

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06565

研究課題名(和文) 配位化学理論に基づいたNi系合金触媒の創製による官能基選択的水素化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Ni alloy catalysts for chemoselective hydrogenation based on coordination theory

研究代表者

島津 省吾 (Shimazu, Shogo)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10178957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、4つの大きな成果が得られた。第1は安価で豊富なNi系合金触媒を簡便な水熱合成で製造できることを見出した。第2はこの合金触媒を不飽和アルデヒドおよび不飽和ケトンの水素化反応に適用すると、カルボニル基のみを水素化した不飽和アルコールを高選択的(最高で100%)に合成することを見出した。第3は、不飽和ニトロ化合物から不飽和アミンがほぼ定量的に合成できることを見出した。第4は、Ni-希土類酸化物触媒が得られ、フルフラールの水素化分解に用いると、1,5-ペンタンジール(1,5-PeD)が選択的に得られることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In the present project, four main results were successfully obtained. The first result is the preparation of Ni alloy catalysts by a hydrothermal method with low cost and low energy. The 2nd is the chemoselective hydrogenation of a wide variety of unsaturated carbonyls to synthesize the corresponding unsaturated alcohols. The 3rd is the chemoselective hydrogenation of unsaturated nitro compounds to produce unsaturated amines almost exclusively. The 4th is the synthesis of 1,5-pentanediol (1,5-PeD) from furfural, furfuryl alcohol, and tetrahydrofurfuryl alcohol with remarkably high selectivity (up to 92.4%) by rare earth metal oxides such as La(OH)₃ and Y₂O₃ via hydrogenolysis.

研究分野：触媒化学

キーワード：Ni系合金触媒 官能基選択的水素化 不飽和カルボニル化合物 不飽和ニトロ化合物 Ni-希土類酸化物触媒 水素化分解 フルフラール フラン化合物

1. 研究開始当初の背景

OH基を持つバイオマスから得られる有機化合物には、不飽和結合を含むものが数多く存在する。^{①-⑤} 不飽和結合は、C=C(オレフィン基)、CC(アセチレン基)C=O(カルボニル基)、C=N(イミノ基)、CN(ニトリル基)、およびNO₂(ニトロ基)などが主な官能基であるが、その一方のみを選択的に化学変換することは、合成化学的な観点から非常に重要なキーステップであり、複雑な有機化合物の合成に欠かせない。本申請での不飽和カルボニルおよび不飽和ニトロ化合物から不飽和アルコールおよび不飽和アミノを合成する新たな試みは、医薬、農薬、香料などのファインケミカルズ産業に重要な原料を供給する革新的方法の創出として位置づけられる。これら化成品は人体に直接触れたりあるいは摂取されたりすることからバイオマス由来であることは極めて重要である。

不飽和カルボニルから不飽和アルコールを選択的に水素化する研究は、ここ数十年来行われてきた。多くは8-11族元素を使用した研究で、Pd、Pt、Cu、Ag、Auなどの金属を用いた複合系の触媒が使われているが、現在のところPt系が最も高活性で高い選択性を示すことが報告されている。ベースとなる金属に、第二成分が添加され、その多くは、Snに集中している。われわれの目的は、配位化学的な考察に基づいて、ベースの貴金属をNiに替え、これに第二金属を加えることで、極性基に相互作用しやすい合金触媒を創製することにある。

われわれは、Ptよりも遙かに安価なNiに第二金属(Sn、Fe)を導入することで、Ni単独にない官能基選択性を付与することに成功した(*Chem. Lett.*, (2012), *Catal. Sci. & Tech.*, (2012), *Indonesian J. Chem.*, (2013), *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, (2013), (2014))。簡便な水熱法でNi-Sn合金を合成し、これを触媒として用いてフルフラールの水素化を行ったところ、Ni/Sn比が3.0、1.5の触媒でほぼ100%の選択性で、フルフリルアルコールを生成することを見いだした。

2. 研究の目的

本研究では、安価な合金あるいは合金前駆体を独自の方法で創製し、配位化学的な考え方に基づいて、極性の高い官能基のみを水素化する官能基選択性の高い合金触媒の開発を目的とする。すなわち、高い水素化活性を持つが官能基選択性に乏しいNiに第二金属種M(M=B, Al, Sn, In, Ti, Mn, Fe, Cuなど)を簡便な水熱合成法でNi合金(Ni-M)あるいは合金前駆体を精密に創製し、これを新規な触媒としてケモセ

レクティブ(chemoselective = 官能基選択的)な水素化および有機酸のラクトン化などのバイオマス由来の有機化合物を付加価値の高い化成品(platform chemicals)に変換するプロセスの開発を目指す。さらに、触媒反応中にNiと第二金属表面で生じている未解明の化学的変化を解明し、配位化学の理論に基づいて、新しい反応機構を提案する。すなわち、(1)Ni-M(合金触媒の合成)と官能基選択的水素化反応およびラクトン化への応用、(2)触媒反応機構の解明を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、Niに陽性の第二金属種M(M=B, Al, Sn, In, Ti, Mn, Fe, Cuなど)を加えることで、Ni合金(Ni-M)を水熱合成法で創製し、これを触媒として用いてバイオマス原料から、不飽和カルボニル化合物の官能基選択的水素化反応による不飽和アルコール合成およびカルボン酸よりラクトン合成を行う。さらに、触媒反応中にNiと第二金属表面で生じている化学的変化を解明し、種々のグループより提案されている推定反応機構を明らかにする。すなわち、(1)Ni-M(合金触媒の合成)と官能基選択的水素化反応への応用およびラクトン化、(2)触媒反応機構の解明を目的とする。

4. 研究成果

バイオマス化合物の中には、不飽和結合を含むものが数多く存在する^{①-⑤}。不飽和結合は、C=C、C=O、NO₂などが主な官能基であるが、これら不飽和のみを選択的に化学変換することは、合成化学的な観点から非常に重要なキーステップであり、複雑な有機化合物の合成に欠かせない役割を果たしている。本研究では、主に4つの大きな成果が得られた。第一は安価で豊富なNi系合金触媒を簡便な水熱合成で製造できることを見出した。Niに電気的にNiより陽性の第2金属を単に混合するのでは無く、規則的に配列させ合金化することで、化学的性質のことなる触媒を得た。第二はこの合金触媒を不飽和アルデヒドおよび不飽和ケトンの水素化反応に適用すると、カルボニル基のみを水素化した不飽和アルコールを最高でほぼ100%の選択性で合成できることを見出したことである。第三は、この触媒を不飽和ニトロ化合物の水素化反応に適用すると、ニトロ基のみを優先的に水素化した不飽和アミノをほぼ定量的に合成できることを見出した。第四は、Niに希土類のLaあるいはYを加えると、La(OH)₃あるいはY₂O₃にNi金属ナノ粒子が分散した二元系金属複合体が得られ、この複合体をフルフラールの水素化分解に用いると、フラン環が選択的に

開裂し、1,5-ペンタンジール(1,5-PeD)が選択的に得られることを見出した。

具体的には、(1)Ni-Sn系では水熱合成し、さらに673Kで水素処理を行うことでNi-Sn合金が得られた(Fig.1)。Ni/Sn比を変えることにより異なる合金相(Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₂, and Ni₃Sn)が、それぞれのmol%で合成された(Fig.1)。XRDの測定結果により、簡便な水熱合成でかなりの高収率でこれら合金を合成できることがわかった。

(2)これらの合金触媒をフルフラールの水素化に用いるとC=Oのみを選択的に水素化したフルフリルアルコールをほぼ100%の選択性で得た。他の不飽和カルボニルを基質に用いても、相当する不飽和アルコールを73-100%の選択性(TiO₂担持触媒)で得た(Table 1)。

(3)不飽和ニトロ化合物を基質にして、水素雰囲気下、423Kの条件で水素化を行ったところ(Scheme 1参照)、ニトロ基が優先的に水素化され、86-100%の選択性で相当する不飽和アミンを得た(Table 2)。

(4)Ni単独では、423Kではフラン環の開裂が進行しなかったが、Ni-LaあるいはNi-Y触媒を用いると、フラン環の開裂が進行し、テトラヒドロフルフリルアルコールを基質とすると、最高で93%の選択性(Ni-Y触媒)で1,5-PeDを得た(Table 3)。また、furfural(FFR)の水素化分解は、Scheme 2のルートで進行することを解明した。

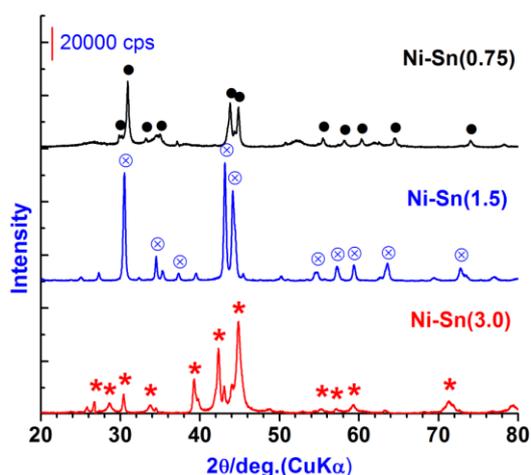


Fig. 1 XRD patterns of the synthesized bulk Ni-Sn alloy catalysts after H₂ treatment at 673 K with Ni/Sn ratios of (a) 3.0, (b) 1.5, and (c) 0.75. 合金相の組成(mol%)をMulti-Rietveld解析法に基づいて算出したところ、Ni/Sn比0.75→Ni₃Sn₄ 87%, Ni/Sn比1.5→Ni₃Sn₂ 91%, Ni/Sn比3.0→Ni₃Sn 66%であった。

Table 1 Substrate scope by Ni-Sn(3:2)HT-673 and Ni-Sn(3:2)/TiO₂ HT-673

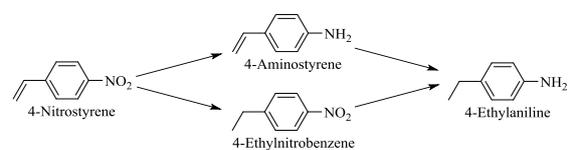
| Entry | Substrate | Product | Temp./K | Bulk Ni-Sn(3:2)HT-673 | | Ni-Sn(3:2)/TiO ₂ HT-673 | |
|-------|-----------|---------|---------|-----------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| | | | | C ^a (%) | S ^b (%) | C ^a (%) | S ^b (%) |
| 1 | | | 383 | 29 | 90 | 98 | 94 |
| 2 | | | 403 | 32 | 73 | 93 | 96 |
| 3 | | | 403 | 34 | 89 | >99 | 90 |
| 4 | | | 403 | 28 | 80 | >99 | 91 |
| 5 | | | 403 | 45 | 74 | 70 | 88 |
| 6 | | | 383 | 13 | 100 | 41 | 100 |
| 7 | | | 403 | 78 | 97 | 65 | 100 |
| 8 | | | 383 | 52 | 89 | 88 | 96 |
| 9 | | | 383 | 78 | 89 | 91 | 73 |
| 10 | | | 383 | 49 | 100 | 89 | 100 |

Reaction conditions: Substrate/Ni = 15; iso-PrOH, 3 mL; H₂, 3 MPa; time, 75 min.
^a Conversion, ^b Selectivity.

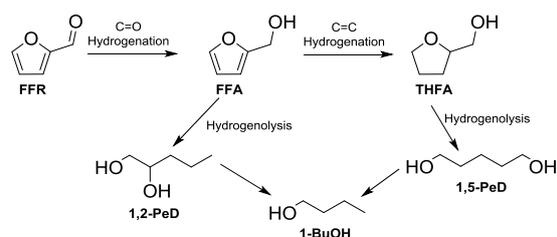
Table 2 Hydrogenation of various unsaturated nitro compounds by Ni₃Sn₂

| Entry | Substrate | Product | Time (h) | Conv. (%) ^a | Sel. (%) ^b |
|-------|-----------|---------|----------|------------------------|-----------------------|
| 1 | | | 10 | 100 | 86 |
| 2 | | | 12 | 97 | 92 |
| 3 | | | 24 | 100 | 95 |
| 4 | | | 14.5 | 96 | 93 |
| 5 | | | 10 | 100 | 98 |
| 6 | | | 4 | 100 | 100 |
| 7 | | | 9 | 100 | 99 |
| 8 | | | 28 | 100 | 98 |
| 9 | | | 9 | 100 | 88 |

Reaction conditions: Substrate/Ni molar ratio = 10; 1,4-dioxane, 5 mL; *n*-dodecane, 0.30 mmol; H₂, 3.0 MPa; 423 K. ^aThe conversion was determined by GC using an internal standard technique. ^bThe selectivity of unsaturated amines.



Scheme 1 Hydrogenation pathway of 4-nitrostyrene



Scheme 2 Possible reaction pathways for the hydrogenolysis of furfural (FFR) by Ni-La (Y) bimetallic catalysts

Table 3. Catalytic activity of Ni-M catalysts (Ni-M(2.5)HTemp) at various H₂ treat-temp^a

| Entry | Catalyst ^a | Conv. (%) | Yield (%) | | |
|-------------------|------------------------------|--------------|-----------|---------|---------|
| | | | THFA | 1,5-PeD | 1,2-PeD |
| FFR as substrate | | | | | |
| 1 | Ni-Y(2.5)HT548 | 100 | 77.0 | 18.4 | 1.7 |
| 2 | Ni-Y(2.5)HT573 | 100 | 38.5 | 46.0 | 1.9 |
| 3 | Ni-Y(2.5)HT673 | 100 | 84.7 | 12.9 | 2.4 |
| 4 | Ni-La(2.5)HT523 | 100 | 31.7 | 55.8 | 2.8 |
| 5 | Ni-La(2.5)HT573 | 100 | 32.6 | 53.5 | 1.9 |
| 6 | Ni-La(2.5)HT623 | 100 | 44.8 | 42.5 | 2.8 |
| THFA as substrate | | | | | |
| 7 | Ni-Y(2.5)HT548 | 36.2 | – | 33.9 | 0.0 |
| 8 | Ni-Y(2.5)HT573 | 80.5 | – | 77.6 | 0.0 |
| 9 | Ni-Y(2.5)HT673 | 78.1 | – | 71.6 | 0.0 |
| 10 | Ni-La(2.5)HT523 ^b | 99.5 | – | 92.4 | 0.0 |
| 11 | Ni-La(2.5)HT573 ^b | 95.3 | – | 92.1 | 0.0 |
| 12 | Ni-La(2.5)HT623 ^b | 76.4 | – | 64.6 | 0.0 |

^aReaction conditions: Ni-M catalyst (0.05 g), substrate (1.1 mmol), *trans*-decahydronaphthalene (0.07 g), 2-propanol (3 mL), initial H₂ pressure (2.0 MPa), 423 K, for 72 h or ^b84 h.

引用文献

- ① P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1538 (2012).
- ② J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque and A. Sepulveda-Escribano, *ibid.*, **40**, 5266 (2011).
- ③ U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger and H. J. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 3854 (2011).
- ④ S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, Christina, *Fuel*, **89**, 913 (2010).
- ⑤ A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **107**, 2411 (2007).

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 19 件)

- ① Rodiansono, M. D. Astuti, U. T. Santoso, S. Shimazu, **Hydrogenation of Biomass-derived Furfural over Highly Dispersed-Aluminium Hydroxide Supported Ni-Sn(3.0) Alloy Catalysts**, *Procedia Chem.*, 査読有, **16**, 2015, 531-539.
- ② Rodiansono, M. D. Astuti, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Efficient hydrogenation**

of levulinic acid in water using supported Ni-Sn alloy on aluminium hydroxide catalysts, *Catal. Sci. Tech.*, 査読有, **6**, 2016, 2955-2961.

- ③ Rodiansono, M. D. Astuti, S. Khairi, S. Shimazu, **Selective Hydrogenation of Biomass-derived Furfural over Supported Ni₃Sn₂ Alloy: Role of Supports**, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 査読有, **11**, 2016, 1-9.
- ④ W. S. Putro, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Efficiently Recyclable and Easily Separable Ni-Fe Alloy Catalysts for Chemoselective Hydrogenation of Biomass-derived Furfural**, *Chem. Lett.*, 査読有, **46**, 2017, 149-151.
- ⑤ H. W. Wijaya, T. Sato, H. Tange, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Hydrogenolysis of furfural into 1,5-pentanediol by employing Ni-M (M = Y or La) composite catalysts**, *Chem. Lett.*, 査読有, **46**, 2017, 744-746.
- ⑥ H. W. Wijaya, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Synthesis of 1,5-pentanediol from the hydrogenolysis of furfuryl alcohol over Ni-Y₂O₃ composite catalyst**, *ChemCatChem*, 査読有, **9**, 2017, 2869 - 2874.
- ⑦ W. S. Putro, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Catalytic Behavior of Ni-Fe-based Alloy in the Chemoselective Hydrogenation of Various Types of Unsaturated Carbonyls**, *Catal. Sci. Tech.*, 査読有, **7**, 2017, 3637-3646.
- ⑧ T. A. Natsir, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Highly catalytic performance of La₂O₃ in the selective transfer hydrogenation of biomass-derived furfural**, *Chem. Lett.*, 査読有, **46**, 2017, 1580-1583.
- ⑨ Rodiansono, M. D. Astuti, D. R. Mujiyanti, U. T. Santoso, S. Shimazu, **Novel preparation method of bimetallic Ni-In alloy catalysts supported on amorphous alumina for the highly selective hydrogenation of furfural**, *Mol. Catal.*, 査読有, **445**, 2018, 52-60.
- ⑩ H. W. Wijaya, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over a nickel-yttrium oxide catalyst containing ruthenium**, *Chem. Lett.*, 査読有, **47**, 2018, 103-106.
- ⑪ L. Saputra, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Recyclable Pd-contained perovskite catalyst synthesized by a low temperature hydrothermal method for aerobic alcohol oxidation**, *Mol. Catal.*, 査読有, **453**, 2018, 132-138.
- ⑫ W. S. Putro, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols using Cu - Fe Catalysts Prepared**

from Cu - Fe Layered Double Hydroxides as a Precursor, *Catal. Sci. Tech.*, 査読有, 2018, in press.

- ⑬ T. A. Natsir, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Kaolinite catalyst for the production of a biodiesel-based compound from biomass-derived furfuryl alcohol**, *ACS Appl. Energy Mater.*, 査読有, 2018, in press.
- ⑭ N. Yamanaka, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, **Chemoselective hydrogenation of unsaturated nitro compounds to unsaturated amines by Ni-Sn alloy catalysts**, *Chem. Lett.*, 査読有, 2018, in press.
(他 5 件)

[学会発表] (計 63 件)

- ① (国際会議、Keynote) S. Shimazu, Ni based alloy catalysts for chemoselective hydrogenation of unsaturated carbonyls, *International Symposium on Applied Chemistry (ISAC) 2015*, Aston Tropicana Hotel (Bandung, Indonesia), Oct. 6, 2015.
- ② (国際会議) S. Shimazu, W. S. Putro, Rodiansono, T. Hara, N. Ichikuni, Ni based alloy catalysts for chemoselective hydrogenation of unsaturated carbonyls, *Pacificchem2015 (ENRG938)* (Honolulu, USA), Dec. 19, 2015.
- ③ (国際会議) W. S. Putro, Rodiansono, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, A Remarkably Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural over Non-Precious Ni-Fe based Alloy Catalysts, *International Symposium on Catalytic Conversion of Biomass (Taiwan)*, OP-40, Jun. 30, 2016.
- ④ (国際会議) H. W. Wijaya, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, Catalytic properties of yttrium oxide promoted Ni catalyst for 1,5-pentanediol formation from hydrogenolysis of furfural, *International Symposium on Catalytic Conversion of Biomass (Taiwan)*, OP-41, Jun. 30, 2016.
- ⑤ (国際会議) N. Yamanaka, T. Hara, N. Ichikuni S. Shimazu, Chemoselective hydrogenation of unsaturated nitro compounds to unsaturated amines by Ni-Sn alloy catalysts, *Pre-symposium of 16th International Congress on Catalysis (Sapporo)*, P-25, Jun. 30, 2016.
- ⑥ (国際会議、Invited) A. Kim, M. Hatakeyama, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, Preparation of Sn-Interlayer catalysts supported on a layered inorganic ion exchanger and application to Baeyer-Villiger oxidation, *IEX 2016* (Cambridge, UK), Jul. 6,

2016.

- ⑦ T. A. Natsir, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, Selective hydrogenation of unsaturated carbonyls with iso-propanol using rare earth oxides, 日本化学会第97春季年会 (慶応大学), 1A9- 50, 2017年3月16日.
(他 56 件)

[図書] (計 1 件)

- ① “Transferring Nanotechnology Concept Towards Business Perspectives”, S. Shimazu and S. Tursiloadi Eds., Daya Publishing House, New Delhi, 2016.

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島津省吾 (SHIMAZU, Shogo)
千葉大学・工学研究院・教授
研究者番号：10178957

(2) 研究分担者

なし