

国際共同研究事業 平成 3 1 年度実施報告書

令和 2 年 3 月 31 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者

所属機関・部局 首都大学東京・都市環境科学研究科

(ふりがな)

職・氏名 准教授・石田 玉青

1. 事業名 国際共同研究事業 中国との国際共同研究プログラム (JRP with NSFC)
2. 研究課題名 (和文) 持続可能な社会実現のための環境調和型化学プロセスの開発
(英文) Development of environmentally benign chemical processes for sustainable society
3. 共同研究実施期間 (全採用期間)
令和 2 年 1 月 1 日 ~ 令和 6 年 12 月 31 日 (5 年 0 ヶ月)
4. 研究参加者 (代表者を含む)
(1) 日本側参加者 3 名 (2) 相手国側参加者 4 名
5. 主要な物品購入状況 (単価 (一品又は一組) 若しくは一式の価格が 50 万円以上のものを購入した場合は記載)

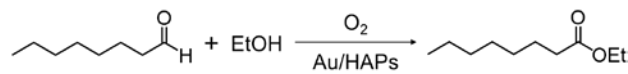
物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名	備考
高速液体 クロマト グラフ	島津製作所 Prominence	1	4,950,000	4,950,000	首都大学東京	

備考：本事業の委託費と他の経費とを合算使用の際は、合算使用した旨を備考欄に記載した上で、金額は本事業の委託費によるもののみ計上してください。

8. 研究実施状況

(1) アルデヒドの酸化的エステル化による 一段エチルエステル合成

中国側がハイドロキシアパタイト(HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)ならびに Ca やアニオンを置換した種々の置換 HAP を調製し、日本側で金ナノ粒子を担持した Au/置換 HAPs 触媒を調製した。得られた触媒について、SPring-8 ならびに佐賀県立九州シンクロトン光研究センター



Scheme 1 酸化的エステル化反応.

において X 線吸収分光法により構造解析を行った。Au/HAP では、酸素雰囲気下での熱処理によって HAP の薄い層が金ナノ粒子の表面を一部覆う酸化的な Strong-metal support interaction (SMSI)を示すことが、中国側の Wang らによって報告されている。首都大ならびに北大の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察の結果、種々の置換 HAPs でも酸素雰囲気下の熱処理により SMSI が観察された一方で、水素雰囲気下の熱処理では SMSI が観察されないことを確認した(Figure 1)。また、種々の Au/置換 HAPs を用いてオクタナールの酸化的エステル化による一段エステル合成を検討した(Scheme 1)。置換イオンの種類によって触媒活性は変化し、スクリーニングの結果、Ca を Sr に置換した Au/SrHAP で最も高い触媒活性が得られた。更に、酸素ならびに水素雰囲気下で熱処理した Au/SrHAP 触媒を比較すると、SMSI を有する酸素処理した Au/SrHAP_{O₂}の方が、水素で処理した SMSI を持たない Au/SrHAP_{H₂}よりも金ナノ粒子サイズが同程度であるにもかかわらず、高い触媒活性を示した。SMSI による電子状態の変化により、金ナノ粒子の触媒活性が向上したと考えられる。

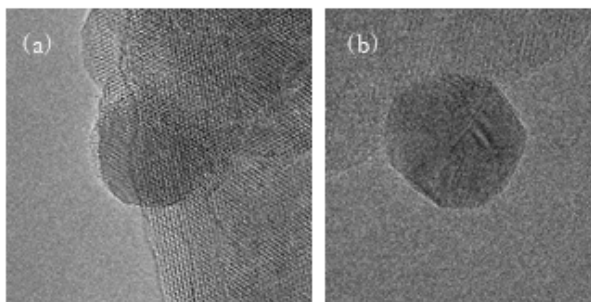
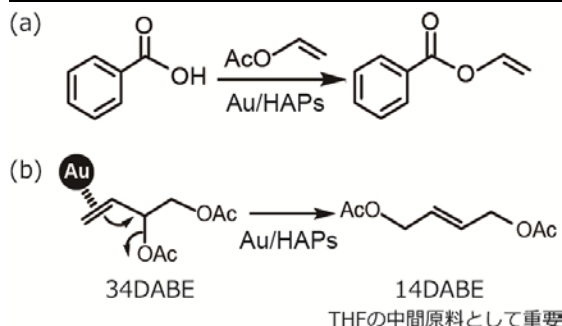


Figure 1 Au/SrHAP_{O₂} (a) と Au/SrHAP_{H₂} (b) の TEM 画像.

(2) アルケンの異性化による有用化合物の合成



Scheme 2 (a) ビニル基交換反応と (b) アルケンの異性化反応.

Au/HAP 触媒では酸化的 SMSI により金ナノ粒子のカチオン性(ルイス酸性)が増大することが知られている。これを利用して、種々の Au/置換 HAPs を用いたアルケンの活性化を鍵とする安息香酸と酢酸ビニルとのビニル基交換反応(Scheme 2a)ならびに 3,4-ジアセトキシ-1-ブテン(34DABE)から 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(14DABE)への異性化反応(Scheme 2b)を検討した。触媒スクリーニングの結果、ビニル基交換反応における触媒活性序列は、Au/HAP_{H₂} \cong Au/HAP_{O₂} < Au/SrHAP_{H₂} < Au/SrHAP_{O₂} となった。34DABE の異性化反応においても同様に Au/SrHAP が Au/HAP よりも高い触媒活性を示した。CO を吸着分子とする拡散反射 FTIR 測定により金の電子状態を見積もった結果、触媒活性序列が Au^{δ+}性の増大と関連していることが示唆された。

2020 年 2 月末に日本側研究者が中国を訪問して研究打合せを行う計画をしていたが、新型コロナウイルスの流行により中国出張をキャンセルし、参加予定であった国内学会も開催中止となったため、一

部計画を変更した。

9. 研究発表（平成 31 年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（ 2 ）件 うち査読付論文 計（ 2 ）件

通番	共著の有無*	論文名、著者名等**
1		Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes, T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta, Chem. Rev., 120, 464–525 (2020).
2		CO ₂ Reduction to Methanol on Au/CeO ₂ Catalysts: Mechanistic Insights from De-Activation and SSI TKA Measurements, A. Rezvani, A. M. Abdel-Mageed, T. Ishida, T. Murayama, M. Parlinska-Wojtan, R. J. Behm, ACS Catal., in press.

〔学会発表〕 計（ 2 ）件 うち招待講演 計（ 0 ）件

通番	共著の有無*	標題、発表者名等**
1		強い金属—担体相互作用(SMSI)を利用した置換ハイドロキシアパタイト担持金ナノ粒子触媒による3,4-diacetoxybut-1-eneの異性化反応, 中山晶皓・袖永竜生・Y. Gangarajura・竹歳絢子・村山徹・本間徹生・坂口紀史・嶋田哲也・高木慎介・春田正毅・J. Wang・石田玉青, 第125回触媒討論会, 東京, 2020年3月.
2		担持金ナノ粒子触媒を用いたフルフルール酸化反応における担体が与える影響と金粒子サイズの効果, 望月ちひろ・林明月・竹歳絢子・石田玉青・穴戸哲也・中嶋清隆・春田正毅・村山徹, 第125回触媒討論会, 東京, 2020年3月.

〔図 書〕 計（ 1 ）件

通番	共著の有無*	題名、著者名等**
1		Gold Nanoparticles for Oxidation Reactions: Critical Role of Supports and Au Particle Size, T. Ishida, A. Taketoshi, M. Haruta, Springer, "Topics in Organometallic Chemistry, "Nanoparticles in Catalysis" (S. Kobayashi, Ed.), in press.

- * 相手国研究代表者との共著（共同発表）がある場合は○、相手国研究代表者との共著であり謝辞等に事業名を明記している場合は◎と記入。
- ** 当該発表等を同定するに十分な情報を記載すること。例えば学術論文の場合は、論文名、著者名、掲載誌名、巻号や頁等、発表年（西暦）、学会発表の場合は標題、発表者名、学会等名、発表年（西暦）、著書の場合はその書誌情報、など（順番は入れ替わってもよい）。
- *** 足りない場合は適宜行を追加すること。

1. この報告書は、最終年度を除く毎年度提出してください。
2. 本会の事業報告等に記載するための適当な図・写真等があれば、説明を付して添付してください。
3. この報告書は、本共同研究の成果として本会ウェブサイトに掲載します。また、この報告書を本会の事業報告として刊行する場合、内容に影響しない範囲で修正を行うことがあります。
4. 知的財産権等の事情で本報告書の一部の公開を希望しない場合は、対応についてあらかじめ本会担当者に相談してください。