

平成 22 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間： 2008～2009

課題番号： 20760531

研究課題名（和文）酸化剤を必要としない超高効率次世代型アルコール酸化触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Highly Efficient Catalytic System for Oxidant-free Dehydrogenation of Alcohols

研究代表者

満留 敬人（MITSUDOME TAKATO）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：00437360

研究成果の概要（和文）：塩基性層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト（HT）に銀を固定化したこの環境調和型触媒（Ag/HT）が、種々のアルコールを効率よく酸化し、従来の反応系よりも極めて高い活性を示すことを見出した。また、実用的製造法の開発を目指し、触媒改良を図った結果、銀に比べより安価かつ汎用性の高い銅ナノ粒子がこのアルコール酸化に高活性を示すことを見出した。さらに、これらの触媒は活性・選択性の低下なく再使用が可能であった。

研究成果の概要（英文）：A highly efficient heterogeneous catalyst system using hydrotalcite-supported Ag nanoclusters (Ag/HT) was developed. The catalyst system can successfully promote the acceptor-free dehydrogenation of various alcohols. This catalyst system does not require any oxidants or additives, and is tolerant of a wide range of alcohols including less reactive alicyclic alcohols, with high TON. Moreover, less expensive HT-supported copper catalyst was also developed both from the ecological and practical points of view. These catalysts were reusable without any loss of activity or selectivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：触媒設計学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

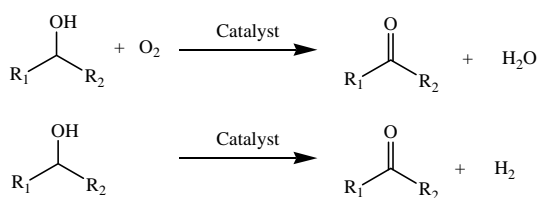
キーワード：固体触媒、ナノ粒子、酸化、アルコール

1. 研究開始当初の背景

アルコールの酸化反応は、医薬・香料中間体として有用なアルデヒド及びケトンなどのカルボニル化合物を合成する工業にも重

要な反応である。しかし、従来のアルコール酸化反応の多くは、反応に必要な酸素の供給源としてクロム酸やマンガ酸塩などの重金属を使っており、反応後に出る大量の廃棄

物の管理や処理が大きな環境問題になっていた。そこで、近年、分子状酸素を酸化剤として、アルコール酸化反応を促進する「触媒」の研究が盛んに行われるようになった。研究代表者は、さらなる高効率化を図り、分子状酸素さえも必要としない「酸化剤を用いない液相アルコール脱水素反応触媒」を開発した。塩基性層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト (HT) に銀を固定化したこの環境調和型触媒 (Ag/HT) は、種々のアルコールを効率よく酸化し、従来の反応系よりも高い活性を示す。さらに副生成物として水素が生成するため、水素エネルギーを取り出すこともできる (Scheme 1)。また、この触媒のもう一つの長所が「固体」という点である。本触媒は粒子状であるため、反応終了後ろ過により容易に分離・回収が可能であり、反応中の触媒劣化はなく、再使用を行っても活性が低下することはない。



Scheme 1

2. 研究の目的

本課題研究では、申請者が開発した触媒系の適用範囲を拡張し、様々な固定化金属ナノ粒子触媒を用い、クリーンかつ高効率な、アルデヒド及びケトン合成プロセスの開発へと展開することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、無機結晶性固体ハイドロタルサイトを用い、Ag、Cuなどを活性金属種として用い、含浸担持、イオン交換法などにより固体表面上に固定化した。金属ナノ粒子の調製では、分子状水素など種々の還元剤を用いて担持金属イオンの還元処理を行い、粒径制御された金属ナノ粒子の固定化を行った。

触媒のキャラクタリゼーションは、元素分析、赤外分光法、紫外可視分光法、粉末X線回折、核磁気共鳴法、X線光電子分光法などを用いた。担体上の金属活性種の局所構造解析には、高輝度光科学研究センター (JASRI、Spring8) のX線吸収構造解析 (XAFS) を用いた。

触媒反応は、主にガラス製反応器を用い、所定の雰囲気下、液相懸濁系で行った。高圧下での反応には、ステンレス製オートクレーブを用いた。

反応後の生成物の分析、定量は、ガスクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ、ガス

クロマトグラフ質量分析計、液体クロマトグラフ質量分析計、核磁気共鳴法などを用いた。

4. 研究成果

Ag/HTを用い種々のアルコール脱水素反応を行った結果、ベンジル型、脂肪族2級、及びアリル型アルコールを用いたとき、効率よく反応が進行し、脱水素生成物を高収率で得ることができた (entries 1-13)。また、反応が進行しにくいとされる脂肪族環状アルコールをも効率よくケトンへ変換できる。さらに、Ag/HTは、かさ高いアルコール、ヘテロ環を有するアルコールにも適用可能であった。

より実用的製造法の開発を目指し、触媒改良を図った結果、銀に比べより安価かつ汎用性の高い銅ナノ粒子をハイドロタルサイトに固定化した触媒 (Cu/HT) がこのアルコール酸化に高活性を示すことを見出した。注目すべきことに、分子状酸素を酸化剤とするアルコール酸化反応に高活性を示すPdやRuなどの触媒では反応が進行しにくいシクロヘキサノールの脱水素反応においても、高収率でシクロヘキサノンを得ることができた。さらに本触媒は種々のシクロヘキサノール誘導体にも適用でき、かさ高いシクロヘキサノール誘導体も容易にケトンに変換できた。本触媒は無溶媒条件下でも用いることが可能であり、100 mmolスケールでシクロオクタノールの脱水素反応を行ったところ、3時間後に収率85%で反応が進行した。このとき、銅基準の触媒回転数 (TON) は1164に達した。この値はこれまでに報告されている固体銅触媒と比較して最も高い値である。

また、本触媒系はモノオールの脱水素反応だけでなく、種々のジオールの環化脱水素反応によるラクトン合成にも応用可能であった。

開発したこれらの触媒は、反応後容易に反応溶液から分離・回収が可能であり、触媒活性の低下なく複数回の再使用が可能であった。すなわち、ハイドロタルサイトに固定化した銀及び銅粒子は反応中に凝集体を形成せず、反応前の粒子径を安定に維持することができるために高い耐久性を示したと考えられる。

今後、これらの開発した触媒を用い、ポリオールの官能基変換反応へと展開していく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計14件)

① I. Mitsudome, K. Mizumoto, T. Mizugaki,

K. Jitsukawa, K. Kaneda: Wacker-Type Oxidation of Internal Olefins Using a PdCl₂/N,N-Dimethylacetamide Catalyst System under Copper-Free Reaction Conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1238-1240. 査読有り

②Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Highly Chemoselective Reduction of Nitroaromatic Compounds Using a Hydrotalcite-supported Silver Nanoparticle Catalyst under a CO Atmosphere. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 223-225. 査読有り

③N. Hashimoto, T. Hara, S. Shimazu, Y. Takahashi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Complete Hydrodechlorination of DDT and Its Derivatives Using a Hydroxyapatite-Supported Pd Nanoparticle Catalyst. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 49-51. 査読有り

④ T. Mizugaki, T. Kibata, K. Ota, T. Mitsudome, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Controlled Synthesis of Pd Clusters in Subnanometer Range Using Poly(propylene imine) Dendrimers. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1118-1119. 査読有り

⑤T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols using a Hydrotalcite-Supported Gold Nanoparticle Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1890-1896. 査読有り

⑥T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Supported Gold Nanoparticle Catalyst for the Selective Oxidation of Silanes to Silanols in Water, *Chem. Commun.* **2009**, 5302-5304. 査読有り

⑦T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Supported Gold Nanoparticles as a Reusable Catalyst for Synthesis of Lactones from Diols Using Molecular Oxygen as an Oxidant under Mild Conditions *Green Chem.* **2009**, *11*, 793-797. 査読有り

⑧T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Supported Silver Nanoparticle Catalyst for Selective Hydration of Nitriles to Amides in Water. *Chem. Commun.* **2009**, 3258-3260. 査読有り

⑨Y. Mikami, K. Ebata, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Oxidant-Free Lactonization of Diols Using Hydrotalcite-Supported Copper Catalysts, *Heterocycles* **2009**, *80*, (2), 855-861. 査読有り

⑩K. Kaneda, T. Hara, N. Hashimoto, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Creation of a Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework as an Active Heterogeneous Base Catalyst for Michael Reactions in Water, *Catal. Today*, **2009**, doi:10.1016/j.cattod.2009.08.018. 査読有り

⑪T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 138-141. 査読有り

⑫T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Supported Silver Nanoparticles-Catalyzed Highly Efficient Oxidation of Phenylsilanes to Silanols in Water, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938-7940. 査読有り

⑬T. Mizugaki, M. Murata, S. Fukubayashi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, PAMAM Dendron-Stabilised Palladium Nanoparticles: Effect of Generation and Peripheral Groups on Particle Size and Hydrogenation Activity, *Chem. Commun.* **2008**, 241-243. 査読有り

⑭T. Mitsudome, Y. Mikami, K. Ebata, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Copper Nanoparticles on Hydrotalcite as a Heterogeneous Catalyst for Oxidant-free Dehydrogenation of Alcohols, *Chem. Commun.* **2008**, 4804-4806. 査読有り

[学会発表] (計 28件)

1. 木畑貴行、前野禪、南茂和、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ポリアミンデンドリマーの内部空孔を利用したサブナノ Pd クラスターのサイズ制御法、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 28、近畿大学

2. 橋本典史、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、固体酸触媒を用いた 1,4-

ジカルボニル化合物の環化縮合反応による環境調和型ヘテロ環合成、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 28、近畿大学

3. 能島明史、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、水中での選択的シラン酸化反応を可能にするハイドロキシアパタイト固定化金属ナノ粒子触媒の開発、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 28、近畿大学

4. 関崇宏、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、効率的アルコール酸化を可能にする結晶性ハイドロタルサイト表面固定化ルテニウム触媒の開発、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 28、近畿大学

5. 木畑貴行、前野禪、南茂和、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ベンジルエーテル修飾ポリアミンデンドリマーを用いたサブナノ Pd クラスタ触媒の開発、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 28、近畿大学

6. 江端香織、三上祐輔、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化銅ナノ粒子触媒を用いたジオールの脱水素による効率的なラクトン合成反応、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 27、近畿大学

7. 水本圭一、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、水を酸素源とする内部オレフィンの新規酸化反応触媒系の開発、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 27、近畿大学

8. 三上祐輔、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化銀ナノ粒子触媒による芳香族ニトロ化合物の選択的還元反応、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 26、近畿大学

9. 高橋佑輔、橋本典史、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、Pd ナノ粒子固定化ハイドロキシアパタイトによるキノリン類の環選択的水素化反応、日本化学会第 90 春季年会、2010, 3, 26、近畿大学

10. 三上祐輔、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、アルコール類の液相脱水素反応におけるハイドロタルサイト固定化銅ナノ粒子触媒の開発、第 105 回触媒討論会、2010, 3, 25、京都テルサ

11. 満留敬人、銅を用いない内部オレフィンの Wacker 型酸化触媒系の開発、有機化学セミナー、主催 京都大学化学研究所元素科学国際研究センター、2010, 3, 5、京都大学

12. 満留敬人、クリーンかつ高効率なアルコール酸化によるカルボニル化合物製造法の開発、地域発技術シーズ発表会 in おおさか 2010, 1, 19、グランキューブ大阪

13. 満留敬人、Development of PdCl₂-DMA Catalyst System for Co-catalyst-free Wacker-type Oxidation、平成 21 年度 PIO ワークショップ、主催 高知工科大学環境理工学群化学・生命科学専攻科、2009, 12, 19、高知工科大学

14. T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda Dehydrogenation of Alcohols Using Copper Nanoparticle Catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals(C&FC2009), 2009, 12, 16, Seoul, Korea

15. 能島明史、三上祐輔、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣 分子状酸素を酸化剤としたジオールからの選択的ラクトン合成におけるハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒の開発、第 42 回酸化反応討論会、2009, 11, 14、東北大学

16. 能島明史、三上祐輔、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、アルコール類の酸素酸化反応におけるハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒の開発、第 2 回触媒表面化学研究発表会、2009, 10, 9、関西大学

17. 三上祐輔、江端香織、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、アルコールの高効率液相脱水素反応における固定化銅ナノ粒子触媒の開発、第 104 回触媒討論会、2009, 9, 30、宮崎大学

18. 能島明史、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ジオールからラクトンへの酸素酸化反応におけるハイドロタルサイト固定化金ナノ粒子触媒の開発、第 104 回触媒討論会、2009, 9, 30、宮崎大学

19. 橋本典史、原孝佳、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化 Pd ナノ粒子触媒を用いた DDT 類の水素化脱塩素反応、第 104 回触媒討論会、2009, 9, 29、宮崎大学

20. 満留敬人、銀ナノ粒子触媒の精密設計と環境調和型反応への展開、第 104 回触媒討論会、2009, 9, 29、宮崎大学

21. 能島明史、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、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効率的アルコール酸化反応、第104回触媒討論会、2009、9、28、宮崎大学

22. 末岡祥一郎、満留敬人、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ハイドロタルサイトをマクロリガンドとするバナジウム触媒を用いたアミドからニトリルへの高効率脱水反応、第104回触媒討論会、2009、9、28、宮崎

23. 満留敬人、能島明史、水垣共雄、實川浩一郎、金田清臣、ハイドロキシアパタイト固定化金属ナノ粒子触媒による水中での選択的シラン酸化反応、第104回触媒討論会、2009、9、28、宮崎大学

24. Y. Mikami, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Hydroxyapatite-supported silver nanoparticle catalyst for selective hydration of nitriles to amides in water, 8th Green Chemistry Conference, 2009, 9, 10, Zaragoza, Spain

25. K. Kaneda, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Development of Supported Gold Nanoparticle Catalysts for Aerobic Oxidations, 4th International Symposium on Concerto Catalysis, 2009, 8, 28, Sapporo, Japan

26. N. Hashimoto, T. Yagi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Hydrodechlorination of DDT catalyzed by hydroxyapatite-supported Pd nanoparticles, 238th ACS National Meeting, 2009, 8, 20, Washington D. C., USA

27. T. Mitsudome, K. Mizumoto, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Development of PdCl₂-DMA Catalyst System for Cocatalyst-free Wacker-type Oxidation of Various Olefins, 238th ACS National Meeting, 2009, 8, 19, Washington D. C., USA

28. T. Mizugaki, T. Kibata, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Controlled synthesis of dendrimer-encapsulated subnano Pd clusters and their catalysis 6th International Dendrimer Symposium, 2009, 6, 17, Stockholm, Sweden

[図書] (計1件)

① K. Kaneda, T. Mitsudome, Design of Well-defined Active Sites on Crystalline Materials for Liquid Phase Oxidations. In Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis:

design, reactions, and characterization, Mizuno, N. Ed., Wiley-VCH, 2009, 157-183.

[その他]

商品化

Ag/HAP 和光純薬工業(086-09081)

6. 研究組織

(1)研究代表者

満留 敬人 (MITSUDOME TAKATO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：00437360

(2)研究分担者

(3)連携研究者