

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760735

研究課題名（和文）高密度混合単分子層による触媒反応場の制御

研究課題名（英文）Tunable catalysis by using high-density mixed monolayer

研究代表者

原 賢二（HARA KENJI）

北海道大学・触媒化学研究センター・准教授

研究者番号：10333593

研究成果の概要（和文）：

本申請研究では、触媒調製の新しいアプローチとして、表面上に形成する高密度な2次元分子集合体を利用することによって特異かつ有用な触媒反応場を自在に構築する手法を開発した。本研究では、触媒活性中心を与える金属錯体に加えて触媒反応場を規定する分子を表面上に共存させた高密度な混合単分子層を形成することによって触媒反応場環境を制御する手法を確立することを目指した。その結果、通常困難な選択性や高い触媒回転数および繰り返し利用性を有する触媒反応場の構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：

This research was proposed to establish a novel versatile preparation method to provide unique and demanded catalytic environment by utilizing two-dimensional high-density molecular assembly on surface. Densely-packed mixed monolayer of catalytically active unit and performance-determining unit was set to be key components to realize the targeted purpose. The present research accomplished achievement in preparing several catalyst systems which afford usually difficult selectivity, or high catalyst turnover number and recyclability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：単分子層、金表面、触媒反応場、選択性、協奏機能、触媒調製化学

1. 研究開始当初の背景

高効率・低環境負荷の物質変換プロセスの開発が希求される現在、従来の学問分野の枠組みを超えた新しい触媒設計手法の開発に着手することは重要であろう。

そこで本申請研究では、触媒調製の新しいアプローチとして、表面上に形成する高密度な2次元分子集合体を利用することによって特異かつ有用な触媒反応場を自在に構築する手法を開発することとした。これまでに検討した種々の高密度錯体単分子層の形成

およびそれらの触媒反応への応用の結果、従来の範疇を超える触媒活性や基質選択性を示す触媒系を複数見いだした。このように高密度に分子を集積した系に特異な触媒性能を見いだした例は国内外を問わずほとんど例がない。

2. 研究の目的

本研究では、触媒活性中心を与える金属錯体に加えて触媒反応場を規定する分子を表面上に共存させた高密度な混合単分子層を

形成することによって触媒反応場環境を制御する手法を確立することを着想した。具体的には、①通常困難な選択性を発現する触媒反応場の構築、および、②表面上に隣接する構成ユニット間での協奏的な触媒機能を鍵とする触媒反応の開発を行うこととした。

3. 研究の方法

触媒の調製には、金表面上に形成させたアルカンチオール分子およびジイソシアニド分子の単分子層を主に用いた。これらの単分子層に種々の金属錯体の固定化を行った。構造解析は、X線光電子分光法 (XPS) および高エネルギー加速研究機構におけるX線吸収微細構造 (XAFS) 解析法などにより行った。

4. 研究成果

通常困難な選択性を発現する触媒反応場構築を目指して、反応点から離れた位置の分子構造の選別に取り組んだ。すなわち、反応基質の反応点から離れた位置の分子構造の差異を選別する触媒反応場の構築手法を開発した。その結果、アルキンのヒドロシリル化反応において、高密度ロジウム錯体単分子層触媒の系では、反応点から離れた位置の置換基 (ベンゼン環上パラ位の置換基) の違いによって反応の進行度が非常に大きく異なった。一方で、対照実験として行った均一系触媒の系ではこのような差異は全く確認されなかった。

また、より多くの触媒反応への適用を目的として、ジイソシアニド銅錯体単分子層を金表面上に形成することに着手した。銅の前駆体の種類、調製時間等の検討を種々行い、高密度な銅錯体単分子層の形成を示唆する結果を得た。作製した錯体単分子層が特徴ある触媒として機能する反応系を精査した結果、C-H結合の切断を伴う反応において高い触媒能が確認された。

さらに、ニッケル種を固定化したジイソシアニド錯体単分子層は、炭素-炭素不飽和結合の水素付加反応に高い触媒回転数と繰り返し利用性を示した。

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5件)

(1) Chuanxia Jiang, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有、52巻、2013、in press 印刷中

DOI : 10.1002/anie.201300469

(2) Hara, K.; Akahane, S.; Wiench, J. W.; Burgin, B. R.; Ishito, N.; Lin, V. S.-Y., Fukuoka, A.; Pruski, M, Selective and Efficient Silylation of Mesoporous Silica: A Quantitative Assessment of Synthetic Strategies by Solid-State NMR *J. Phys. Chem. C*, 査読有、116巻、2012, 7083-7090

DOI:10.1021/jp300580f

(3) S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, Intrinsic Catalytic Role of Mesoporous Silica in Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen, *Chem. Eur. J.*, 査読有、18巻、2012, 4738-4747

DOI: 10.1002/chem.201102256

(4) M.-L. Lin, K. Hara, Y. Okubo, M. Yanagi, H. Nambu, A. Fukuoka, Remarkable effect of ordered mesoporous carbon support in tantalum oxide-catalyzed selective epoxidation of cyclooctene, *Catal. Commun.*, 査読有、12巻、2012, 1228-1230

DOI : 10.1016/j.catcom.2011.04.023

(5) S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, 1-Butanol Synthesis from Ethanol over Strontium Phosphate Hydroxyapatite Catalysts with Various Sr/P Ratios, *Journal of Catalysis*, 査読有、296巻、2012、24-30

DOI : 10.1016/j.jcat.2012.08.019

[学会発表] (計21件)

① 原 賢二、Sachin Jagtap、梶 義規、田 旺帝、福岡 淳, Densely Packed Monolayer of Metal-Diisocyanide on Gold Surface; Preparation and Application in Catalysis, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013 (招待講演), 2013年06月26日, Ramada Plaza Jeju Hotel (大韓民国)

② 原 賢二、規整表面上での金属錯体の高密度固定化による新規触媒の開発、触媒学会千葉地区講演会「高付加価値生成物合成に向けた新規触媒の開発」(招待講演), 2013年06月14日, 千葉大学西千葉キャンパス (千葉市)

③ 原 賢二、Sachin Jagtap、難波 光太郎、梶 義規、田 旺帝、朝倉 清高、福岡

淳, 高密度ジイソシアニド-金属錯体単分子層の特異な触媒機能とXAFS構造解析, 第30回PFシンポジウム, 2013年03月15日, つくば国際会議場 (つくば市)

- ④ 原 賢二, Sachin Jagtap, 難波 光太郎, 梶 義規, 福岡 淳, 規整表面上における高密度金属錯体単分子層の形成と触媒反応への応用, 平成24年度日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会 (招待講演), 2013年03月11日, 日本大学工学部 (郡山市)
- ⑤ K. Hara, K. Namba, S. Jagtap, Y. Kaji, W. J. Chun, A. Fukuoka, Densely Packed Monolayer of Rh- and Cu-Diisocyanide on Gold Surface as Platforms for Highly Active and Selective Catalysis, Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC) 2012 (招待講演), 2012年10月21日, Angkor Century Resort & Spa (Cambodia)
- ⑥ 難波 光太郎, 原 賢二, 福岡 淳, 金表面上におけるジイソシアニド銅錯体単分子層の作製と触媒反応への応用, 第110回触媒討論会, 2012年09月24日, 九州大学伊都キャンパス (福岡市)
- ⑦ 原 賢二, 難波 光太郎, 福岡 淳, 金表面上におけるジイソシアニド銅錯体単分子層の作製と触媒反応への応用, 第59回有機金属化学討論会, 2012年09月14日, 大阪大学吹田キャンパス (吹田市)
- ⑧ 原 賢二, Sachin Jagtap, 梶 義規, 福岡 淳, Monolayer of Diisocyanide on Gold Surface as a Platform for Rh-Catalyzed Selective Hydrogenation, The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (Gold 2012), 2012年9月7日, 京王プラザホテル東京 (東京都新宿区)
- ⑨ 原 賢二, Sachin Jagtap, 梶 義規, 福岡 淳, Densely packed monolayer of metal complex on gold surface as platform for selective catalysis, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals (ZMPC) 2012, 2012年07月29日, アステールプラザ (広島市)
- ⑩ 原 賢二, Sachin Jagtap, 梶 義規, 福岡 淳, Monolayer of diisocyanide on Au surface as a platform for Rh catalysis of 1,4-hydrogenation of

α, β -unsaturated carbonyl compounds, 15th International Congress on Catalysis 2012, 2012年7月4日, International Congress Center Munich (ドイツ)

- ⑪ 原 賢二, 表面上での金属ジイソシアニド錯体単分子層の形成と有機分子変換反応への応用, 電気化学会北海道支部第18回若手研究者交流会 (招待講演), 2012年06月24日, おたる自然の家おこばち山荘 (小樽市)
- ⑫ 原 賢二, Sachin Jagtap, 梶 義規, 福岡 淳, Monolayer of diisocyanide on Au surface as a platform for Rh catalysis of 1,4-hydrogenation of α, β -unsaturated carbonyl compounds, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS) 2012, 2012年05月17日, 仙台国際センター (仙台市)
- ⑬ 難波 光太郎, 原 賢二, 福岡 淳, ジイソシアニド金属錯体単分子層の形成と触媒への応用, 化学系学協会北海道支部2012年冬季研究発表会, 2012.1.31, 北海道大学 (札幌市)
- ⑭ 原 賢二, Sachin Jagtap, 梶 義規, 福岡 淳, Preparation and Catalysis of Monolayer of Rh-diisocyanide on Gold Surface, CRC International Symposium on Green & Sustainable Catalysis: from Theoretical and Fundamental Aspects to Catalyst Design, 2012.1.26, 北海道大学 (札幌市)
- ⑮ 原 賢二, 規整表面上での触媒反応場の構築と応用触媒学会横浜地区講演会 (招待講演) 2012.1.24, 東京工業大学 (横浜市)
- ⑯ 原 賢二, 規整表面上での触媒反応場の構築と応用, 長崎大学第2期中期目標・中期計画重点研究課題「次世代エネルギー物質科学の基盤構築」平成23年度第1回講演会 (招待講演) 2011.12.8, 長崎大学 (長崎市)
- ⑰ 原 賢二, Densely Packed Monolayer of Rh-Diisocyanide on Gold Surface as Recyclable Catalyst for Hydrogenation of Enones, International Symposium and the Third Iwasawa Conference on

Catalysis and Surface Science for Efficient Utilization of Carbon Resources and Related Topics (招待講演), 2011.12.4, アモイ大学(中国)

(3)連携研究者
なし

- ⑱ 原 賢二, Densely Packed Monolayer of Metal Complex on Gold Surface: Application in Selective Catalysis, 9th Asian Conference on Chemical Sensors (招待講演), 2011年11月15日, Chientan Youth Activity Center (台湾)
- ⑲ 原 賢二, Sachin Jagtap, 梶 義規, 福岡 淳, 金表面上におけるロジウムージイソシアニド錯体単分子層の形成と触媒機能, 統合物質創製化学推進事業 第2回統合物質シンポジウム「化学合成力と機能創出」, 2011.11.6, 名古屋大学(名古屋市)
- ⑳ 原 賢二, Preparation and Catalysis of Densely Packed Monolayer of Rhodium-Diisocyanide Monolayer on Gold Surface, The 14th Asian Chemical Congress 2011(招待講演), 2011.9.8, クイーンシリキットコンベンションセンター(タイ)
- ㉑ 原 賢二, 金表面上に高密度に集積化した単分子層を利用する触媒反応, ワークショップ「ナノ粒子触媒の構造制御と表面化学」, 2011.6.28, 北海道大学(札幌市)

[図書]

- ①原 賢二、金属錯体単分子層の高密度化・構築と新規触媒反応場としての応用、触媒の設計・反応制御事例集, 技術情報協会, 2013, 72-79

[その他]

ホームページ

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

原 賢二 (HARA KENJI)
北海道大学・触媒化学研究センター・
准教授
研究者番号: 10333593

(2)研究分担者

なし