

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05223

研究課題名(和文)新規Niナノ粒子触媒によるフェノールからシクロヘキサノンへの高効率直接変換

研究課題名(英文)Efficient direct conversion of phenol to cyclohexanone by novel nickel nanoparticle catalysts

研究代表者

太田 英俊(Ohta, Hidetoshi)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・講師

研究者番号：90532094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：シクロヘキサノンは、ナイロン製造の原料であるカプロラクタムやアジピン酸を合成するための重要な化学原料である。その工業的製法としてフェノールの選択的水素化反応が注目されているが、高い選択率でシクロヘキサノンを得るには高価な貴金属であるPdを触媒に用いる必要がある。そのため、より安価な金属であるNiを触媒とする反応の開発が望まれているが、高選択的にシクロヘキサノンを与える反応は未だ報告されていない。本研究では、様々な有機配位子で表面保護したNiナノ粒子を触媒に用いてフェノールの水素化反応を調査し、トリピリジルホスフィンオキシド配位子で保護した触媒が高選択的にシクロヘキサノンを与えることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、安価なNi触媒を用いるフェノールからシクロヘキサノンへの選択的水素化反応を開発した。フェノールは再生可能資源であるバイオマスリグニンから得ることができるため、本技術はナイロン製造の主原料であるカプロラクタムやアジピン酸を合成する低コスト循環型プロセスの実現に繋がる可能性がある。また、フェノールからシクロヘキサノンへの選択的水素化反応に有効なNi触媒の設計指針はこれまで示されていなかったが、本研究により触媒であるNiナノ粒子の表面保護剤の構造によりシクロヘキサノンの選択性を制御できることが示唆され、学術的にも重要な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Cyclohexanone is an important raw material for the synthesis of caprolactam and adipic acid, key intermediates for nylon production. Selective hydrogenation of phenol has attracted attention for the industrial production of cyclohexanone; however, the use of Pd, an expensive precious metal, as a catalyst is necessary to obtain cyclohexanone with high selectivity. Therefore, the development of the reaction by a less expensive Ni catalyst to give cyclohexanone with high selectivity is desirable. In this research, we investigated the hydrogenation of phenol by various organic ligand-protected Ni nanoparticle catalysts and found that the catalyst protected with a tripyridylphosphine oxide ligand gave cyclohexanone with high selectivity.

研究分野：触媒化学

キーワード：フェノール シクロヘキサノン 水素化 ニッケル 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シクロヘキサノンは、合成繊維ナイロンの製造に必要なカプロラクタムやアジピン酸の原料になる化学工業において重要な化合物である。その工業的製法として、シクロヘキサノンの酸化反応およびフェノールの水素化反応がある。前者は高温高圧を必要とし、副生成物を多く生じるため目的とするシクロヘキサノンの収率は低くなる。後者はさらに2つの方法に分けられ、1つ目はフェノールのシクロヘキサノールへの水素化反応と続く脱水素化反応によってシクロヘキサノンを得る2段階プロセス、2つ目はフェノールの選択的な水素化反応により直接シクロヘキサノンを得る1段階プロセス(図1)である。この1段階プロセスは、他の方法に比べてエネルギー消費量が低く原子効率が良いという面で優れており、さらに原料であるフェノールを再生可能資源であるバイオマスリグニンからも供給可能なため循環型製造プロセスを構築可能という点から近年注目を集めている。しかしながら、本法によって反応効率良く、高い選択率でシクロヘキサノンを得るには、高価な貴金属であるPdを含む触媒を使用する必要がある。そのため、安価な卑金属であるNiを含む触媒を用いたより低コストなプロセスの開発が望まれている。Ni触媒を用いたフェノールの選択的水素化反応によるシクロヘキサノンの合成例がいくつか報告されているが、高温高圧の過酷な反応条件(例:反応温度200、10気圧の水素ガス雰囲気下)が必要であり、シクロヘキサノンの選択率も低く(良い例で44~57%)、工業的に利用できる段階にはない。また、本反応に有効なNi触媒を設計するための指針(触媒設計指針)がわかっていないため、本研究課題は実用面だけでなく学術的な観点からも興味もたれている。

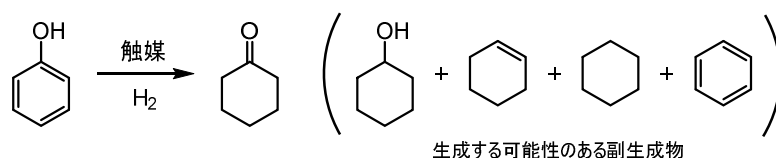


図1. フェノールの選択的水素化反応によるシクロヘキサノンの合成

2. 研究の目的

本研究では、温和な反応条件下(反応温度100程度、常圧の水素ガス雰囲気下)でフェノールをシクロヘキサノンに高効率かつ高選択的に変換するための新規Ni触媒の開発を行った。さらに、本反応開発を通じて、より優れた触媒を開発するための触媒設計指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新規Ni触媒の開発

フェノールの選択的水素化反応によるシクロヘキサノン合成のための触媒として、様々な有機配位子で表面保護したNiナノ粒子を設計・開発した。図2に示すように、大別して2種類の触媒(タイプIおよびタイプII)を調製した。

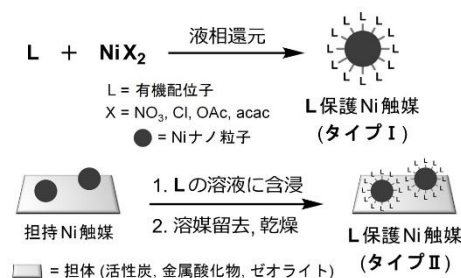


図2. 開発したNi触媒

(2) 開発した触媒の構造評価

上記で調製した触媒の構造と触媒活性の相関性を調査するために、Niナノ粒子の平均粒子径や電子状態を各種分光分析法により評価した。

(3) 開発した触媒の触媒活性評価

上記で調製した触媒を用いてフェノールの水素化反応を行い、触媒活性(反応効率およびシクロヘキサノンの選択率)を評価した。反応は常圧水素ガス下で行い、触媒の表面保護剤の違いに加え、様々な反応溶媒・反応温度・添加剤が触媒活性に及ぼす影響も調査した。

4. 研究成果

ヘテロ原子(窒素、酸素、硫黄、リン)を含む様々な有機配位子で表面保護したタイプIおよびタイプIIのNi触媒を調製した。透過型電子顕微鏡観察(TEM)および粉末X線回折測定(XRD)の結果(図3と図4に例を示す)より、触媒中に含まれるNiナノ粒子の粒子径はタイプIで5-9nm、タイプIIで7-9nmであることがわかった。また、エネルギー分散型X線分光法(EDS)によりNiナノ粒子上に有機配位子が存在していることが示唆された。

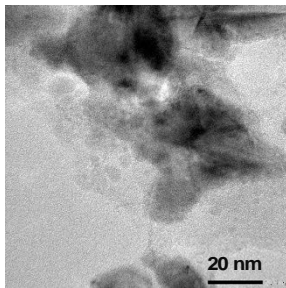


図3 . PVP 保護 Ni 触媒 (タイプ I) の TEM 像

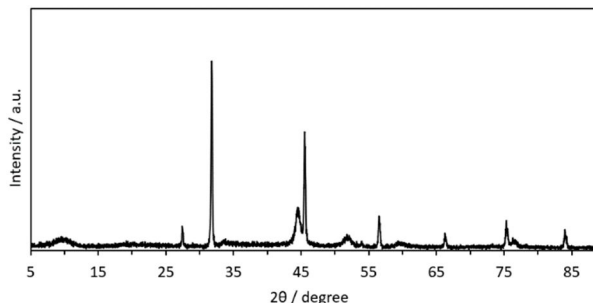
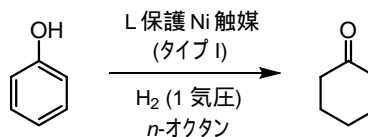


図4 . PVP 保護 Ni 触媒 (タイプ I) の XRD パターン

調製した Ni 触媒を用いてフェノールの水素化反応を検討した結果、反応溶媒に *n*-オクタンを使用した場合に反応温度 110 °C、常圧の水素ガス雰囲気下で反応が進行して目的とするシクロヘキサノンが生成することがわかった。表1に、タイプ I の Ni 触媒を用いて得られた結果の一部を示す。Ni 触媒を用いたフェノールの水素化反応では主生成物としてシクロヘキサノールが得られることが一般的であり、ほとんどの場合、シクロヘキサノンは痕跡量程度しか観測されない。一方、本研究で開発した有機配位子としてトリフェニルホスフィンオキシド ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$) およびトリフルリルホスフィンオキシド [$(\text{furyl})_3\text{P}=\text{O}$] を有する触媒を用いて3時間反応を行った場合、シクロヘキサノンがそれぞれ選択率 11% および 19% で得られた。トリチエニルホスフィンオキシド [$(\text{thienyl})_3\text{P}=\text{O}$] を有する触媒では全く反応が進行

表1 . Ni 触媒を用いたフェノールの水素化反応によるシクロヘキサノンの合成 (検討結果の一部を記載)



L	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	収率 (%)	選択率 (%)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	110	3	5	11
$(\text{furyl})_3\text{P}=\text{O}$	110	3	6	19
$(\text{thienyl})_3\text{P}=\text{O}$	110	3	0	0
$\text{Py}_3\text{P}=\text{O}$	110	3	7	75
$\text{Py}_3\text{P}=\text{O}$	110	15	5	8
PPG	110	3	0	0
PEG	110	3	8	24
PVP	110	3	12	39
PVP	170 ^a	2	16	51
PVP	170 ^a	3	22	29

^a反応溶媒に *n*-ヘキサデカンを使用

しなかったが、トリピリジルホスフィンオキシド ($\text{Py}_3\text{P}=\text{O}$) を有する触媒ではシクロヘキサノンが収率 7%、選択率 75% で生成した。この選択率は、Ni 触媒による反応の結果としては既存の報告の中で最も大きな値である。しかしながら、本反応の反応時間を 15 時間に延ばすと副生成物であるシクロヘキサノールの収率が増加し、シクロヘキサノンの選択率は 8% に低下した。他の検討結果から、このような選択率の低下は触媒中の Ni ナノ粒子の表面上から有機配位子が解離したことに起因する触媒構造の変化が原因であることが示唆されている。ポリプロピレングリコール (PPG)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルピロリドン (PVP) 等の分子量の大きな有機配位子で保護した Ni 触媒を用いた場合、PPG では3時間で定量的にシクロヘキサノールを与えたが、PEG と PVP ではシクロヘキサノンがそれぞれ選択率 24% および 39% で得られた。さらに、PVP を有する触媒を用い、*n*-ヘキサデカンを反応溶媒として 170 °C で2時間反応を行うと、シクロヘキサノンが収率 16%、選択率 51% で生成した。しかしながら、本触媒の場合も反応時間を延ばすとシクロヘキサノンの選択率が低下することがわかった。上述の $\text{Py}_3\text{P}=\text{O}$ を有する触媒を用いた反応の場合と同様に、この触媒も反応後に触媒構造が変化していることを確認している。また、タイプ I の Ni 触媒を用いて表1の反応を行うとシクロヘキサノールが主生成物として得られ、シクロヘキサノンは全く観測されなかった。

以上のように、有機配位子で表面保護した Ni ナノ粒子 (タイプ I) を触媒に用いて、表1の反応条件でフェノールの水素化反応を行うと、シクロヘキサノンが得られることがわかった。有機配位子の構造はシクロヘキサノンの選択率に大きく影響を与え、配位子中にピリジルホスフィンオキシド部位や *N*-アルキルピロリドン部位を複数もつ場合にシクロヘキサノンの選択率が向上する傾向が見られた。これらの知見は、本反応の触媒開発に指針を与えるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤良祐、中西大介、太田英俊、林 実
2. 発表標題 有機修飾Niナノ粒子触媒を用いたフェノールの選択的水素化
3. 学会等名 2021日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	林 実 (Hayashi Minoru)		
研究協力者	近藤 良祐 (Kondo Ryosuke)		

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
---------	---------