

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15357

研究課題名(和文)機能集積型金属ナノ粒子触媒によるカルボン酸からアルケンへの直接変換反応の開発

研究課題名(英文) Direct Transformation of Carboxylic Acids to Alkenes by Function-integrated Metal Nanoparticle Catalysts

研究代表者

金 雄杰 (Jin, Xiongjie)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：00761412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：種々の担持遷移金属触媒(Au、Pd、Cuなど)を用いて、N-oxylラジカル存在下、空気を酸化剤としたカルボン酸の脱炭酸脱水素反応を行うと、微量ながらアルケンが生成することを確認した。一方で、カルボン酸の脱炭酸脱水素反応を検討する過程で、空気を酸化剤とするアルカンの脱水素反応が温和な条件下で効率よく進行することを見出した。また、再生可能資源であるリグニンの基本骨格に多く含まれるフェノール類の芳香族炭化水素への省エネ型加水素分解反応の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不均一系触媒と均一系触媒はこれまでに異なる学問分野として発展してきたが、「触媒」というキーワードを共有しており、共通点の方が多いはずである。本研究では不均一系と均一系あるいはそのコンセプトの融合により、不均一系あるいは均一系のみでは困難であった反応が温和な条件下で効率的に進行することを見出した。このように、本研究は均一系・不均一系触媒の融合触媒が秘める無限の可能性を示すものであり、ここにその学術的意義があると考えている。また、カーボンニュートラル社会の実現に向けて再生可能資源の有効利用が鍵になるため、本研究で開発したフェノール類の省エネ型加水素分解触媒は重要な社会的意義も有すると考えている。

研究成果の概要(英文)：The aerobic oxidative transformation of carboxylic acids to alkenes was carried out using various supported transition metal catalysts in combination with an N-oxyl radical, and the corresponding alkenes were formed albeit in a low yield. During the investigation of the transformation of carboxylic acids to alkenes, the selective aerobic oxidative dehydrogenation of alkanes to alkenes was found to efficiently proceeded. In addition, the energy efficient hydrogenolysis of phenols-the major component of lignin-to aromatic hydrocarbons was achieved using supported platinum catalysts.

研究分野：触媒化学、有機合成化学

キーワード：再生可能資源 不均一系触媒 カルボン酸 アルカン 脱水素 アルケン フェノール 加水素分解

## 1. 研究開始当初の背景

重要な基礎化学品である高級オレフィンエチレンのオリゴマー化により合成されており、奇数個の炭素数を有するアルケンを合成することは困難である。一方で、再生可能資源であるバイオマス由来のカルボン酸は偶数個の炭素数を有することにより、脱炭酸或いは脱カルボニル化を伴うアルケン合成反応は奇数個の炭素数を有するアルケンを与えることからエチレンのオリゴマー化を補完する手法として特に有用である。カルボン酸からアルケンへの変換反応については、均一系 Pd 触媒を用いた系が報告されているが量論量の酸無水物を必要とする (Szostak et al., *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2515)。したがって、添加剤フリーな条件下でのカルボン酸からアルケンへの直接変換反応の開発が切望されている。近年、均一系光触媒を用いた量論添加剤を必要としないカルボン酸の脱炭酸脱水素によるアルケン合成反応が報告された (Ritter et al., *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1229)。反応の触媒としては回収・再利用が容易な不均一系触媒が望ましいが、活性点構造の精密制御が困難であるゆえに、反応の制御が難しく、不均一系触媒によるカルボン酸からアルケンへの直接変換反応は達成できていない。上記背景をもとに、本研究では不均一系触媒によるカルボン酸からアルケンへの変換反応をターゲットとし、触媒開発を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では添加剤を必要としない、酸素を酸化剤とするカルボン酸からアルケンへの脱炭酸脱水素反応の開発を目的とし、活性点構造が精密制御可能な機能集積型金属ナノ粒子触媒の開発を行った。研究当初はカルボン酸を主な研究対象としたが、空気を酸化剤とするアルカンの選択的脱水素反応が温和な条件下で効率よく進行することを見出し、その学術面あるいは応用面での新規性および重要性から徹底的に追及することにした。また、再生可能資源の有効利用の観点から、リグニンの基本骨格に多く含まれるフェノール類の変換反応にも着目し、フェノール類から芳香族炭化水素への省エネ型加水素分解反応の開発に成功した。

## 3. 研究の方法

これまでの研究代表者の不均一系触媒設計に関する知見に基づき、脱水素あるいは水素化触媒の開発を行った。本研究では特に均一系触媒と不均一系触媒概念の融合による新たな触媒設計指針の確立に力を入れて検討を行った。析出沈殿法あるいは含浸法により種々の担持金属触媒を調製し、XPS、TEM などにより担持触媒のキャラクタリゼーションを行った。調製した担持金属触媒を用いて、カルボン酸の酸化的脱炭酸脱水素反応、アルカンの脱水素反応、およびフェノールの加水素分解反応を行った。GC、LC、GC-MS、NMR などにより、反応の定性・定量分析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) カルボン酸或いはアルカンからアルケンへの変換反応

種々の担持遷移金属触媒 (Au、Pd、Cu など) を用いて空気を酸化剤とするカルボン酸の脱炭酸脱水素反応を行った。しかし、いずれにおいても目的生成物であるアルケンは得られなかった。一方で、系中に *N*-oxyl ラジカルを加えると微量ながらアルケン生成物が得られた。アルケンの収率向上を目指して、様々な検討を行った。例えば、担持金属触媒の担体 (CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など)、反応温度、O<sub>2</sub> 分圧、あるいは *N*-oxyl の種類を変えてカルボン酸の脱炭酸脱水素反応を行ったが収率向上には至らなかった。しかし、カルボン酸の脱炭酸脱水素反応を検討する過程で、温和な条件下で空気を酸化剤とするアルカンの脱水素反応が効率よく進行することを見出した。一般的に、アルカンのラジカル酸化反応において、空気を酸化剤とする場合ラジカルと酸素との反応が速いためにケトンあるいはアルデヒドが主生成物として得られるが、本研究では高選択的にアルケンが得られた。これらの結果は、高活性アルキルラジカル種の反応性を精密制御する新たな方法論を提供するものであり、学術面あるいは応用面において重要な意義を有すると考えている。また、今後このコンセプトを発展することによって、ラジカルを中間体とする様々なアルカン変換反応の開発が可能であると考えられる。よって、研究当初の目的こそまだ達成できていないが、高難度アルカン脱水素反応系を見出した点は注目すべき成果であるといえる。また、アルカンの脱水素反応はカルボン酸の脱炭酸脱水素反応における鍵反応でもあり、当初の研究目的に大きく近づいたと考えている。現在、アルカンの選択的脱水素反応に関する成果を論文発表に

向けて準備を進めていると同時に、カルボン酸の脱炭酸脱水素反応についても検討を行っている。

## (2)フェノール類から芳香族炭化水素への選択的加水素分解反応

現代社会が直面している環境・エネルギー問題、化石資源の枯渇等の問題を解決し、持続可能社会を実現するために、再生可能資源であるバイオマスの有効利用を指向した研究が近年注目を集めている。なかでも、木質バイオマスの主成分であるリグニンに多く含まれるフェノール類を安価で豊富な分子状水素を用いて加水素分解すれば、基幹化成品として重要である芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）が得られることから近年盛んに研究が行われている。また、フェノール類から芳香族炭化水素への変換反応は合成化学的にも重要な反応である。これまでに様々な均一系或いは不均一系触媒が開発されてきたが、温和な条件下で幅広い基質に適用できると同時に高い転化率と生成物への高い選択性を両立させるのは容易ではなく、高温或いは高圧といった過激な条件が必要であった。

本研究では触媒担体としてほとんど注目されなかったメタリン酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ) に着目し、これに白金ナノ粒子を担持した触媒 ( $\text{Pt}/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ) を新たに設計した。  $\text{Pt}/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  を用いると、100–150 °C の反応温度、わずか10%の水素分圧下で ( $\text{Ar}/\text{H}_2 = 9/1, \text{balloon}$ ) 幅

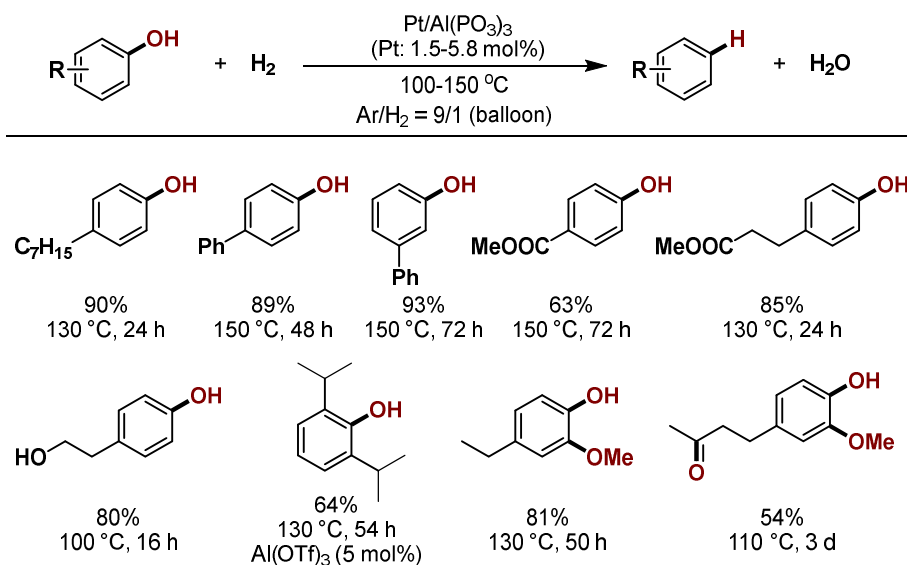


図 1  $\text{Pt}/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  を用いた種々のフェノールの加水素分解反応

広いフェノール類を高選択的に対応する芳香族炭化水素に変換することができた。

$\text{Pt}/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  を用いて、4-heptylphenol の加水素分解反応をデカン溶媒中、130 °C、 $\text{Ar}/\text{H}_2$  (9/1, balloon) の雰囲気下で行うと、heptylbenzene が収率 90% で得られた。  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、carbon、 $\text{AlPO}_4$  などの担体も検討したが、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  を用いた場合に比べ、低い活性及び選択性を示した。触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  表面に平均粒子径 2.1 nm の Pt ナノ粒子が

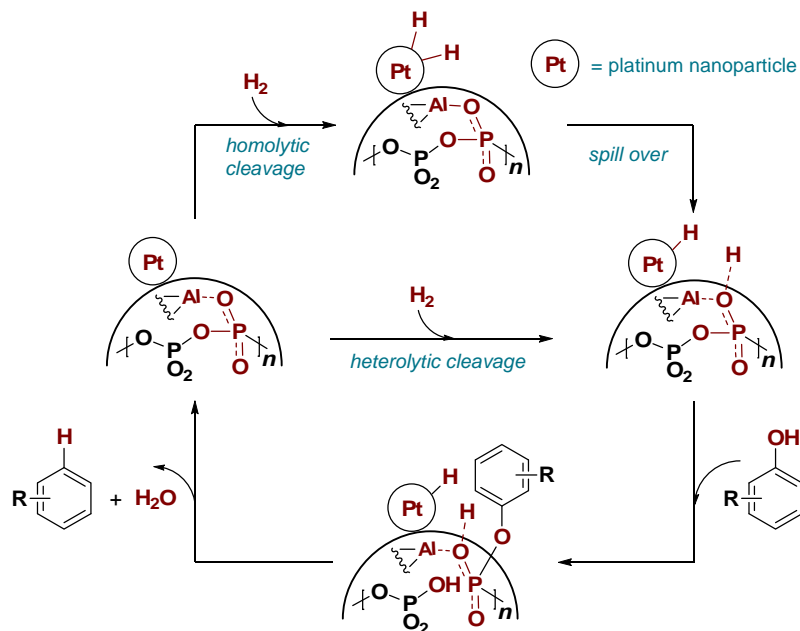


図 2 想定反応機構

生成していることが明らかになった。また、X線光電子分光法 (XPS) により触媒のキャラクタリゼーションを行ったところ、Pt は 0 価と +2 価が混在していることが分かった。

$\text{Pt}/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  を用いて、基質適用性を検討した。  $\text{Pt}/\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  はこれまで報告された触媒系に比べ、幅広い基質適用性を示した (図 1)。面白いことに第一級ヒドロキシ基やエステル基を含む基質

を用いた場合、選択的に  $C(sp^2)-OH$  結合が切断され、対応するアレーンを与えた。嵩高い置換基を持つフェノール類を用いた場合、 $Al(OTf)_3$  を添加すると効率的に反応が進行した。特筆すべきことは、立体的に極めて嵩高い 2,6-diisopropylphenol の加水素分解反応も高選択的に進行した。また、本触媒系はリグニンモデル化合物の加水素分解反応にも適用でき、エチルベンゼンなどの基幹化成品が高選択的に得られた。

4-heptylphenol の加水素分解反応途中で触媒をろ過により除去し、ろ液のみで反応を行うと、加水素分解反応が全く進行しなかった。また、ろ液を inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) により分析したところ、Pt、Al、及び P いずれも検出できなかった(検出限界以下、Pt: <0.03%、Al: <0.0004%、P: <0.0007%)。これらのことから Pt/ $Al(PO_3)_3$  は不均一系触媒として働くことが強く示唆された。また、触媒はろ過により容易に回収可能であり、触媒活性の低下がみられたものの、少なくとも 5 回の再使用が可能であった。

種々のコントロール実験により反応機構の検討を行った。例えば、Pt/C が tri(4-heptylphenyl)phosphate から heptylbenzene への選択的加水素分解反応を、温和な条件下で効率よく触媒することが明らかになった。 $Al(PO_3)_3$  とフェノールの表面反応によりリン酸エステル種が生成することで、フェノールの  $C(sp^2)-OH$  結合が切断されやすくなり、これが本触媒系の高選択性・活性発現の要因であると考えている(図 2)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Xiongjie Jin, Rio Tsukimura, Takeshi Aihara, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, Kyoko Nozaki	4. 巻 4
2. 論文標題 Metal-support cooperation in Al(P03)3-supported Pt nanoparticles for the selective hydrogenolysis of phenols to arenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 312-321
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41929-021-00598-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 月村 梨緒・金 雄傑・野崎 京子
2. 発表標題 担持Ptナノ粒子触媒を用いたフェノール類からアレーンへの選択的加水素分解反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金 雄傑
2. 発表標題 金属ナノ粒子-担体の協働触媒作用による高効率脱水素芳香環形成反応
3. 学会等名 触媒学会 ファインケミカルズ合成触媒セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 月村 梨緒・金 雄傑・野崎 京子
2. 発表標題 金属-担体協働触媒作用によるフェノール類からアレーンへの選択的加水素分解反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 月村 梨緒・金 雄傑・野崎 京子
2. 発表標題 Pt/Al(P03)3 触媒によるフェノール類からアレーンへの選択的加水素分解反応
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kang Yuan, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki
2. 発表標題 Metal-Support Cooperation in Pt/Al(P03)3 for Selective Hydrogenolysis of Ethers
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 月村 梨緒・金 雄傑・相原 健司・三浦 大樹・宍戸 哲也・野崎 京子
2. 発表標題 Selective Hydrogenolysis of Phenols to Arenes by Metal-Support Cooperation
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kang Yuan, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki
2. 発表標題 Selective Hydrogenolysis of Ethers by Al(P03)3-Supported Pt Nanoparticles
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------