

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24年6月8日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760598

研究課題名（和文）

マイクロ波による非平衡局所加熱を用いた革新的触媒反応系の構築

研究課題名（英文）

heterogeneous catalytic reaction system under microwave irradiation

研究代表者

塚原 保徳 (TSUKAHARA YASUNORI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任准教授

研究者番号：10397713

研究成果の概要（和文）：本研究では、マイクロ波による非平衡局所加熱を用いた革新的触媒反応系を構築した。ターゲットは、有機合成化学反応において最も重要な反応である炭素-炭素形成反応を基軸とし、鈴木-宮浦カップリング反応などの検討を行った。触媒として、マイクロ波吸収能の指標である磁性損失係数の大きいナノ粒子を設計・合成し、触媒反応では、反応速度、活性化エネルギーを算出し、通常加熱法と比較することにより、マイクロ波の寄与を解明した。

研究成果の概要（英文）：

In order to demonstrate the enhancement in the chemical reaction caused by the “nonequilibrium local heating”, we have constructed a heterogeneous catalytic reaction system containing the ferromagnetic metal particle catalysts such as Ni.

First, we have successfully prepared face-centered cubic (fcc) Ni nanoparticles having long-chain amine ligands within an extremely short time under microwave irradiation. The particle sizes were controlled using several long-chain amine ligands.

We have demonstrated the enhancement in the C-C coupling reaction caused by the “nonequilibrium local heating” of the surface of the Ni particles under microwave irradiation. Dispersed ferromagnetic particles should act as a catalyst and provide with their surface as a reaction field.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：マイクロ波駆動化学、触媒化学

科研費の分科・細目：

キーワード：マイクロ波、非平衡局所加熱、固体触媒

1. 研究開始当初の背景

現在に至るまで、マイクロ波化学は、有機合成、錯体合成、ナノ粒子合成に適用され、その効果は、反応時間短縮、高収率、選択性

向上が報告されてきた。国際学術論文発表数は、1995年に400報だったものが、2008年には2000報以上にものぼり、極めて注目されている分野といっても過言ではないだろう

う。マイクロ波効果は一般的に熱的效果と熱では説明ができない非熱的效果に分かれるが、論文の多くはマイクロ波効果に対する議論はされていない。特にマイクロ波効果の根幹である非熱的效果の機構解明は、ほとんど進んでおらず、一部の化学者 L. Loupy, C. O. Kappe らにより非熱的效果である遷移状態効果、局所加熱効果の提案がされてきたに過ぎなかった。しかしながら、非熱的效果である遷移状態効果、局所加熱効果は、解明できていないだけでなく、未だ実験的に直接観測さえ捉えることができないでいる。

2. 研究の目的

マイクロ波の優位性を活かした革新的な反応系を構築するためには、マイクロ波非熱的效果を解明し、操ることが必要不可欠である。申請者は、近年、この非熱的效果を引き起こす非平衡局所加熱の観測に成功し、その結果を元に非熱的效果を操る指針を得たので、触媒反応系に適用させようと考えた。本研究目的は、マイクロ波による非平衡局所加熱を用いた革新的触媒反応系を構築することである。ターゲットは、有機合成化学反応において最も重要な反応である炭素-炭素形成反応を基軸とした検討を行う。触媒として、マイクロ波吸収能の指標である磁性損失係数の大きいナノ粒子を設計・合成し、触媒反応では、反応速度、活性化エネルギーを算出し、通常加熱法と比較することにより、マイクロ波の寄与を解明する。

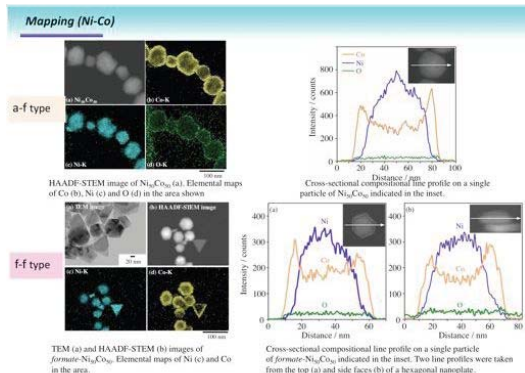
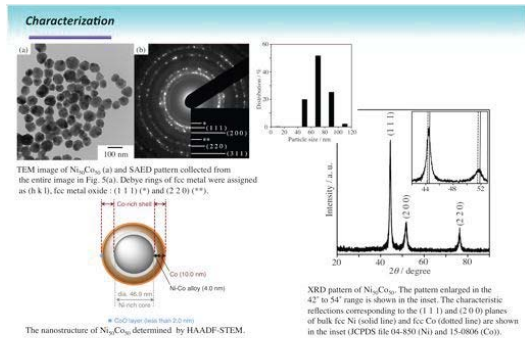
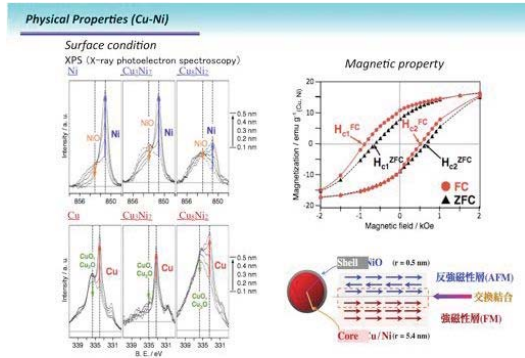
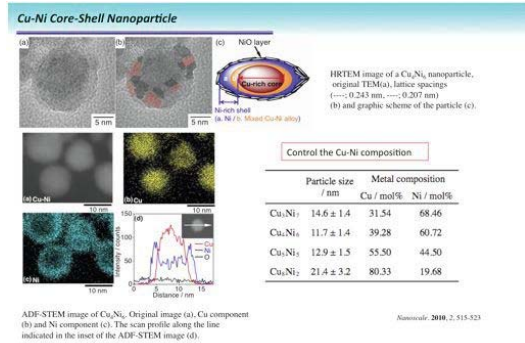
3. 研究の方法

研究は、大きく分けて3段階でおこなう。
 (1) マイクロ波の吸収能が高い(磁性損失係数が大きい)ナノ触媒を設計・合成する。
 (2) ナノ触媒の構造評価、物性解析をおこなう。物性解析からは、特に磁性損失係数を複素透磁率測定から算出し、触媒反応させる際に用いるマイクロ波周波数を決定する。
 (3) 反応のターゲットは、有機合成化学反応において最も重要な反応である炭素-炭素形成反応を基軸とし、鈴木-宮浦カップリング反応、ヘック反応、熊田カップリング反応に焦点を絞り検討を行う。

鈴木-宮浦カップリングのNi触媒からスタートし、①、②の結果を元に触媒条件を決定し、マイクロ波照射条件、反応条件を最適化する。さらには、反応速度定数、活性化エネルギー、活性化パラメーターを算出し、マイクロ波効果がどこに寄与しているのかを追求し、革新的触媒反応系の設計指針を生み出す。

4. 研究成果

(1) マイクロ波吸収能の高いナノ触媒を設計・調製した。金属はニッケルを軸とし、



マイクロ波浸透深度、触媒表面積、触媒分散能を考慮して、10-100 nmのナノ触媒を設計した。1元系では、粒径依存性を検討するためにNiナノ粒子の精密粒径制御をおこない、極めて粒径の揃ったナノ粒子の合成に成功した。2元系では、表面酸化状態や、内

部構造によるマイクロ波との相互作用を解明するために、Ni-Cuコアシェル粒子を設計・合成し、合成時の金属比によりコアシェル比をコントロールすることに成功した。

(2) (1)にて合成したナノ粒子触媒の構造評価、物性評価を行った。本合成法からのNi-Cuナノ粒子は、表面に薄い酸化ニッケル層が確認されたが、酸化銅の存在は確認されなかった。これらの構造は、XRD, TEM, XPS, ADF-STEMで評価し、物性は、SQUID磁化率測定から飽和磁化、残留磁化を求め、ネットワークアナライザーを用いたSパラメーター法測定からは、複素誘電率・複素透磁率を求め、磁性損失係数を算出した。これらの金属触媒は、マイクロ波2.45 GHz, 5.8 GHz照射下で触媒活性が高いことが示唆された。

(3) 炭素-炭素形成反応をターゲットとして、ナノ触媒の粒径依存性やマイクロ波照射条件を検討した。モードはシングルモードマイクロ波装置を用いた場合が最も効率が良かった。ニッケルナノ粒子触媒は、マイクロ波照射下において磁性損失により非平衡局所加熱を引き起こし触媒界面でバルク温度より高温状態を形成し、その結果として通常加熱に比べ短時間、高収率の革新的触媒反応系を築くことに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

(1)

Y. Tsukahara, T. Douke, T. Yamauchi, Y. Wada, "Microwave Effects in Metal-Catalyzed Reactions" Mini-Reviews in Org. Chem. 2011, 8, 334-340 査読有

(2)

T. Yamauchi, Y. Tsukahara, K. Yamada, T. Sakata, Y. Wada, "Nucleation and Growth of Magnetic Ni-Co (Core-Shell) Nanoparticles in a One-Pot Reaction under Microwave Irradiation" Chem. Mater. 2011, 23, 75-84 査読有

(3)

Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada, "In Situ Observation of Nonequilibrium Local Heating as an Origin of Special Effect of Microwave on Chemistry" J. Phys. Chem. C 2010 114, 8965-8970 査読有

(4)

T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Yanagida, T. Kawai, Y. Wada, "Magnetic Cu-Ni (core-shell) nanoparticles in a one-pot reaction under microwave irradiation" Nanoscale 2010, 2, 515-523 査読有

[学会発表] (計3件)

(1)

塚原保徳, 和田雄二, 山内智央, 吉野巖, 石塚章斤 "マイクロ波化学プロセスの産業展開" 日本電磁波応用学会 2011年12月横浜 日本

(2)

Tsukahara Yasunori; Tomohisa Yamauchi; Wada Yuji "Preparation of Metal Nanoparticles under Microwave irradiation" PACIFICHEM 2010 16, Dec, 2010 Hawaii Honolulu

(3)

塚原保徳・山内智央・安田誠・望月大・馬場章夫・和田雄二 "マイクロ波駆動化学による固体ナノ触媒を用いた不均一反応系の構築" 触媒討論会

2010年9月17日山梨県甲府市(山梨大学)

[図書] (計2件)

(1)

石塚章斤, 吉野巖, 塚原保徳, シームシー出版, "マイクロ波化学によるプロセスイノベーションと実用化事例" 2011, 5ページ

(2)

和田雄二, 鈴木榮一, 塚原保徳, 化学工学会, 「化学工学」"マイクロ波により触媒を操る", 2010, 461-464

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

(1)

名称: ニッケルナノ粒子の連続製造装置及び連続製造方法

発明者: 山内智央, 和田雄二, 塚原保徳, 山田勝弘, 野本英朗, 井上修治, 竹腰哲人, 樋口雅一, 河野巧

権利者: 大阪大学, 新日鐵化学, 岩谷産業
種類:

番号: 特願 2011-138767

出願年月日: 平成23年6月22日

国内外の別: 国内

(2)

名称: 複合ニッケルナノ粒子及びその製造方法

発明者: 山内智央, 和田雄二, 塚原保徳, 山田勝弘, 井上修治, 野本英朗, 川端亮次, 奥村治樹

権利者: 大阪大学, 新日鐵化学, 岩谷産業
種類:

番号: 特願 2011-058707

出願年月日: 平成23年3月17日

国内外の別：国内

(3)

名称：鉄酸化物を含有する金属複合ニッケル
ナノ粒子の製造方法及び鉄酸化物を含有す
る金属複合ニッケルナノ粒子

発明者：山内智央、和田雄二、塚原保徳、山
田勝弘、井上修治、野本英朗、川端亮次、奥
村治樹

権利者：大阪大学、新日鐵化学、岩谷産業

種類：

番号：特願 2011-058706

出願年月日：平成23年3月17日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚原 保徳 (TSUKAHARA YASUNORI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任准教授

研究者番号：10397713