

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01712

研究課題名（和文）C-O結合の表面活性化法を基盤とした新規クロスカップリング反応の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Cross-Coupling Reactions Based on the Activation of C-O Bonds on Solid Surface

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） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では不均一系触媒によるC-O結合の切断を鍵とする分子変換反応の開発を目指した。Pt/Al(P03)3がアルコールあるいはエーテルの加水素分解反応を温和な条件下で触媒し、幅広い基質の加水素分解に適用可能であった。反応機構解析を行い、触媒表面で開裂した水素により、C-O結合の活性化に鍵となる表面ブレンステット酸点が生成することを明らかにした。また、Pt/WO3-ZrO2を用いると、エステル加水素分解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。本触媒を用いると温和な条件下で油脂類の主成分である脂肪酸トリグリセリドから炭化水素燃料を合成可能である。上記触媒は回収再利用も可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスの基本骨格にはフェノール、アルコール或いはエーテル類が多く含まれており、これらを合成原料とする持続可能な「合成化学」を実現するには、C-O結合の切断を伴う分子変換反応が鍵となる。本研究では、これまでに触媒担体としてほとんど注目されなかったメタリン酸塩に着目し、これによるC-O結合の表面活性化法を利用することで、従来系を凌駕する活性・選択性を実現した。よって、本研究で見つけたC-O結合の表面活性化法は、C-O結合切断の新しい戦略を提示することから、学術的意義が大きい。また、本研究は再生可能資源を原料とする物質合成に新たな手法を提供するものであり、その社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop heterogeneously catalyzed molecular transformation via C-O bond cleavage. It was found that Pt/Al(P03)3 can catalyze hydrogenolysis of alcohols or ethers under exceptionally mild conditions, and the catalyst system can be applied to a wide range of substrates. We analyzed the reaction mechanism and revealed that the hydrogen cleaved on the catalyst surface generates a surface Bronsted acid sites, which is the key to activation of the C-O bonds in alcohols or ethers. We have also discovered that Pt/WO3-ZrO2 can efficiently promote the hydrolysis of esters to hydrocarbons under mild conditions. By using Pt/WO3-ZrO2, hydrocarbon fuels can be synthesized from fatty acid triglycerides. The above catalysts can also be recovered and reused.

研究分野：触媒化学

キーワード：C-O結合 加水素分解 担持金属触媒 持続可能合成化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化石資源に強く依存する従来の合成化学は炭化水素への官能基の導入、すなわち C-H 結合の官能基化を最重要課題として発展してきた。環境・エネルギー問題が深刻化していることから合成原料の多様化、特に再生可能資源であるバイオマスが近年注目を集めている。バイオマスの基本骨格にはフェノール、アルコール或いはエーテル類が多く含まれており、これらを合成原料とする持続可能な「合成化学」を実現するには、C-O 結合の切断を伴う変換反応が鍵となる。なかでも、分子同士を効率的に連結できるクロスカップリング反応は合成化学的に極めて重要であるが、C-O 結合の直接切断が難しく、挑戦的な課題である。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り、新たな触媒設計指針の確立が必要となる。上記背景をもとに、本研究では不均一系触媒による C-O 結合の切断を鍵とする分子変換反応の開発を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでに触媒担体として注目されなかったメタリン酸塩に着目し、表面反応による C-O 結合活性化を基盤として、フェノール或いはアルコール類と種々の求核剤、特に炭素求核剤とのクロスカップリング反応の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

まず、先行研究で得られた知見をもとに、メタリン酸塩担持金属触媒を設計し、フェノール類と種々の求核剤、特に炭素求核剤とのクロスカップリング反応の開発を目指した。種々のメタリン酸塩担持金属触媒を調製し、フェノール類と様々な炭素求核剤、例えば、末端アルキン、フェニルボロン酸とのクロスカップリング反応を試みた。また、フェノールのみならず、アルコールあるいはエーテルの C-O 結合の切断を伴う反応の開発も行った。反応の開発とともに、分光学的手法による反応機構の解析も積極的に行った。GC、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) メタリン酸塩担持金属触媒による C-O 結合の切断を鍵とする反応開発

当初の研究目的はメタリン酸アルミニウム担持金属触媒による C-O 結合の切断を鍵とするクロスカップリング反応の開発であった。しかし、メタリン酸塩担持金属触媒を用いてフェノール類、アルコール類と種々の求核剤との反応を検討したが、クロスカップリング反応は進まなかった。また、不均一系触媒のみでは活性点の精密が困難であることから、配位子による反応場制御を行い、反応の促進を試みたが、思う通り反応が進まなかった。よって、炭素求核剤とのクロスカップリング反応を開発するには、よりシンプルなヒドリド求核剤を用いた C-O 結合の加水素分解反応を行い、C-O 結合の表面活性化に関する知見を得ることが重要であると考えた。得られた成果を下記に記述する。

アルコールあるいはエーテルの脱酸素反応は、ファインケミカル合成やバイオマス変換に広く用いられる重要な反応である。その中でも分子状水素をヒドリド源として用いる加水素分解反応は脱酸素反応の中で最も原子効率が良く、理想的である。これまでに様々な触媒系が報告されているが、過激な反応条件 (>150 °C または高圧条件) を必要とするか、もしくは基質適用範囲が狭い問題がある。本研究では Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 担持白金ナノ粒子触媒 (Pt/Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) が金属担体協働触媒作用により、幅広いアルコール及びカルボニル化合物のアルカンへの加水素分解反応

を温和な条件下で高選択的に触媒することを見出した。

蒸発乾固法により調製した Pt/Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を Transmission electron microscopy (TEM)によりキャラクタリゼーションを行ったところ、Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 表面に平均粒子径 2.6 nm の白金ナノ粒子が生成していることが分かった。また、触媒の X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)により、白金ナノ粒子は Pt<sup>0</sup>種と Pt<sup>2+</sup>種の両方を含むことが分かった。Pt/Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いて、1-adamantanemethanol(1)の加水素分解反応をデカン溶媒中、90 °C、H<sub>2</sub> (balloon) ガス雰囲気で行うと、1-methyladamantane(2)が収率 98%で得られた。AlPO<sub>4</sub> を担体とすると Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いたときと同程度の収率で 2 が得られたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Carbon を担体として用いると反応が全く進行しなかった。

本反応は幅広い基質適用性を示し、第一級、第二級、第三級アルコールのすべてに適用できた (Figure 2)。橋頭位にヒドロキシ基を有する多環式アルコールやハロゲン置換アルコールなど様々なアルコール類から対応するアルカンを高い収率で与えた。ベンジルアルコールの加水素分解反応を Ar/H<sub>2</sub> (9/1、balloon) の雰囲気で行うとベンゼン環の水素化が進行せずに選択的にトルエンを与えた。また同様に Pt/Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いると脂肪族カルボニル化合物から対応するアルカンへの加水素分解反応が効率的に進行した。

反応途中に触媒をろ過によって除去し、ろ液のみで反応を行ったところ反応がまったく進行しなかったこと、ろ液の Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)分析により Pt 種の溶出が確認できなかったことから、本触媒は不均一系触媒として働くことが示唆された。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。

分光学的手法を用いて、反応機構解析を行った。Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy(DRIFTS)による反応機構の解析により、触媒表面で開裂した水素により、C-O 結合の活性化に鍵となる表面プレンステット酸点が生成することが明らかとなった。

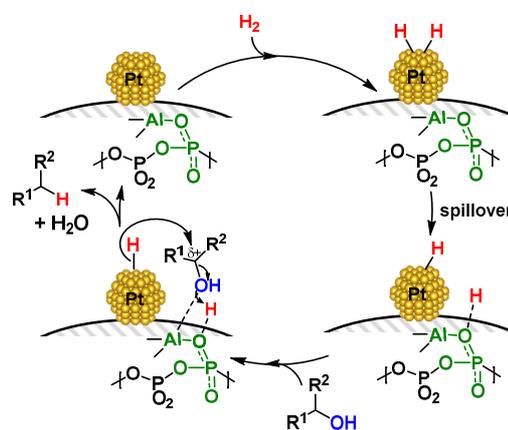


図 1 . 想定反応機構

## ( 2 ) WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 担持 Pt 触媒 ( Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ) によるエステルの加水素分解反応

油脂類は脂肪酸とグリセリンがエステル結合した脂肪酸グリセリド構造を有するため、エステルの加水素分解触媒の開発が油脂類からバイオマス燃料を合成するうえで鍵となる。不均一系触媒を中心にこれまでに様々な加水素分解触媒が開発されている。例えば、石油の水素化脱硫触媒として用いられてきた NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiWS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの触媒はエステルの加水素分解反応に活性を示すが、硫黄のリーチングによる触媒安定性の低下および生成物の汚染が問題となる。近年、硫黄フリー触媒の開発が盛んにおこなわれ、様々な担持金属触媒が開発されているが、いずれも高温あるいは高压条件を必要とし、エステルの脱炭酸あるいは脱カルボニル化による減炭反応が進行し、カーボンロスが起こる。

本研究ではエステルの加水素分解反応に高活性を示す Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒の開発に成功した。WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 担体は 1980 年代に Hino、Arata らにより開発され、硫酸よりも強い酸性を示す固体超強酸である。これまでに、Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒によるアルカンのクラッキング・異性化反応、ポリエチレンのクラッキング反応、NO<sub>x</sub> 還元反応、糖類・グリセリン・エーテルの加水素分解反応などが報告されているが、エステル類の加水素分解反応に応用した例はない。

Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒を用いて、デカン酸メチルの加水素分解反応を 130 °C、水素 1 気圧で行うと、

デカンのみが収率 96% で得られ、ノナンは生成しなかった。したがって、本触媒系は従来系に比べ、極めて温和な条件下でエステル加水素分解反応を触媒し、減炭反応によるカーボンロスがなく、高い選択性を実現した。また、Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> を用いると、ステアリン酸トリグリセリドの加水素分解反応も効率よく進行し、オクタデカンが収率 96% で得られた。なお、この場合は減炭反応によるヘプタデカンがわずかに副生する。本触媒は安定性に優れ、活性の低下なしで少なくとも 5 回の再使用が可能であった。

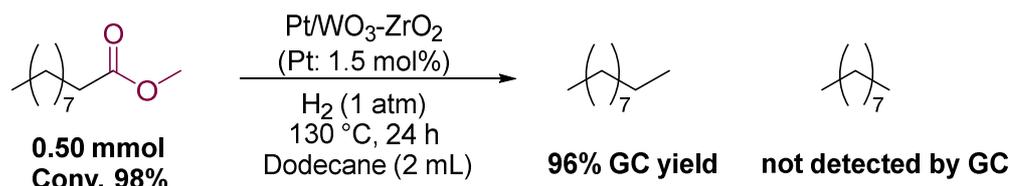


図 2 . Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> によるデカン酸メチルの加水素分解反応

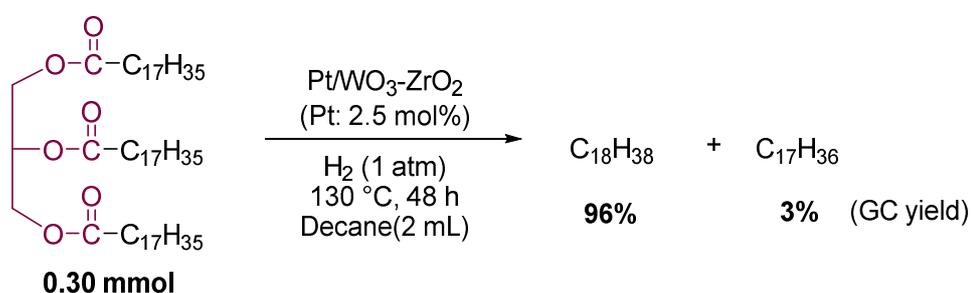


図 3 . Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> によるステアリン酸トリグリセリドの加水素分解反応

### (3) シンガス中でのアルデヒドからアルコールへの選択的還元反応

Au/CeO<sub>2</sub>触媒を用いた合成ガス中でのアルデヒド選択的還元反応についても検討も行った。これは、挑戦的研究(萌芽)(21K18842)を遂行する過程で見つけた反応系であるが、課題が終了となったため、本基盤研究の課題として引き続き検討を行った。両課題は分子状水素を用いた還元反応という点で共通点を有しており、得られた知見の相互フィードバックにより相乗効果が得られた。アルデヒドの還元反応について、IRにより、表面活性種を同定すると同時に、速度論解析により反応機構を検討した。C-O結合の加水素分解反応およびアルデヒドの還元反応に関する成果を論文として発表した。本成果に関しては、挑戦的研究(萌芽)(21K18842)の成果報告書に記述してあるため、詳細を割愛する。

上述通り、本基盤研究の当初の目的であるクロスカップリング反応の開発には至っていないが、C-O結合の活性化を鍵とする加水素分解反応の開発に成功した。今後、本基盤研究で得られたC-O結合の活性化に関する知見を活かし、引き続き炭素求核剤とのカップリング反応の開発を行う予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kang Yuan, Yukari Yamazaki, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki	4. 巻 145
2. 論文標題 Multifunctional W03-Zr02-Supported Platinum Catalyst for Remarkably Efficient Hydrogenolysis of Esters to Alkanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3454-3461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c11145	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 -

1. 著者名 Tasuku Ito, Falk William Seidel, Xiongjie Jin, and Kyoko Nozaki	4. 巻 87
2. 論文標題 TEMPO as a Hydrogen Atom Transfer Catalyst for Aerobic Dehydrogenation of Activated Alkanes to Alkenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12733-12740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c01302	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 -

1. 著者名 Kotaro Shirayama, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki	4. 巻 146
2. 論文標題 Selective Hydrogenation of Aldehydes Under Syngas Using Ce02-Supported Au Nanoparticle Catalyst	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14086-14094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.4c02531	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 -

1. 著者名 Kento Oshida, Kang Yuan, Yukari Yamazaki, Rio Tsukimura, Hidenori Nishio, Katsutoshi Nomoto, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki	4. 巻 63
2. 論文標題 Hydrogen-Induced Formation of Surface Acid Sites on Pt/Al(P03)3 Enables Remarkably Efficient Hydrogenolysis of C-O Bonds in Alcohols and Ethers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202403092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202403092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 山崎 友香理、Kang Yuan、金 雄傑、野崎 京子
2. 発表標題 Pt担持W03 - ZrO <sub>2</sub> 触媒を用いたエステルからアルカンへの高効率な加水素分解反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 押田 憲人、金 雄傑、野崎 京子
2. 発表標題 メタリン酸アルミニウム担持Ptナノ粒子触媒によるアルコール及びカルボニル化合物のアルカンへの加水素分解反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 押田 憲人、金 雄傑、野崎 京子
2. 発表標題 Pt/AI (P03)3触媒によるアルコール及びカルボニル化合物のアルカンへの加水素分解反応
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 押田 憲人、金 雄傑、野崎 京子
2. 発表標題 Pt/AI (P03)3触媒によるアルコール及びカルボニル化合物のアルカンへの加水素分解反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金 雄傑、月村 梨緒、袁 康、相原 健司、三浦 大樹、宍戸 哲也、野崎 京子
2. 発表標題 メタリン酸アルミニウム担持白金触媒によるC-O結合の選択的加水素分解反応
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白山 浩太郎、金 雄傑、野崎 京子
2. 発表標題 Au/CeO <sub>2</sub> による合成ガス中でのアルデヒドの選択的水素化反応
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotaro Shirayama, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki
2. 発表標題 Au/CeO <sub>2</sub> -Catalyzed Selective Hydrogenation of Aldehydes under Syngas
3. 学会等名 9th Asia/Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kento Oshida, Kang Yuan, Yukari Yamazaki, Rio Tsukimura, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki
2. 発表標題 Hydrogen-Induced Formation of Surface Acid Sites on Pt/Al(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Enables Remarkably Efficient Hydrogenolysis of C - O Bonds in Alcohols and Ethers
3. 学会等名 9th Asia/Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Xiongjie Jin, Kang Yuan, Yukari Yamazaki, Kyoko Nozaki
2. 発表標題 Multifunctional W03-Zr02-Supported Platinum Catalyst for Remarkably Efficient Hydrogenolysis of Esters to Alkanes
3. 学会等名 9th Asia/Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tasuku Ito, Falk William Seidel, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki
2. 発表標題 TEMPO as a Hydrogen Atom Transfer Catalyst for Aerobic Dehydrogenation of Activated Alkanes to Alkenes
3. 学会等名 The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-15) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Xiongjie Jin
2. 発表標題 Metal-Support Cooperation in Heterogeneous Catalysts for Efficient Hydrogenation Reactions
3. 学会等名 The 3rd Sino-Japanese Symposium on Catalysis for Precision Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎 友香理、金 雄傑、高橋 講平、野崎 京子
2. 発表標題 RuPt合金触媒を用いたポリエチレンの加水素分解
3. 学会等名 第133回触媒討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 金 雄傑
2. 発表標題 多機能固体触媒による精密水素化・脱水素反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 Pt/WOx-ZrO2系触媒によるエステルの加水素分解反応	発明者 野崎 京子、金 雄傑、袁 康	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-138658	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 触媒的加水素分解によるエポキシ樹脂のケミカルリサイクル法	発明者 野崎 京子、金 雄傑、黄 彦沢	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-204946	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 担持金属触媒によるプラスチックの加水素分解技術	発明者 野崎 京子、金 雄傑、高橋 講平、山崎 友香理	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-34854	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

野崎研究室ホームページ <a href="http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/index.html">http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/index.html</a> 野崎研究室ホームページ <a href="http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/index.html">http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/index.html</a>
--

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