

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630410

研究課題名(和文) 光による量論試剤の触媒化

研究課題名(英文) Conversion of stoichiometric reaction to catalytic reaction by light irradiation

研究代表者

満留 敬人 (Mitsudome, Takato)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：00437360

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：量論反応を触媒反応へと変換することは分子変換において極めて重要である。量論反応であるC-H結合活性化を経たアミノ基のbenzoxazoleへの導入反応を半導体酸化物に固定化した銀ナノ粒子触媒を用いて、光照射下にて検討した。0価の銀ナノ粒子では全く反応は進行しなかったが、酸化物固定化銀イオンでは反応が進行した。しかしながら、銀イオン種のリーチングが起こり、銀イオン種から銀ナノ粒子への還元さらに銀ナノ粒子から銀イオン種への光による再酸化はおこらなかった。

研究成果の概要(英文)：A conversion of stoichiometric reaction into catalytic reaction is of significant in molecular transformations. It is known that stoichiometric amounts of silver can promote decarbonyl amination of benzoxazole through C-H activation. In this research, decarbonyl amination of benzoxazole using silver nanoparticles was investigated under light irradiation. Metal oxides-supported 0 valent silver nanoparticles did not proceed the decarbonyl amination. In contrast, metal oxide-supported silver ion promoted the reaction. However, leaching of silver ion from metal oxide occurred and catalytic cycle involving reduction of silver ion to silver nanoparticles following by re-oxidation of silver nanoparticles to silver ion by the light irradiation did not take place.

研究分野：触媒設計

キーワード：銀ナノ粒子 触媒 光 有機合成

1. 研究開始当初の背景

光触媒は、水の分解反応・有害物質の分解など通常の熱触媒では困難な反応が進行することが知られ、その性質は既に幅広い分野で実用化されている。近年では、光触媒のファインケミカル合成への応用例も増えている。しかしながら、現在の光触媒によるファインケミカル合成は、既存の触媒反応を光エネルギーにより常温で駆動させることが主な研究対象となっており、通常の熱エネルギーでは触媒反応とならない反応を光により進行させる、真に光を必要とするファインケミカル合成を指向した研究はほとんどなされていない。

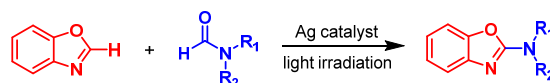
研究代表者はこれまでに液相での触媒作用が殆ど研究されていなかった銀ナノ粒子を特定の酸化物担体上に固定化すると銀と酸化物担体との協奏的触媒作用が発現し、液相での分子変換反応が高効率に進行することを見出してきた。一方、有機合成分野では、古くから銀イオンが量論酸化剤として種々の反応に利用されており、銀イオンは反応中に還元され、銀メタル廃棄物として析出するため、高価な銀の大量使用、生成物への金属の混入が問題となっている。また光化学では、半導体上の銀ナノ粒子に可視光または近赤外光を照射すると半導体と銀ナノ粒子との界面で表面プラズモン共鳴に基づく光誘起電荷分離が起こり、銀ナノ粒子は銀イオンへ酸化されることが知られている。これらの知見を基に研究代表者は、半導体酸化物上に調製した銀ナノ粒子を用い、銀による量論反応を光照射下で行えば、光誘起による銀の酸化と反応による銀の還元を繰り返すことから、量論試剤である銀は触媒化するのではないかという着想に至った。

2. 研究の目的

本萌芽研究では、これまで試みがなされていない“光を利用した量論試剤の触媒化”を目的とした。従来の量論試剤を用いて行われる酸化反応系に金属ナノ粒子の光誘起電荷分離効果を組み合わせることで還元された金属試剤を再酸化し触媒化を試みる。

3. 研究の方法

種々の酸化物半導体 (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO) 表面上に銀ナノ粒子の固定化を試みた。調製時の種々のパラメータを変化させ、粒子サイズの異なる銀ナノ粒子を調製し、銀を量論試剤として用いる反応系における触媒活性を光照射下にて評価した。銀を用いた量論反応のモデル反応として、光学活性なアミノ基を C-H 結合活性化を経て benzoxazole に導入するという非常に有用かつ難易度の高い反応 (S. Chang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9127.) を検討した (Scheme 1)。本反応は量論の銀試剤によってのみ進行することが知られており、銀による触媒反応の例はない。よって本研究の達成は銀による初めての触媒反応例となる。

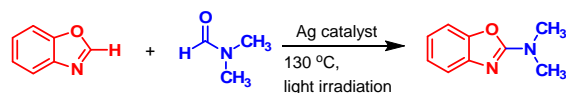


Scheme 1 Decarbonylative amination of benzoxazole

4. 研究成果

硝酸銀及びテトラフルオロホウ酸銀を前駆体として、水溶液中に種々の酸化物半導体を加え、塩基による析出沈殿を行った後に水素、エチレングリコール及び KBH_4 を用いて還元することによって、直径 20nm 以下の銀ナノ粒子を SnO_2 , In_2O_3 , ZnO 上に固定化することができた。

得られた酸化物半導体固定化銀ナノ粒子を用いて、大気雰囲気、光照射下 130 °C にて benzoxazole と DMF との反応を行い、benzoxazole のアミノ化を検討したが、全く反応が進行しなかった (Scheme 2)。

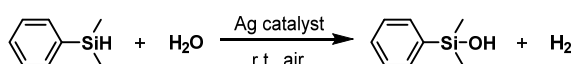


Scheme 2 Decarbonylative amination of benzoxazole with DMF

調製した銀ナノ粒子が 0 価であるため、銀イオンによる量論的な benzoxazole のアミノ化反応が進行しなかったためであると考え、酸化物半導体に炭酸銀を含浸担持させた固体銀触媒を調製し、本反応を再度検討したところ、反応が trace 量であるが進行した。反

応条件の最適化を検討したが、半導体に固定化した銀イオンは触媒的に機能しなかった。これは反応中、酸化半導体から銀イオン種のリーチングが起こり、反応より還元された銀種の半導体上への生成及び光による銀イオン種への再酸化が進行しなかったためと考えられる。今後、銀イオンを強力に酸化半導体に固定化する手法の開発を行い、反応より還元された銀種の半導体上への生成及び光による銀イオン種への再酸化が効率よく進行する反応系の開発を目指す。

また、本課題を検討していく中で、固定化銀ナノ粒子触媒とヒドロシランを水存在下、大気雰囲気にて反応させると、銀ナノ粒子と酸素分子が相互作用を起こし、極めて効率よくヒドロシランからシラノールへと変換できることを見出した。興味深いことに、ここで酸素分子は消費されず、銀ナノ粒子の活性を向上させる配位子のように振る舞うことがわかった (Scheme 3)。これは、銀ナノ粒子の触媒作用があまり研究されていない中で、他の金属ナノ粒子よりも高い触媒活性を示す特異な例である。得られた銀ナノ粒子の触媒活性についても今後より詳細に検討していく。



Scheme 3 Aqueous oxidation of hydrosilane using Ag NP catalysts in the presence of O₂

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 12 件)

Takato Mitsudome, Tepei Urayama, Kenji Yamazaki, Yosuke Maehara, Jun Yamasaki, Kazutoshi Gohara, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes, ACS Catalysis 2016, 6(2), 666-670, 査読有, Doi:10.1021/acscatal.5b02518

Tepei Urayama, Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro

Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, O₂-enhanced Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in Selective Oxidation of Hydrosilanes to Silanols, Chem. Lett., 2015, 44 (8), 1062-1064, (査読有), <http://doi.org/10.1246/cl.150379>

Takato Mitsudome, Masaaki Yamamoto, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, One-step Synthesis of Core-Gold/Shell-Ceria Nanomaterial and Its Catalysis for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (42), 13452-13455, (査読有), Doi:10.1021/jacs.5b07521

Takato Mitsudome, Tepei Urayama, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Amines or Amides Using Supported Gold Nanoparticles, Chem. Eur. J., 2015, 21(8), 3202-3205, (査読有), Doi:10.1002/chem.201405601

Takato Mitsudome, Tepei Urayama, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Amines or Amides Using Supported Gold Nanoparticle, Chem. Eur. J. 2015, 21(8), 3202-3205, (査読有), DOI:10.1002/chem.201405601

Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective C-C Coupling Reaction of Dimethylphenol to Tetramethyldiphenoquinone Using Molecular Oxygen Catalyzed by Cu Complexes immobilized in Nanospaces of Structurally-ordered Materials, Molecules, 2015, 20(2), 3089-3106 (査読有), <http://dx.doi.org/10.3390/molecules20023089>

Tomoo Mizugaki, Takayuki Yamakawa, Yuki Nagatsu, Zen Maeno, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Direct Transformation of Furfural to 1,2-Pentandiol Using a Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticle Catalyst, ACS Sustainable Chemistry & Engineering,

2014, 2(10), 2243-2247 ,(査読有),
DOI:10.1021/sc500325g

Takato Mitsudome, Yusuke Takahashi,
Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa,
Kiyotomi Kaneda , Hydrogenation of
Sulfoxides to sulfides under Mild
Conditions Using Ru Nanoparticle
Catalysts ,Angew. Chem. Int. Ed. , 2014,
53,8348-8351 , (査読有) ,
DOI:10.1002/anie.201403425

Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo
Mizugaki, Koichiro Jitsukawa,
Kiyotomi Kaneda , Selective Synthesis
of Rh5 Carbonyl Clusters within a
Polyamine Dendrimer for
Chemoselective Reduction of Nitro
Aromatics , Chem. Commun. , 2014,
50(49),6526-6529 , (査読有) ,
DOI:10.1039/C4CC00976B

[学会発表](計 43 件)

満留敬人, 高選択的還元反応を進行さ
せる金属ナノ粒子の開発と XAFS による
構造解析, 日本化学会第 96 春季年会,
2016.3.25, 同志社大学(京都府京田辺
市)

満留敬人, 前野禅, 水垣共雄, 實川浩
一郎, 金田清臣, コア-金/シェル-セ
リアナノ粒子触媒の簡便合成とアルキ
ンの高選択的部分水素化反応への応用,
2016.3.24, 同志社大学(京都府京田辺
市)

満留敬人, 高難度還元反応を促進させ
るナノ粒子触媒の設計, 平成 27 年度触
媒学会・触媒工業協会交流サロン,
2015.12.11, 日本化学会館(東京都千代
田区)

満留敬人, 金属ナノ粒子触媒を用いた
環境調和型分子変換システムの開発,
第 116 回触媒討論会, 2015.9.17, 三重
大学(三重県津市)

満留敬人, コア-シェル型金属ナノ粒
子の精密設計とその触媒作用, 第 53 回
触媒研究懇談会, 2015.7.23-24, ANA ク
ラウンプラザホテル長崎グラバーヒル
(長崎県長崎市)

満留敬人, 浦山鉄平, 前野禅, 水垣共雄,
實川浩一郎, 金田清臣, 金ナノ粒子触
媒を用いたシラン化合物と活性水素化
合物との脱水素カップリング反応~分
子状酸素の特異的促進効果~, 日本化学
会第 95 春季年会, 2015.3.28, 日本大学
(千葉県船橋市)

満留敬人, 浦山鉄平, 前野禅, 水垣共雄,
實川浩一郎, 金田清臣, 固体化金ナノ
粒子触媒シラン化合物と活性水素化
合物との脱水素カップリング反応~分
子状酸素の特異的促進効果~, 第 47 回
酸化反応討論会, 2014.11.14 ~
2014.11.15, 市民会館崇城大学ホール
(熊本県熊本市)

満留敬人, 林寛司, 前野禅, 水垣共
雄, 實川浩一郎, 金田清臣, デンドリ
マーのナノ空孔構造を利用した新規触
媒活性種の創製, 第 114 回触媒討論会,
2014.9.26, 広島大学(広島県東広島市)

Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo
Mizugaki, Koichiro Jitsukawa,
Kiyotomi Kaneda, Conceptual Design of
Ag@CeO2 Core Shell Nanocomposite
Catalyst for Highly Chemoselective
Hydrogenations, TOCAT7, 2014.6.2,
京都テラサ(京都府京都市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/home.html>

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