

1. 氏名	山添 誠司
2. 所属機関	東京都立大学 大学院理学研究科
3. 研究題目	二酸化炭素変換反応に活性な複合クラスター触媒の創製
4. 研究の目的:	<p>本研究では酸化・還元触媒作用をもつ金属クラスターと酸・塩基触媒作用を持つ金属酸化物クラスターを複合化させる新しい手法を開発するとともに、金属-金属酸化物界面をデザインし、反応空間（サイズ、組成、界面構造）を原子レベルで自在に設計可能な担持複合クラスター触媒を新たに開発する。これにより、酸化・還元能と酸・塩基能の両機能を併せ持つ、多元機能触媒を創製する。目的を達成するために、以下の研究を計画的に進める。</p> <ol style="list-style-type: none"> ① 新しい複合金属酸化物クラスターの開発 ② 配位子保護金属クラスター—金属酸化物クラスター複合化技術の開発 ③ 担持金属—金属酸化物クラスター複合触媒の合成法の開発 ④ 複合金属酸化物クラスター固体触媒を用いた N-ホルミル化触媒反応系の開発
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<ol style="list-style-type: none"> ①複合金属酸化物クラスター固体触媒の合成と塩基触媒能の評価 <p>Nb と Ta からなる複合金属酸化物クラスターを新たに合成し、その塩基触媒活性を評価した。(Nb,Ta)₆O₁₉ 酸化物クラスターは改良固相法、溶解析出法、マイクロウェーブ加熱法を駆使して合成した。合成したクラスターの構造は XRD, FT-IR, XAFS により評価した。塩基触媒活性は Knoevenagel 縮合反応により評価した。</p> ②配位子保護金属クラスター—金属酸化物クラスター複合材料の合成と熱安定性評価 <p>配位子保護金属クラスター MAu₈(PPh₃)₈ (M = Au, Pd, Pt) を精密合成し、金属酸化物クラスター PMo₁₂O₄₀ と複合化させることで複合クラスター材料を新たに合成した。配位子保護金属クラスターおよび複合クラスター材料の合成は ESI-MS, XRD, 単結晶 X 線構造解析, XAFS により確認した。触媒応用を目指して、これら複合クラスター材料の熱的安定性を TG-DTA-MS により調べた。</p> ③担持金属—金属酸化物クラスター複合材料の合成と二元機能触媒作用の解明 <p>含浸担持法と気相還元法により調製した担持金属材料に吸着法により種々の金属酸化物クラスターを吸着させることで複合材料を合成した。構造や電子状態は XRD, STEM, XAFS, XPS により評価した。合成した複合触媒の触媒作用は、ニトロ化合物の水素化反応により評価した。</p> ④貴金属イオン含有金属酸化物クラスターによる二酸化炭素変換反応 <p>Pt イオンを含む複合酸化物クラスター Pt(Nb₆O₁₉)₂ を合成し、二酸化炭素変換反応に用いた。クラスターは水熱合成法により合成し、構造評価は XRD, ESI-MS, FT-IR, XAFS により行った。次にこのクラスターを用いて CO₂, H₂ 存在下、ピペリジンへの N-ホルミル化反応を 130°C, メタノール中で行った。反応前後の触媒は FT-IR, XRD, XAFS により評価した。</p>

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

① 複合金属酸化物クラスター-固体触媒の合成と塩基触媒能の評価

合成した $\text{Na}_{9-n}\text{H}_n(\text{Nb,Ta})_6\text{O}_{19}$ は XRD, XAFS, FT-IR により評価した. XRD 及び Nb-K 殻および Ta-L₃ 殻 FT-EXAFS から Nb と Ta が複合化した金属酸化物クラスターが合成できていることを確認した. また, Ta の量が多くなると $n=0$ となり, $(\text{Nb,Ta})_6\text{O}_{19}$ の構造が僅かに対称性が高く, DFT 計算から塩基性が向上することが予想された. 次に, 種々の Nb/Ta 比で合成した $\text{Na}_7\text{H}(\text{Nb,Ta})_6\text{O}_{19}$ を用いて Knoevenagel 縮合反応を行った. Knoevenagel 縮合反応では用いるニトリルの官能基を変えることでプロトンを引き抜くための pKa を変えることができる. これにより, 合成した複合金属酸化物クラスターの塩基強度を評価した. これらすべてのクラスターは pKa = 23.8 のプロトンを引き抜く強塩基触媒であることがわかった. また Ta の量を増やしていくと塩基触媒作用が大きくなり, これは構造の歪みの解消に起因すると思われる表面酸素原子の電子密度と相関があることがわかった. 以上より, 表面酸素の電子密度を向上させることが強塩基触媒作用に寄与すると結論した.

② 配位子保護金属クラスター—金属酸化物クラスター複合材料の合成と熱安定性評価

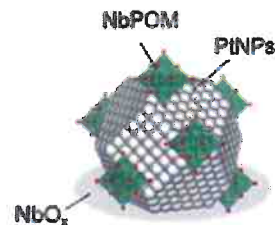
配位子保護金属クラスター $\text{MAu}_6(\text{PPh}_3)_8$ ($M = \text{Au, Pd, Pt}$) の精密合成は ESI-MS, XRD, UV-Vis により確認した. この配位子保護金属クラスターはカチオン性のクラスターであることから, アニオン性の金属酸化物クラスター ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) と複合化することでイオン結晶を形成すると考えた. そこでこれらクラスターが溶解した溶液を混ぜたところ, 固体が析出した. 単結晶 X 線結晶構造解析から, クラウン構造をもつ $\text{MAu}_6(\text{PPh}_3)_8$ と $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ が 1:1 で反応してできた塩であることがわかった. 次にこれら複合クラスターを加熱し, 熱的安定性を評価した. $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_8$ ではコアの Au_6 が 475 K で融解し, その後, 配位子が脱離することがわかった. 一方, $\text{PdAu}_6(\text{PPh}_3)_8$ 及び $\text{PtAu}_6(\text{PPh}_3)_8$ では, 異種金属をドープしたことでコアの熱安定性が向上し, 配位子が脱離するまで (>490-550 K) クラスタの分解は起こらなかった. このように, 異種金属を 1 原子だけドープすることでクラスターの熱的安定性を向上させられることを見出した.

③ 担持金属—金属酸化物クラスター複合材料の合成と二元機能触媒作用の解明

塩基析出法によりアルミナ担持金触媒 ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を合成した. その後, Nb_6O_{19} クラスタを吸着法により担持 Au 粒子表面に吸着させた ($\text{Nb}_6\text{-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$). 担持した Au ナノ粒子は 2-4 nm 程度であったが, クラスタを吸着させることで粒子径が大きくなっていること, Au 粒子表面に Nb_6O_{19} クラスタが吸着していることを STEM および EDX 測定により明らかにした. また, クラスタを吸着させることでクラスターから Au 粒子への電子供与があることが XPS によりわかった. 次に合成した $\text{Nb}_6\text{-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いてニトロフェノールの水素化反応を行ったところ, 選択的にアミノフェノールを生成することがわかった. クラスタ吸着前の $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の活性は半分以下であったこと, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ではほとんど反応が進行しなかったこと, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に塩基である K_2CO_3 を加えると $\text{Nb}_6\text{-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と同程度の活性を示したことから, Nb_6O_{19} が塩基サイトとして担持 Au 粒子が還元サイトとして機能する二元機能触媒であることがわかった.

④ 貴金属イオン含有金属酸化物クラスターによる二酸化炭素変換反応

複合酸化物クラスター $\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2$ の合成は, ESI-MS, FT-IR, XRD, XAFS により確認した. 次に $\text{Pt}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2$ を用いて二酸化炭素を用いたピペリジンのホルミル化反応を行ったところ反応が選択的に進行し, 1-ホルミルピペリジンが生成した. XAFS や STEM により反応後の触媒の構造を調べたところ, 一部の Nb 種はバルクの NbO_x になり, 一部は Nb_6O_{19} として存在していることがわかった. また, Pt は凝集して Pt ナノ粒子になっていた. 反応によって生成した Nb_6O_{19} -Pt/NbO_x がピペリジンのホルミル化反応に活性を示し, 二酸化炭素の活性化と水素化を同時に引き起こす二元機能触媒であることがわかった.



生成した Nb_6O_{19} -Pt/NbO_x 二元機能触媒

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

本研究は、金属クラスターの触媒作用を決定づける活性サイト、界面構造を制御し、これら因子の効果を浮き彫りにする基盤的研究であると同時に、これら因子を制御することで高難度有機合成反応の開発を目指すものであり、触媒の分野だけでなくクラスター科学、機能性材料の分野にも新たな知見をもたらす。また、本研究で開発する複合クラスター触媒は、何種類もある金属ナノ粒子と金属酸化物クラスターの組み合わせにより多様な多元機能触媒としても応用することができ、今後の触媒化学の中核を担う新しい分子技術となると確信している。

7.2_社会的価値:

化石資源に変わる新しい炭素源として二酸化炭素が注目を集めており、二酸化炭素を有効な化成品に変換する革新的化学技術を基盤とした都市社会の構築が最重要課題となっている。また、日本が抱える諸問題（省エネルギー対策、廃棄物削減等）を考えると環境低負荷型の化学プロセスの構築には高度に設計された高活性・高選択的な革新的な触媒の開発が極めて重要である。本研究では、合成化学の重要な素反応のひとつである C-N 結合形成反応を伴う二酸化炭素変換反応に有効な新規触媒を開発した。二酸化炭素変換反応は今後の脱炭素化社会の実現になくてはならない技術であり、課題の解決に貢献できる。

7.3_研究成果:

・研究論文(原著)

1. "Base Catalysis of Sodium Salts of $[\text{Ta}_{6-x}\text{Nb}_x\text{O}_{19}]^{8-}$ Mixed-Oxide Clusters", S. Kikkawa, M. Tsukada, K. Shibata, Y. Fujiki, K. Shibusawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Symmetry*, 13, 1267 (2021).
2. "Thermal stability of crown-motif $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ and $[\text{MAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ (M = Pd, Pt) clusters: Effects of gas composition, single-atom doping, and counter anions", T. Matsuyama, S. Kikkawa, Y. Fujiki, M. Tsukada, H. Takaya, N. Yasuda, K. Nitta, N. Nakatani, Y. Negishi, S. Yamazoe, *J. Chem. Phys.*, 155, 044307 (2021).
3. "Dual functional catalysis of $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ -modified Au/Al₂O₃", S. Kikkawa, S. Fukuda, J. Hirayama, N. Shirai, R. Takahata, K. Suzuki, K. Yamaguchi, T. Teranishi, S. Yamazoe, *Chem. Commun.*, under revision.

・「国際会議発表」

1. 「XAFS study on ligand-protected metal clusters-Electronic, structural, and thermal properties」
Seiji Yamazoe, Indo-Japan virtual workshop on "Cluster science by interdisciplinary approach: Emerging materials and phenomena", on line, 2021.9 [招待]
2. 「Metal oxide cluster base catalysts for Knoevenagel condensation and CO₂ fixation reactions」
Seiji Yamazoe, The 2nd International Electronic Conference on Catalysis Sciences, on line, 2021.10 [招待]
3. 「Base Catalysis of Lindqvist-Type Niobium Oxide Cluster」
Soichi Kikkawa, Yu Fujiki, Vorakit Chudatemiya, Mio Tsukada, Kazuki Shibusawa, Jun Hirayama, Naoki Nakatani, Seiji Yamazoe, MATERIALS RESEARCH MEETING 2021, Yokohama, 2021.12 [招待].
04. 「Hybrid metal oxide clusters and their bifunctional catalysis」
Vorakit Chudatemiya, Jun Hirayama, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, Pacificchem2021, on line, 2021.12.
5. 「Bi-functional Catalyst of Supported Gold Nanoparticles Modified with Metal Oxide Clusters」
Shoji Fukuda, Jun Hirayama, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, on line, Pacificchem2021, 2021.12.
6. 「Base Catalytic Properties of Polyanionic Metal Oxide Clusters」
Yu Fujiki, Jun Hirayama, Seiji Yamazoe, Pure and Applied Chemistry International Conference 2020, Bangkok, Thailand, 2020/2/13 [招待].

・「受賞」: ポスター賞

1. Vorakit Chudatemiya, Soichi Kikkawa, Jun Hirayama, Seiji Yamazoe, 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis Poster Award, 2021/11/29.
2. 藤木裕宇, 平山純, 山添誠司, 第124回触媒討論会 学生ポスター賞, 触媒学会, 2019/9/19.