+$ を $\text{Al}^{3+}$ に置換したアルミニウム置換モンモリロナイト触媒( $\text{Al}^{3+}$ -mont)がトリオースである dihydroxyacetone (DHA)二量体からアルキル乳酸エステルへの変換反応に高活性、高選択性を示すことを見出した(式 1)。



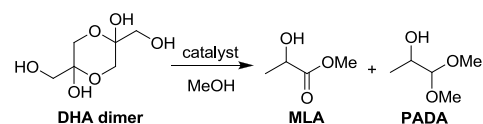
## 3. 研究の方法

金属イオン交換モンモリロナイト( $\text{M}^{n+}$ -mont)は、 $\text{Na}^+$ -mont (kunipia F, クニミネ工業株式会社)を金属塩水溶液中で攪拌し、ろ過、乾燥することで調製した。触媒のキャラクタリゼーションは XRD、元素分析、 $\text{NH}_3$ -TPD、IR などを用いて行った。触媒反応は、耐圧ガラス管あるいはパイレックスガラス製シュレンク管を用い、所定量の触媒、基質、溶媒を加えた後、所定温度のオイルバス中で加熱攪拌することにより行った。生成物の分析、定量には GC、GC-MS、NMR を用いた。

## 4. 研究成果

DHA 二量体とメタノールからの乳酸メチル(MLA)合成をモデル反応とし、種々の固体触媒の効果を検討した(表 1)。

表 1. DHA からの MLA 合成における触媒効果<sup>a</sup>



Entry	Catalyst	Temp (°C)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	$\text{Al}^{3+}$ -mont	120	64 (8)
2	$\text{Sn}^{4+}$ -mont	120	55 (18)
3	$\text{H}^+$ -mont	120	52 (25)
4	$\text{Al}^{3+}$ -mont	150	76 (15)
5 <sup>c</sup>	$\text{Al}^{3+}$ -mont	150	97 (0)
6 <sup>d</sup>	$\text{Al}^{3+}$ -mont	150	94 (0)
7	$\text{Na}^+$ -mont	150	0 (0)
8	no catalyst	150	0 (0)
9	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>e</sup>	150	44 (3)
10	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>f</sup>	150	36 (2)
11	$\text{Al}_2\text{O}_3$	150	8 (0)
12	Al-HAP	150	6 (7)

<sup>a</sup> Reaction conditions: Catalyst 0.05 g, DHA dimer (0.625 mmol), MeOH (5 mL), 1 h. <sup>b</sup> GC yield using internal standard. Yields in parentheses correspond to pyruvic aldehyde dimethyl acetal (PADA). <sup>c</sup> 17 h. <sup>d</sup> Result of the 5th reuse experiment. <sup>e</sup> JRC-SAL-2. <sup>f</sup> JRC SAH-1.

種々のカチオン種を検討したところ、 $\text{Al}^{3+}$ -mont、 $\text{Sn}^{4+}$ -mont、 $\text{H}^+$ -mont が高活性を示し、中でも  $\text{Al}^{3+}$ -mont が最も高選択的に MLA を与えた(entries 1-3)。反応を 150 °C、17 時間行うことで副生成物である pyruvic aldehyde dimethyl acetal (PADA) は減少し、MLA の収率は 97%にまで増加した (entry 5)。また、シリカアルミナや Al-HAP など他の固体 Al 触媒と比較しても、 $\text{Al}^{3+}$ -mont が最も高活性であった(entries 4 vs 9-12)。本触媒は、ろ過により容易に回収でき、活性の低下なく 5 回の再使用が可能であった(entry 6)。さらに、 $\text{Al}^{3+}$ -mont は、20 mmol スケールの反応にも適用でき、92%の収率で MLA が得られた。メタノール以外に、エタノール、*n*-ブタノールを用いた場合にも、相当するアルキル乳酸エステルが高収率で得られた。

このほか、主な発表論文等に含まれる種々のアルコール水酸基の高選択的変換反応(酸化的脱水素化、水素化分解に優れた触媒の開発)に成功した。

## 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 33 件)

① Akifumi Noujima, Takato Mitsudome,

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

② 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., 査読有, (2013)

③ 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., 査読有, 54 巻, (2013), 1596-1598, <http://dx.org/10.1016/j.tetlet.2013.01.049>

④ 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., 査読有, (2013)

⑤ Takato Mitsudome, Yusuke Takahashi, Satoshi Ichikawa, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Metal-Ligand Core-Shell Nanocomposite Catalysts for the Selective Semihydrogenation of Alkynes., Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 52 巻, (2013), 1481-1485, DOI: 10.1002/anie.201207845

⑥ 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., 査読有, (2013), DOI: 10.1002/chem.201204160

⑦ 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., 査読有, 査読有, 48 巻, (2012), 6723-6725, DOI: 10.1039/C2CC32850J

⑧ Tomoo Mizugaki, Takayuki Yamakawa, Arundhathi Racha, Takato Mitsudome,

Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol Catalyzed by Pt Nanoparticles-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>, Chem. Lett., 査読有, 41 巻, (2012), 1720-1722, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.1720>

⑨ Takato Mitsudome, Akifumi Noujima, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Double-Carbonylation of Amines to Oxamides Using Gold Nanoparticle Catalysts., Chem. Commun., 査読有, (2012), 48 巻, 11733-11735, DOI: 10.1039/C2CC36636C

⑩ 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., 査読有, 51 巻, (2012), 136-139, DOI: 10.1002/anie.201106244

⑪ 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., 査読有, 53 巻, (2012), 5211-5214, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.032>

⑫ 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., 査読有, 14 巻, (2012), 610-613, DOI: 10.1039/C2GC16135D

⑬ 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, 査読有, 84 巻, (2012), 371-376, DOI: 10.3987/COM-11-S(P)68

⑭ 金田 清臣, 水垣 共雄, グリーン・サステイナブルケミストリーを指向した固体金属触媒の開発, 化学と工業, 査読無, 65 巻, (2012), 613-615

⑮ Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Gold nanoparticle-catalyzed environmentally benign deoxygenation of epoxides to

alkenes., *Molecules*, 査読有, 16 卷, (2011), 8209-8227, DOI:10.3390/molecules16108209  
⑩Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Deoxygenation of Epoxides to Alkenes with Molecular Hydrogen Using Hydrotalcite-supported Gold Catalyst: A Concerted Effect between Basic Sites and Gold Nanoparticles., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 50 卷, (2011), 2989-2989, DOI: 10.1002/anie.201007679

⑪Ken Motokura, Norifumi Hashimoto, Takayoshi Hara, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Rhodium-Grafted Hydrotalcite Catalyst for Heterogeneous 1,4-Addition Reaction of Organoboron Reagents to Electron Deficient Olefins, *Green Chem.*, 査読有, 13 卷, (2011), 2416-2422, DOI:10.1039/C1GC15146K

⑫Yusuke Mikami, Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Gold Nanoparticle-Catalyzed Deoxygenation of Amides, Sulfoxides and Pyridine N-Oxides., *Chem. Eur. J.*, 査読有, 17 卷, (2011), 1768-1772, DOI: 10.1002/chem.201003109

⑬Zen Maeno, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Subnanoscale Size Effect of Dendrimer-encapsulated Pd Clusters on Catalytic Hydrogenation of Olefin, *Chem. Lett.*, 査読有, 40 卷, (2011), 180-181, DOI:org/10.1246/cl.2011.180

⑭金田 清臣, ハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒による環境調和型有機合成反応, *WAKO Organic Square*, 査読有, 32 卷, (2010), 2-4

\*金田 清臣, ヒドロキシアパタイト固定化銀ナノ粒子触媒による水中でのニトリルの水和反応, *和光純薬事報*, 査読無, 78 卷, (2010), 6-8.

\*Kohji Nagashima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa and Kiyotomi Kaneda, Creation of High-Valent Manganese Species on Hydrotalcite and Its Application to Catalytic Aerobic Oxidation of Alcohols, *Green Chem.*, 査読有, 12 卷, (2010), 2142-2144, DOI: 10.1039/C0GC00506A

\* Takato Mitsudome, Akifumi Noujima, Yusuke Mikami, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa and Kiyotomi Kaneda, Supported Gold and Silver Nanoparticles for Green Catalytic Deoxygenation of Epoxides into Alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有,

49 卷, (2010), 5545-5548, DOI: 10.1002/ange.201001055

\*Yusuke Mikami, Akifumi Noujima, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa and Kiyotomi Kaneda, Selective Deoxygenation of Styrene Oxides under a CO Atmosphere Using Silver Nanoparticle Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 51 卷, (2010), 5466-5468, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.031>

\*Kiyotomi Kaneda, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki and Koichiro Jitsukawa, Development of Heterogeneous Olympic Medal Metal Nanoparticle Catalysts for Environmentally Benign Molecular Transformations Based on the Surface Properties of Hydrotalcite, *Molecules*, 査読有, 15 卷, (2010) 8988-9007

Kiyotomi Kaneda, Takayoshi Hara, Norifumi Hashimoto, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki and Koichiro Jitsukawa, Creation of a Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework as an Active Heterogeneous Base Catalyst for Michael Reactions in Water, *Catal. Today*, 査読有, 152 卷, 93-98 (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.018>

[学会発表] (計 87 件)

①水垣 共雄, 山川 隆行, R. Arundhathi, 満留 敬人, 實川 浩一郎, 金田 清臣, グリセロールの高選択的変換反応に向けた高機能性固体触媒の開発, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 03 月 22 日, 立命館大学 (滋賀県)

②水垣共雄, R. Arundhathi, 満留敬人, 實川浩一郎, 金田清臣, グリセロールの選択的水素化分解に向けた Cu ナノ粒子触媒の開発, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 09 月 25 日, 九州大学 (福岡県),

③水垣 共雄, R. Arundhathi, 満留 敬人, 實川 浩一郎, 金田 清臣, バイオマス由来化合物の選択的変換用固定化銅ナノ粒子触媒の開発, 第 9 回 SPring-8 産業利用報告会, 2012 年 09 月 06 日, 愛知芸術文化センター (愛知県)

④T. Mizugaki, T. Kibata, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Controlled Synthesis of Subnano Pd Cluster Catalysts by Fine Tuning of Dendrimers, *Nanotech2012, Symposium on Nanomaterials for Catalysis*, 2012 年 06 月 21 日, Santa Clara, California, U.S.A

⑤水垣共雄, 金属表面と触媒作用 - パラジウムなどの貴金属ナノ粒子触媒の設計 -, 近畿化学協会 触媒・表面部会, 2011 年 10 月 27

日, 大阪科学技術センター (大阪府)

⑥ 水垣 共雄, Racha Arundhathi, 満留 敬人, 實川 浩一郎, 金田 清臣, Cu-Al 系触媒を用いたグリセロールの選択的水素化分解反応による 1,2-プロパンジオール合成, 第 108 回触媒討論会, 2011 年 09 月 21 日, 北見工業大学 (北海道)

⑦ Tomoo Mizugaki, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective conversion of glycerol into valuable chemicals using heterogeneous Cu-Al catalysts, 9th Green Chemistry Conference, 2011 年 09 月 16 日, Madrid, Spain

⑧ Tomoo Mizugaki, Selective transformations of glycerol and glycerol-derived chemicals using heterogeneous Cu catalysts, 4th Asian Chemical Congress 2011, 2011 年 09 月 08 日, Bangkok, Thailand

⑨ Tomoo Mizugaki, Racha Arundhathi, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Development of supported copper-aluminum catalysts for efficient transformations of glycerol, 15th Annual Green Chemistry & Engineering Conference, 5<sup>th</sup> International Conference on Green & Sustainable Chemistry, 2011 年 06 月 23 日, Washington, DC, U. S. A

⑩ 水垣 共雄, 金属ナノ粒子触媒によるグリーンケミストリーへの貢献, 特定領域研究「協奏機能触媒」講演会「私たちに役立つ触媒って何?」, 2011 年 1 月 11 日, 東京工業大学蔵前会館 (東京都)

⑪ Tomoo Mizugaki, Development of Dendritic Nanocatalysts for Selective Organic Synthesis, The 8th International Symposium on Membrane Stress Biotechnology (MSB-8), 2010 年 9 月 22 日, Osaka University (Osaka)

⑫ 水垣 共雄, 金属イオン交換モンモリロナイトを触媒とするトリオースからの乳酸エステル合成, 第 106 回触媒討論会, 2010 年 9 月 17 日, 山梨大学 (山梨県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水垣 共雄 (MIZUGAKI TOMOO)  
大阪大学・基礎工学研究科・准教授  
研究者番号 : 50314406

### (2) 研究分担者

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  
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

金田 清臣 (KANEDA KIYOTOMI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・特任教授

研究者番号 : 90029554