

平成 21 年 4 月 16 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19850018
 研究課題名（和文） バイオマス・グリーンケミストリーにおける金クラスターの
 新規触媒反応開拓
 研究課題名（英文） Studies on the Catalysis of Gold Clusters towards Biomass Conversions
 And Green Sustainable Chemistry
 研究代表者
 石田 玉青（ISHIDA TAMAO）
 首都大学東京・大学院都市環境科学研究科・助教
 研究者番号：90444942

研究成果の概要：種々の担体に担持した金触媒を用いると、グルコースの酸素酸化によるグルコン酸合成、アルカリフリーでのアルコール酸化、1級アミンから2級アミンの合成、メタノールからの選択的 one-pot *N*-ホルミル化、アミンの酸素酸化によるオキシム合成が可能であることを明らかにした。*N*-ホルミル化とオキシム合成では最適な担体の選択が生成物選択性に大きく影響するのに対し、グルコース酸化と水素化反応では、金の粒子サイズ効果が著しく、直径2 nm 程度の金クラスター触媒を用いることで、高い触媒活性が得られることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,080,000	0	1,080,000
2008年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	294,000	2,354,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：グリーンケミストリー・金触媒・金ナノ粒子・金クラスター・バイオマス

1. 研究開始当初の背景

近年、より環境負荷の少ない化学プロセスへの転換がますます求められている。特にファインケミカル製造プロセスでは、いまだに化学量論反応を用いる場合が多く、このような反応を不均一系触媒を用いたプロセスに転換することが急務である。中でも、酸化反応は化学プロセスにおいて重要な位置を占めており、過酸化物ではなく酸素を酸化剤として利用できる触媒を開発する必要がある。

また最近では、化石燃料からバイオマス由来原料への転換も強く求められている。バイオマス由来原料は水を多量に含む場合が多

いことから、触媒反応による有用化合物への変換を達成するためには、水中で使用しても安定な触媒を開発することが求められる。

金はバルクでは化学的に不活性であるが、直径10 nm以下のナノ粒子となると触媒活性を発現することが1987年に初めて報告された。以来、金ナノ粒子の触媒作用について、主に気相反応で盛んに調べられてきた。

金は白金やパラジウムにくらべ、化学的作用に乏しいが故に、ナノメートルサイズになっても空気や水に対して比較的安定であることから、酸素雰囲気での反応や水中での反応に適した触媒であると期待される。1990年

代後半になってからは、液相反応での金ナノ粒子の触媒作用についても調べられるようになってきた。金の場合、固定化する担体の種類によって触媒活性が大きく変化するため、最適な触媒を設計するためには、種々の担体に金ナノ粒子を直径 5 nm 以下、望ましくは、直径 2 nm 以下の金クラスターを担持する必要がある。しかしながら、液相反応で報告されている金触媒の担体は CeO_2 や TiO_2 など、限られたものであった。その原因として直径 5 nm 以下のナノ粒子として担持できる担体が限られていたことが挙げられる。

2. 研究の目的

近年では、活性炭や高分子といった、これまで金を小さなナノ粒子で担持することが難しかった担体であっても、固相混合法など新たな触媒調製法を用いることにより、可能になってきた。

そこで本研究では、種々の担体に直径 2 nm 以下のクラスターとして金を担持し、これを用いてバイオマス化合物の変換、グリーンケミストリーを指向した触媒反応について検討した。

金ナノ粒子の触媒活性は担体の影響を強く受けることから、種々の担体に金ナノ粒子・金クラスターを担持した触媒を用いて、触媒活性を比較した。

3. 研究の方法

(1) バイオマス化合物の触媒的変換

バイオマス原料であるグルコースの酸素酸化によるグルコン酸合成を、金触媒を用いて行い、金の粒子サイズや触媒担体が触媒活性に与える影響について検討した。金触媒によるグルコース酸化については、Rossi らが精力的に研究を行っていることから、高活性が得られた触媒について、既報の触媒活性との比較を行った。

(2) 多孔性配位高分子担持金クラスターを用いたアルコール酸化と 2 級アミンの合成

多孔性配位高分子担持金触媒を用いてアルコール酸化、アミン酸化、イミンの水素化反応を行い、サイズと担体の効果について検討した。更に、アミンの酸化・生成したイミンの水素化を one-pot で連続して行うことにより、選択性良く 2 級アミンを合成できるかどうかについて、検討した。

(3) アルカリフリーでのアルコール酸素酸化によるカルボン酸一段合成

アルコール酸化では、塩基を加えることで反応が著しく促進されるが、グリーンケミストリーの観点からは、塩基を加えずにカルボン酸を一段階で得ることが望ましい。そこで、1-オクタノールを基質として、種々の金触媒

を用いて検討した。

(4) 金の生成物選択性を活かした One-pot *N*-ホルミル化、オキシム合成

これまでに、金ナノ粒子触媒は、三重結合の水素化が二重結合で止まる、ニトロ基とホルミル基が共存する場合にニトロ基が選択的に水素化されるなど、高い生成物選択性を示すことが報告されている。金触媒を用いた不飽和アルコール酸化においても、二重結合の酸化や異性化を起こすことなく、ヒドロキシル基のみが選択的に酸化されることが、Corma らによって報告されている (A. Corma, *Chem. Commun.* **2006**, 3178)。しかし、炭素-炭素二重結合よりも更に酸化されやすいアミン共存下でアルコールの酸素酸化を行っても、アルコールに対する高い選択性が得られるかどうかについては、分かっていなかった。そこで本研究では、アルコールとアミン共存下で酸素酸化を行い、金ナノ粒子触媒の基質選択性を調べるとともに、メタノールとアミンからの one-pot *N*-ホルミル化およびアミン酸化によるオキシム合成について検討した。

4. 研究成果

(1) バイオマス化合物の触媒的変換

種々の担体に担持した金ナノ粒子触媒を用いてグルコース酸化に対する触媒活性を評価したところ、酸化物担持金触媒では、酸化物担体の種類にほとんど関係なく、金のサイズによってのみ触媒活性が変化することがわかった。一方、活性炭や高分子担持金触媒では、同じ金粒子サイズであっても、酸化物担体に比べ触媒活性が低下した。その原因として、活性炭・高分子担持では酸化物担持に比べ、活性化エネルギーが相対的に高くなり、反応機構の違いや担体効果が存在することが示唆された。

Rossi らは、活性炭担持金ナノ粒子触媒を用いたグルコース酸化において、50 °C、pH 9.5 の反応条件で、Turnover frequency (TOF, 単位時間当たり、表面金 1 原子あたり反応したグルコース量) が 42 s^{-1} であると報告している (M. Rossi, *J. Catal.* **2006**, 244, 122)。本研究で高い触媒活性を示した Au/ZrO₂ を用いて同じ条件で触媒活性を測定すると、TOF は 56 s^{-1} となり、これまでに報告されている中で、最も高活性であることを示した。

(2) 多孔性配位高分子担持金クラスターを用いたアルコール酸化と 2 級アミンの合成

多孔性配位高分子担持金触媒を用いてアルコール酸化を行った結果、触媒活性は金のサイズよりも配位高分子の種類に大きく影響を受けることが分かった。高分子担持金触媒では、アルコール酸化は塩基存在下でなけ

れば反応が進行しない場合がほとんどであるのに対し、配位高分子担持金触媒では、塩基無添加でもアルコール酸化が進行することが分かった。

次にイミンの水素化反応を行ったところ、金が直径 2 nm 以下のクラスターサイズになると、触媒活性が大きく向上し、金のサイズ効果は、酸化反応よりも水素化反応で顕著であることを明らかにした。これを利用し、2分子のアミンから酸素酸化でイミンを生成し、次の水素化を one-pot で連続的に行うことにより、選択的に2級アミンを得ることができた。

(3) アルカリフリーでのアルコール酸素酸化によるカルボン酸一段合成

エタノール酸化では、Au/NiO, Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ が相対的に高い酢酸選択率を与えることが、これまでの研究で明らかとなっていた。エタノールよりもアルキル鎖の長い1-オクタノールを基質として用いると、反応時間が長くはなるものの Au/NiO が最も高いオクタノール選択性を示し、転化率 88%でオクタノール選択率 77%を与えることが分かった。

また、陰イオン交換樹脂を金ナノ粒子の担体として用いると、担体が固体塩基として働き、塩基を加えなくてもほとんど触媒活性の低下を起さずに、アルコール酸化反応を行えることを明らかにした。

(4) 金の生成物選択性を活かした one-pot N-ホルミル化、オキシム合成

アルコールとアミン共存下で酸素酸化を行い、金ナノ粒子触媒の基質選択性について検討した結果、Au/NiO は高いアルコール選択性、Au/TiO₂ はアミン選択性を示すことを明らかにした。

ベンジルアミンをメタノール中で酸素酸化させると、Au/NiO 存在下ではメタノールが選択的に酸化され、できたギ酸メチルとベンジルアミンとの N-ホルミル化反応により、one-pot でベンジルホルムアミドを転化率 >99%、選択率 90%で得られることを見出した。ベンジルアミンの酸化によって生成する N-ベンジリデンベンジルアミンはほとんど観察されなかった。

一方、Au/TiO₂ を用いた場合には、アミン共存下ではメタノールの酸化よりもベンジルアミンの酸化が優先的に起こることが明らかとなった。更に、メタノールを溶媒に用いた場合にのみ、ベンズアルデヒドオキシムが主生成物として得られることが分かった。以上の結果から、金ナノ粒子触媒の生成物選択性は、担体の種類によってコントロールできることを見出した。

また、多孔性配位高分子担持金クラスター触媒を用いてベンジルアルコールとアニリ

ン共存下での酸素酸化を行ったところ、アニリンはニトロベンゼンに酸化されることなく、ベンジルアルコールのみが選択的にベンズアルデヒドまで酸化された。生成したベンズアルデヒドとアニリンとの脱水縮合により生成したイミンを同じ容器で水素化を連続して行うことにより、非対称の2級アミンを生成することができ、金触媒を用いることで3段階の反応を one-pot で行うことが可能となった。

以上の結果より、水溶液中でのバイオマス化合物の変換に金触媒が有用であること、金をクラスターサイズで担持することで水素化触媒活性が大きく向上すること、金ナノ粒子の基質選択性を利用することで多段階の反応を one-pot で行えることを示した。

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 7 件)

- ① T. Ishida, M. Haruta, "N-Formylation of Amines via the Aerobic Oxidation of Methanol over Supported Gold Nanoparticles", *ChemSusChem* 査読有, **2009**, in press, DOI:cssc.200800260.
- ② T. Ishida, S. Okamoto, R. Makiyama, M. Haruta, "Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins", *Appl. Catal. A: Gen.* 査読有, **2009**, 353, 243-248.
- ③ K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, "Reduction of 4-nitrophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 査読有, **2009**, 298, 7-11.
- ④ T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, M. Haruta, "Influence of the Support and the Size of Gold Clusters on Catalytic Activity for Glucose Oxidation", *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2008**, 47, 9265-9268.
- ⑤ T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, "Deposition of Gold Clusters on Porous Coordination Polymers by Solid Grinding and Their Catalytic Activity in Aerobic Oxidation of Alcohols", *Chem. Eur. J.* 査読有, **2008**, 14, 8456-8460.
- ⑥ T. Ishida, K. Kuroda, N. Kinoshita, W. Minagawa, "Direct Deposition of Gold Nanoparticles onto Polymer Beads and Glucose Oxidation with H₂O₂", *J. Colloid Interface Sci.* 査読有, **2008**, 323, 105-111.
- ⑦ T. Ishida, M. Haruta, "Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有, **2007**, 46, 7154-7156.

〔学会発表〕(計 15 件)(主なものを抜粋)

- ① 大勝 裕子, 木下 直人, 石田 玉青, 春田 正毅, “金ナノ粒子触媒を用いたバイオマス化合物の液相反応”, 第 103 回触媒討論会, 2009.3.21, 埼玉大学
- ② T. Ishida, M. Haruta, “Aerobic Oxidation of Glucose over Supported Gold Clusters”, CRC International Symposium on Bio-Interface and Biomass Conversion, 2008.10.31, 北海道大学触媒化学研究センター
- ③ 石田 玉青, 長岡 芽久美, 黒田 杏子, 春田 正毅, “配位高分子に担持した金クラスターの液相酸化・水素化触媒活性”, 第 57 回高分子討論会, 2008.9.26, 大阪市立大学
- ④ 塚越 達也, 石田 玉青, 春田 正毅, “異種電荷を持つ高分子電解質の交互積層粒子に担持した金ナノ粒子の液相反応触媒活性”, 第 57 回高分子討論会, 2008.9.26, 大阪市立大学
- ⑤ 渡部 寛人, 遍々古 隆夫, 石田 玉青, 春田 正毅, “セルロース担持金クラスター触媒の調製とグルコース酸化活性”, 第 57 回高分子討論会, 2008.9.24, 大阪市立大学
- ⑥ T. Ishida, M. Haruta, “Polymer Supported Gold Clusters for Selective Oxidation in Liquid Phase”, 17th International Symposium on Surfactants in Solution, 2008.8.19., Berlin, Germany.
- ⑦ N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Ishida, M. Haruta, “Aerobic Oxidation of Glucose to Sodium Gluconate over Gold Catalysts”, 14th International Congress on Catalysis, 2008.7.14, Seoul, Korea
- ⑧ T. Ishida, K. Kuroda, M. Nagaoka, S. Okamoto, M. Haruta, “Direct Deposition of Au Nanoparticles on Polymers and Aerobic Oxidation of Glucose and Alcohol”, 2008.7.15, Seoul, Korea
- ⑨ 塚越 達也, 石田 玉青, 春田 正毅, “高分子固体電解質担持金ナノ粒子の調製とその触媒活性”, 第 1 回日本化学会関東支部大会, 2007.9.28, 首都大学東京
- ⑩ 長岡 芽久美, 石田 玉青, 春田 正毅, “多孔性配位高分子に担持した金クラスターの調製とキャラクタリゼーション”, 第 60 回コロイドおよび界面化学討論会, 2007.9.21, 信州大学
- ⑪ 石田 玉青, 黒田 杏子, 岡本 真平, 長岡 芽久美, 春田 正毅, “高分子に固定化した金ナノ粒子の触媒機能”, 第 56 回高分子討論会, 2007.9.19, 名古屋工業大学
- ⑫ 岡本 真平, 石田 玉青, 榎山 梨沙, 春田 正毅, “イオン交換樹脂に直接担持した金ナノ粒子の触媒特性”, 第 100 回触

媒討論会, 2007.9.19, 北海道大学

- ⑬ 石田 玉青, 黒田 杏子, 岡本 真平, 榎山 梨沙, 春田 正毅, “高分子担持金ナノ粒子の触媒活性”, 第 100 回触媒討論会, 2007.9.17, 札幌コンベンションセンター
- ⑭ S. Okamoto, T. Ishida, M. Haruta, “Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Supported on Ion-Exchange Resin”, 12th IUPAC Macromolecular Complex, 2007.8.31, 福岡国際会議場
- ⑮ K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, “Preparation of Gold/Polymer Hybrid Catalyst”, 12th IUPAC Macromolecular Complex, 2007.8.30, 福岡国際会議場

〔図書〕(計 2 件)

- ① 石田玉青, 「金ナノテクノロジー—その基礎と応用」—(春田正毅 監修)、第 10 章「炭素および高分子への担持」、シーエムシー出版、2009 年 3 月、pp. 127-134.
- ② 余伝波・黄家輝・石田玉青・春田正毅、”Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis” (Ed. N. Mizuno), Chapter 11. “Unique Catalytic Performances of Supported Gold Nanoparticles in Oxidation”, Wiley-VCH, 2009, in press.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

- ① 名称：金属微粒子を担体に分散・固定化する方法およびそれにより得られる材料
発明者：春田 正毅・石田 玉青・木下 直人・黒田 杏子・大勝 裕子
権利者：同上
種類：特願
番号：2008-67090
出願年月日：2008 年 3 月 17 日
国内外の別：国内
- ② 名称：高活性触媒およびその製造方法
発明者：武井 孝・桑野 嘉市郎・末永 隼也・大橋 弘範・石田 玉青・春田 正毅
権利者：同上
種類：特願
番号：2008-179978
出願年月日：2008 年 7 月 10 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 玉青 (首都大学東京・大学院都市環境科学研究科・助教) 研究者番号: 90444942