

令和元年6月4日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06858

研究課題名(和文) 金ナノ粒子触媒の新機能開拓によるグリーンファインケミカル合成

研究課題名(英文) Green synthesis of fine chemicals by gold nanoparticle catalysts

研究代表者

石田 玉青 (Ishida, Tamao)

首都大学東京・都市環境科学研究科・特任教授

研究者番号：90444942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：アルケンの活性化が可能な固体ソフトルイス酸触媒の開発を目的に、ビニル基交換反応をモデルとして、種々の担持金触媒を検討した。担体スクリーニングの結果、CeO₂-ZrO₂が最適であり、直径2 nm以下の金クラスターを担持したAu/CeO₂-ZrO₂を用いると、既報の均一系金触媒と同等の結果を助触媒なしに得ることができた。また、Au/ハイドロキシアパタイト(HAP)が強い金属-担体相互作用(SMSI)状態にあると、SMSIでない場合よりもアルケンの反応において、よりも高い触媒活性を示すことを見出した。粒子径は同じことから、SMSIによって金のカチオン性が増大し、触媒活性が向上したと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで不均一系金ナノ粒子触媒では、ソフトルイス酸触媒として機能することは報告されているが、基質にはアルケンを用いることが多く、アルケンを基質とする例は限られていた。本研究では、種々の金属酸化物担持金ナノ粒子触媒ならびにAu/HAPを用いることで、アルケンの活性化が鍵となる反応にも、金触媒が働くことを明らかにした。またSMSIでは、担体の薄い層が金属表面を覆って活性点が減少するため、触媒活性が低下する場合が多いが、本研究では、SMSIにより金のカチオン性が増大し、これにより触媒活性が向上することを明らかにし、新たな触媒開発における設計指針を示した。

研究成果の概要(英文)：To develop solid soft Lewis acid catalysts that can activate alkenes, new Au catalysts were investigated using vinyl transfer reaction as a model reaction. CeO₂-ZrO₂ was selected as the most suitable support, and Au clusters on CeO₂-ZrO₂ exhibited the highest catalytic activity. The activity was comparable to that of the reported homogeneous Au catalysts without using co-catalysts.

Au/Hydroxyapatite (HAP) shows strong metal-support interaction (SMSI), and Au/HAP with SMSI exhibited higher catalytic activity than the one without SMSI for the reactions of alkenes. Because the size of Au nanoparticles of these catalysts were the same, SMSI improved the cationic properties of Au nanoparticles, resulting in the improved catalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：金ナノ粒子 金クラスター ソフトルイス酸 不均一系触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに研究代表者は、担持金ナノ粒子触媒を用いた、芳香族炭素-水素結合の直接アリール化反応において、担体酸化物と金粒子との界面に存在するカチオン性の金サイトが活性サイトとなっており、芳香族求電子置換反応型で反応が進行していることを明らかにしていた。担持金ナノ粒子を用いると、金属錯体触媒の場合に必要な助触媒や配位子を必要とせず、基質によっては金ナノ粒子自身の嵩高さによって高い立体選択性を発現するなど、均一系触媒から不均一系触媒へ変換することで、より環境に配慮した反応プロセスが可能になる。そのためには、更なる触媒活性の向上が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、カチオン性金サイトを有する不均一系金触媒を開発し、有用有機反応への応用を目的に研究を行った。カチオン性金サイトを有する担持金触媒は、ソフトルイス酸触媒として機能することから、均一系金触媒で報告例のあるビニル基交換反応¹⁾をモデル反応として、担体酸化物の最適化、金ナノ粒子・金クラスター中のカチオン性金原子のキャラクタリゼーションを通して、安定にカチオン性金サイトを有する高活性担持金触媒の開発を行った。

3. 研究の方法

(1) 金属酸化物担持金触媒によるビニル基交換反応

安息香酸と酢酸ビニルとのビニル基交換による安息香酸ビニルの合成をモデル反応として、種々の金属酸化物に担持した金ナノ粒子触媒のスクリーニングを行った。最適な酸化物担体を用いて、これに Au(III)、Au(0) ナノ粒子、直径 2 nm 程度の Au(0) クラスターを担持した触媒を調製し、触媒活性を比較した。

(2) ハイドロキシアパタイト担持金触媒によるビニル基交換反応

ハイドロキシアパタイト(HAP)に固定化した金ナノ粒子触媒では、酸化的雰囲気中で熱処理すると、HAP の薄い層が金ナノ粒子表面を覆う強い金属-担体相互作用(strong metal-support interaction, SMSI)が発現し、SMSI 状態にある HAP 上の金ナノ粒子は元の状態よりもカチオン性が高くなることが報告されている。そこで、Au/HAP を用いてビニル基交換反応を検討した。

(3) 担持金触媒によるアルケンの異性化反応

種々の金属酸化物担持金触媒(Au/MO_x)、Au/HAP を用いて、不活性アルケンの異性化反応を検討した。

4. 研究成果

(1) 金属酸化物担持金触媒によるビニル基交換反応

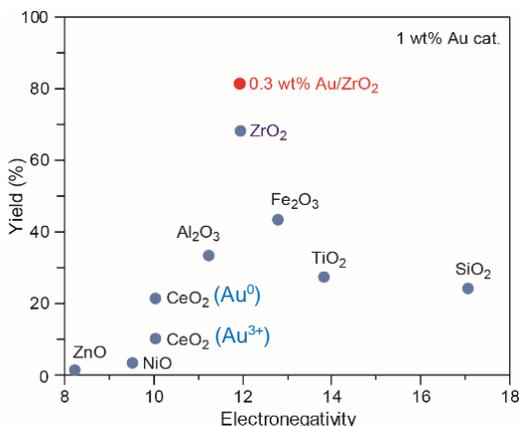
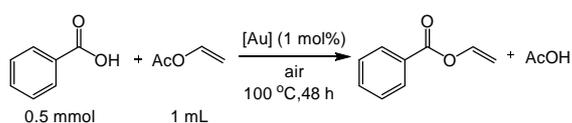


Fig. 1. 金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度と安息香酸ビニル収率との関係

キャラクタリゼーションは高角度暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)と X 線吸収端微細構造解析(XAFS)により行った。Au(III)、Au(0)の割合は、Au(OH)₃、金箔を標品として X 線吸収端近傍(XANES)スペクトルより見積もった。触媒活性は、100 °C、2 時間後の安息香酸ビニルの収率で比較した。

その結果、Au(III)を主成分として含む Au/CeO₂-ZrO₂ では収率が 3%と活性が最も低かったのに対し、Au(0)成分が多いもの、また TEM から求めた Au(0)粒子のサイズが小さいものの方が高い活性を示した。

ビニル基交換反応において、種々の金属酸化物担持金触媒をスクリーニングした結果、酸性(SiO₂)および塩基性酸化物(CeO₂, NiO, ZnO など)上に担持した金ナノ粒子では触媒活性が低く、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂等の両性酸化物に担持した触媒が高活性を示した(Fig. 1)。特に Au/ZrO₂ が最も高い活性を示した。一般的に比表面積の大きな塩基性酸化物に金を担持すると、Au(I)もしくは Au(III)が存在しやすいことから、Au(III)を主成分として含む Au/CeO₂でも検討したが、Au(0)ナノ粒子だけを含む Au/CeO₂とほぼ同様の触媒活性であった。更に ZrO₂の複合酸化物について検討を行った結果、CeO₂-ZrO₂を用いると、担体の酸塩基性度は変化せずに収率がわずかに向上した。

そこで、CeO₂-ZrO₂を用いて、これに Au(III)、Au(0)ナノ粒子、直径 2 nm 程度の Au(0)クラスターを担持した触媒を調製し、触媒活性を比較した(Table 1)。得られた触媒のキャラク

Table 1. Physicochemical properties of Au/CeO₂-ZrO₂ and results of transfer vinylation of benzoic acid.

Au/CeO ₂ -ZrO ₂ ^a	XAFS			HAADF-STEM	Vinyl benzoate
	Au(III) (%)	Au(0) (%)	Au(0) size (nm)	Au(0) size (nm)	Yield (%) ^b
Dry ^c	97	3	–	–	3
O ₂ 200 ^d	66	34	–	3.2±0.8	32
H ₂ rt ^e	0	100	1.0	3.3±1.1	65
H ₂ 200 ^f	0	100	1.6	2.1±0.8	74

^a The catalysts were prepared by deposition-precipitation (DP). ^b GC yield. Reaction conditions: benzoic acid (0.5 mmol), vinyl acetate (1 mL), Au cat. (Au 1 mol%), air, 100 °C, 2 h. ^c Dried after DP. ^d Calcined in a stream of O₂ in N₂ at 200 °C. ^e Reduced in a stream of H₂ in N₂ at room temperature. ^f Reduced in a stream of H₂ in N₂ at 200 °C.

Au(III)を主成分として含む Au/CeO₂-ZrO₂ は、反応後に金が0価に還元しているだけでなく、非常に大きな金ナノ粒子になっていることが確認されたことから、Au(III)は反応中にすぐに凝集してしまうため、触媒活性が低くなったと考えられる。一方で、空気焼成を行い、Au(0)を主成分とする Au/CeO₂-ZrO₂ では反応液中への金の溶出は確認されず、5回のリサイクル試験でも触媒活性の低下は認められなかった。以上の結果より、0価の金ナノ粒子・クラスターが固体ソフトルイス酸触媒として高活性を示すことを明らかにした。

均一系金触媒(Au(I)ClPPh₃/AgOAc)を用いた既報¹⁾と同条件で Au/CeO₂-ZrO₂ (H₂ 200)の触媒活性を比較したところ、ほぼ同程度の触媒活性が得られた。また、均一系金触媒では必要であった銀助触媒を必要とせず、触媒作用を示すことを明らかにした。

最も金粒子径の小さな Au/CeO₂-ZrO₂ (H₂ 200)について、CO 分子をプローブとする拡散反射赤外分光法(DRIFT)でもキャラクタリゼーションを行った(Fig. 2)。0価 Au に結合した CO 由来のピーク(2099 cm⁻¹)とともに、カチオン性金に結合した CO 由来のピークが 2121 cm⁻¹ に観測された。金ナノ粒子と担体との界面に存在する金原子はカチオン性を示すことが知られており、この Au^{δ+}-CO も担体との界面に存在すると考えられる。0 価金クラスターであってもこのような Au^{δ+}サイトが存在することで、ソフトルイス酸として機能すると考えられる。

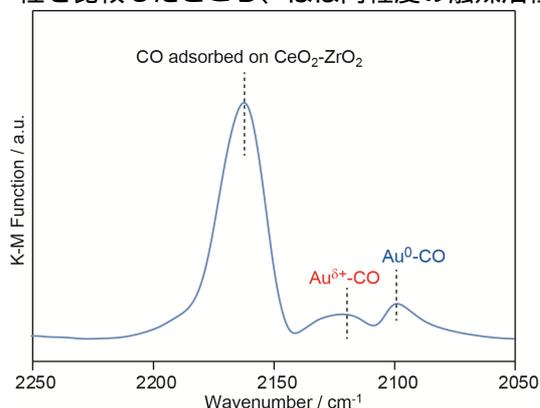


Fig. 2. Au/CeO₂-ZrO₂ (H₂ 200)の CO-DRIFT スペクトル

(2) ハイドロキシアパタイト担持金触媒によるビニル基交換反応

Pt/TiO₂ では、還元雰囲気下で熱処理すると、一部還元された TiO_{2-x} 層が Pt 粒子表面を覆う SMSI が発現することが一般的に知られているが、金ナノ粒子ではこのような SMSI は起こらないとされてきた。しかし最近では、Au/HAP²⁾において、酸化的雰囲気での熱処理により、SMSI が発現することが報告されている。これら金触媒での酸化的雰囲気での SMSI では、金粒子は元の状態よりもカチオン性を帯びることが報告されている。SMSI により金粒子の凝集が抑えられる結果、触媒の安定性、耐久性は向上するものの、ベンジルアルコールの酸化においては、初期活性は SMSI 状態にあるものの方が、SMSI でないものよりも低い結果となっている。

本研究では HAP (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) の Ca を一部別の金属イオンに置換した HAP を担体として用い、これに金ナノ粒子を担持した。還元条件を酸素もしくは水素雰囲気下にするすることで、それぞれ Au/HAP-O₂ (with SMSI) と Au/HAP-H₂ (without SMSI) を得た。触媒のキャラクタリゼーションは STEM により行い、平均粒子径をそれぞれ 3.0、2.7 nm と見積もった。

安息香酸のビニル基交換反応で触媒活性を評価したところ、Au/HAP-O₂ (with SMSI) が本反応で最も触媒活性の高かった Au/CeO₂-ZrO₂ (H₂ 200) と同等の活性を示した。一方で、Au/HAP-H₂ (without SMSI) は Au/HAP-O₂ (with SMSI) のおおよそ半分の触媒活性にとどまった。金粒子径はほとんど差がなく、金表面の一部が HAP に覆われ活性サイトが減少しているにも関わらず、触媒活性が向上したことは、金のカチオン性が向上したことが影響したと考えられる。CO-DRIFT の結果でも、Au/HAP-O₂ (with SMSI) では金に吸着した CO のピークが、Au/HAP-H₂ (without SMSI) に比べて高波数側へシフトしたことから、SMSI により金のカチオン性が増大したことが示唆された。

(3) 担持金触媒によるアルケンの異性化反応

上記で得られた金属酸化物担持金触媒(Au/MO_x)、Au/HAP を用いて、不活性アルケンの異性化反応を検討した。ビニル基交換反応で最も活性の高かった Au/CeO₂-ZrO₂ (H₂ 200) では目的生成物の収率が 27% であった。Au/SrHAP で比較すると、Au/HAP-H₂ (without SMSI) では収率 11% であったのに対し、Au/HAP-O₂ (with SMSI) は収率 27% となり、本反応においても SMSI 状態に

ある Au/HAP の方が高い触媒活性を示すことを見出した。また、別の種類の置換 HAP を用いた Au/HAP-O₂ (with SMSI) では、収率は 39% まで向上した。これらの結果より、SMSI による金粒子のカチオン性増大効果を利用して、アルケンの活性化が行えることを見出した。

< 引用文献 >

- 1) A. Nakamura, M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 3729.
- 2) J. Wang, T. Zhang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 56.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

1. L. X. Dien, T. Ishida, A. Taketoshi, D. Q. Truong, H. D. Chinh, T. Honma, T. Murayama, M. Haruta, “Supported gold cluster catalysts prepared by solid grinding using a non-volatile organogold complex for low-temperature CO oxidation and the effect of potassium on gold particle size”, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 241, 539–547.
2. Z. Zhang, T. Mamba, E. Yamamoto, H. Murayama, T. Ishida, T. Honma, T. Fujitani, M. Tokunaga, “Direct transformation of terminal alkenes with H₂O into primary alcohols over metal oxide-supported Pd catalysts”, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 246, 100–110.
3. M. Lin, B. An, N. Niimi, Y. Jikihara, T. Nakayama, T. Honma, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, “Role of the Acid Site for Selective Catalytic Oxidation of NH₃ over Au/Nb₂O₅”, *ACS Catal.* **2019**, 9, 1753–1756.
4. 宮川雅矢, 石田玉青, 藤村卓也, 由井樹人, 吉岡大輔, 「粘土および類縁体を用いたナノ粒子の合成と機能」, *粘土科学*, **2019**, 58.
5. R. Nakazato, T. Shimada, Y. Ohtani, T. Ishida, S. Takagi, “Adsorption and Emission Enhancement Behavior of 4,4'-Bipyridine on Dispersed Montmorillonite Nano-sheets under Aqueous Conditions”, *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 2459–2462.
6. H. Murayama, Y. Yamamoto, M. Tone, T. Hasagawa, M. Kimura, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, M. Tokunaga, “Selective adsorption of 1,3-dimethyltrisulfane (DMTS) responsible for aged odour in Japanese sake using supported gold nanoparticles”, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 16064.
7. T. Yoshida, T. Murayama, N. Sakaguchi, M. Okumura, T. Ishida, M. Haruta, “Carbon Monoxide Oxidation by Polyoxometalate-Supported Gold Nanoparticulate Catalysts: Activity” Stability, and Temperature-Dependent Activation Properties”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1523–1527.
8. H. Ando, D. Kawamoto, H. Ohashi, T. Honma, T. Ishida, Y. Okaue, M. Tokunaga, T. Yokoyama, “Adsorption Behavior of Au(III) Complex Ion on Nickel Carbonate and Nickel Hydroxide”, *Colloids Surf. A* **2018**, 537, 383–389.
9. A. Taketoshi, T. Ishida, H. Ohashi, T. Honma, M. Haruta, “Preparation of gold clusters on metal oxides by deposition-precipitation with microwave drying and their catalytic performance for CO and sulfide oxidation”, *Chin. J. Catal.* **2017**, 38, 1888–1898.
10. Q. Lin, C. Han, H. Su, L. Sun, T. Ishida, T. Honma, X. Sun, Y. Zheng, C. Qi, “Remarkable enhancement of Fe-V-O_x composite metal oxide to gold catalyst for CO oxidation in the simulated atmosphere of CO₂ laser”, *RSC Adv.* **2017**, 7, 38780–38783.
11. Z. Zhang, Y. Kumamoto, T. Hashiguchi, T. Mamba, H. Murayama, E. Yamamoto, T. Ishida, T. Honma, M. Tokunaga, “Wacker Oxidation of Terminal Alkenes over ZrO₂ Supported Pd Nanoparticles under Acid- and Co-Catalyst-Free Conditions”, *ChemSusChem* **2017**, 10, 3482–3489.
12. H. Murayama, T. Hasegawa, Y. Yamamoto, M. Tone, M. Kimura, T. Ishida, T. Honma, M. Okumura, A. Isogai, T. Fujii, M. Tokunaga, “Chloride-Free and Water-Soluble Au Complexes for Preparation of Supported Small Nanoparticles by Impregnation Method”, *J. Catal.* **2017**, 353, 74–80.
13. T. Ishida, Z. Zhang, H. Murayama, M. Tokunaga, “Oxide-Supported Palladium and Gold Nanoparticles for Catalytic C-H Transformations”, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2017**, 75, 1150–1161.
14. T. Ishida, K. Kume, K. Kinjo, T. Honma, K. Nakada, H. Ohashi, T. Yokoyama, A. Hamasaki, H. Murayama, Y. Izawa, M. Utsunomiya, M. Tokunaga, “Efficient Decarbonylation of Furfural to Furan Catalyzed by Three-Atom Palladium Clusters supported on Zirconia”, *ChemSusChem* **2016**, 9, 3441–3447.
15. 安東宏晃, 川本大祐, 大橋弘範, 小林康浩, 石田玉青, 岡上吉弘, 徳永信, 横山拓史, 「担持金触媒前駆体の金とニッケルのキャラクタリゼーション」, *X線分析の進歩* **2016**, 47, 111–118.
16. Z. Zhang, Q. Wu, T. Hashiguchi, T. Ishida, H. Murayama, M. Tokunaga, “Allylic C–H acetoxylation of terminal alkenes over TiO₂ supported palladium nanoparticles using molecular oxygen as the oxidant”, *Catal. Commun.* **2016**, 87, 18–22.

17. D. Kawamoto, H. Ando, H. Ohashi, Y. Kobayashi, T. Honma, T. Ishida, M. Tokunaga, Y. Okaue, S. Utsunomiya, T. Yokoyama, "Structure of a Gold(III) Hydroxide and Determination of Its Solubility", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1385–1390.

〔学会発表〕(計 60 件)以下、抜粋

【国際会議】

1. T. Ishida, "Heterogeneous Gold Nanoparticles as Soft Lewis Acid Catalysts for Transfer Vinylation of Carboxylic Acids", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC) 2018, Bangkok (Thailand), December, 2018 (Invited).
2. T. Murayama, T. Yoshida, M. Lin, N. Sakaguchi, T. Ishida, M. Haruta, "Polyoxometalate-Supported Gold Nanoparticulate Catalysts Prepared by Sol Immobilization Method and Their Catalytic Activity", GOLD2018, Paris (France), July, 2018.
3. T. Ishida, R. Sodenaga, T. Honma, M. Haruta, "Gold Nanoparticles as Soft Lewis Acid Catalysts for Transfer Vinylation", GOLD2018, Paris (France), July, 2018.
4. M. Lin, B. An, N. Niimi, Y. Jikihara, T. Nakayama, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, "Efficient Elimination of Ammonia over Niobium Oxide Supported Gold Catalyst at Room Temperature", GOLD2018, Paris (France), July, 2018.
5. A. Taketoshi, T. Ishida, T. Murayama, M. Haruta, "Oxidative Esterification of Aliphatic Aldehydes by Gold Nanoparticle Catalysts in a Continuous Flow Reactor", GOLD2018, Paris (France), July, 2018.
6. J. Nishigaki, T. Ishida, M. Haruta, "Redox Reaction of NAD⁺/NADH by Au Cluster Catalysts Related to the Coenzyme Regeneration for Dehydrogenases", GOLD2018, Paris (France), July, 2018.
7. T. Ishida, "Preparation and Catalytic Properties of Supported Gold Nanoparticles and Clusters", Singapore-Japan Bilateral Meeting on Functional Materials Chemistry, Nanyang (Singapore), April, 2018 (Invited).
8. T. Ishida, "Supported Gold Nanoparticle-Catalyzed Coupling Reactions", Dalian Institute of Chemical Physics-Tokyo Metropolitan University (DICP-TMU) Joint Symposium on Gold Catalysis Research, Dalian, China, 2017.9.29.
9. A. Taketoshi, T. Ishida, M. Haruta, "Preparation of Gold Clusters on Metal Oxides by Deposition-Precipitation with Microwave Drying", Dalian Institute of Chemical Physics-Tokyo Metropolitan University (DICP-TMU) Joint Symposium on Gold Catalysis Research, Dalian, China, 2017.9.29.
10. R. Sodenaga, T. Ishida, M. Haruta, "Supported gold-catalyzed transfer vinylation of carboxylic acid", Dalian Institute of Chemical Physics-Tokyo Metropolitan University (DICP-TMU) Joint Symposium on Gold Catalysis Research, Dalian, China, 2017.9.29.
11. T. Ishida, "Palladium and Gold-Nanoparticle-Catalyzed Oxidative C-H Functionalization", 8th World Congress on Oxidation Catalysis (2017) (8WCOC), Krakow, Poland, 2017.9.5.(Invited)

【国内発表】

1. M. Lin, B. An, N. Niimi, Y. Jikihara, T. Nakayama, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, T. Murayama, "The effect of acid sites on Nb₂O₅ supported Au catalysts for NH₃ oxidation with high N₂ selectivity", 第 123 回触媒討論会, 大阪市立大学, 2019.3.21.
2. 望月ちひろ, 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 村山 徹, 「フルフラール酸化における金ナノ粒子触媒の担体・サイズ効果」, 第 51 回酸化反応討論会 2018, 九州大学西新プラザ, 2018.11.2.
3. 西垣潤一, 石田玉青, 春田正毅, 「脱水素酵素の補酵素再生系を目指した金触媒による NADH 及び NADPH の酸化還元反応」, 第 122 回触媒討論会, 北海道教育大学(函館), 2018.9.26.
4. 竹歳絢子, 石田玉青, 村山 徹, 春田正毅, 「担持金ナノ粒子触媒による脂肪族アルデヒド、アルコールの酸化的エステル化」第 122 回触媒討論会, 北海道教育大学(函館), 2018.9.26.
5. 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 「流通式反応装置を用いた担持金ナノ粒子触媒によるオクタナールの酸化的エステル化」, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学, 2017.9.13.
6. 村山徹, 吉田拓也, 坂口紀史, 石田玉青, 春田正毅, 「ポリオキソメタレートに担持した金ナノ粒子触媒による CO 酸化反応」, 第 121 回触媒討論会, 東京大学, 2018.3.22.
7. 石田玉青, 「金属ナノ粒子触媒による C-H 結合の官能基化」, 神戸大学先端融合科学シンポジウム「非共有結合系の分子科学：構造と機能」, 神戸大学, 2017.7.21.(招待講演)
8. 石田玉青, 「担持金属ナノ粒子・クラスター触媒の調製と機能」, 17-1 無機高分子研究会, 和光純薬工業(株)湯河原研修所, 2017.10.13. (招待講演)
9. 石田玉青, 「金ナノ粒子の触媒作用と酵素との相乗作用」, GIC 平成 29 年度第 54 回研修セミナー, 産業技術総合研究所東北センター, 2017.12.22(招待講演)
10. 村山徹, 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 「金ナノ粒子を担持した酸化ニオブ触媒によるフルフラールの酸化反応」, 第 47 回石油・石油化学討論会, とりぎん分化会館,

- 2017.11.17.
11. 袖永竜生, 石田玉青, 春田正毅, 「担持金触媒によるアルキンのホモカップリング反応とカルボン酸とアルコールとのビニル基交換反応」, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学, 2017.9.13.
 12. 石田玉青, 春田正毅, 「担持金ナノ粒子触媒による Ullmann カップリング反応」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22
 13. 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 「担持金ナノ粒子触媒によるアルデヒドの酸化的エステル化」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22
 14. 石竹歳絢子, 石田玉青, 本間徹生, 春田正毅, 「金属酸化物担持金クラスター触媒の調製時におけるマイクロ波乾燥の効果」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.23
 15. 石田玉青, 「担持金触媒を用いた有機反応」, 産総研東北センター, 2016.10.20(招待講演)
 16. 石田玉青, 春田正毅, 「金触媒による芳香族ハロゲン化物を基質とするカップリング反応」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.21
 17. 石田玉青, 「金ナノ粒子の触媒機能」, 福島大学, 2016.7.25(招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

1. T. Ishida, M. Haruta, "Supported Gold Nanoparticles Leading to Green Chemistry", Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Research, and Environment Protection, Ed. By Bert F. Sels, M. van de Voorde, Wiley-VCH.

〔解説〕(計 2 件)

1. 金ナノ粒子触媒によるエチルエステルの効率合成, 竹歳絢子, 石田玉青, AROMA RESEARCH, **20**, 10-11 (2019).
2. 張 振中, 呉 祺勲, 橋口大真, 石田玉青, 村山美乃, 山本英治, 徳永 信, 「酸化チタン担持パラジウム触媒を用いるアルケンの酸化的アリル位アセトキシ化反応」九州大学中央分析センター報告 2016, 第 34 号

〔産業財産権〕

○出願状況(計 3 件)

名称: 金複合材料の製造方法

発明者: 春田正毅, 石田玉青, ルーン スオン ディエン

権利者: 公立大学法人首都大学東京

種類: 出願

番号: 特願 2017-42768, 特開 2018-143978

出願年: 2017 年

国内外の別: 国内

名称: 炭素担持金ナノ粒子材料の製造方法、炭素担持金ナノ粒子材料、及び触媒

発明者: 大橋弘範, 貝沼修弥, 浅田隆志, 杉森大助, 石田玉青

権利者: 国立大学法人福島大学、公立大学法人首都大学東京

種類: 出願

番号: 特願 2017-146699, 特開 2019-25406

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内

名称: 金クラスター触媒

発明者: 春田正毅, 于 越, 黄 家輝, 竹歳絢子, 石田玉青, 秋田知樹, 尾形 敦, 金 賢夏

権利者: 公立大学法人首都大学東京

種類: 出願

番号: 特願 2016-56285, 特開 2016-175075

出願年: 2017 年

国内外の別: 国内

〔受賞〕

石田玉青, 第 5 回関博雄記念賞, 「担持金属クラスター触媒を用いた有機反応の開発」, 関記念財団, 2017.11.8.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/takagi/>

6. 研究組織

研究分担者、研究協力者: なし