

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20486

研究課題名（和文）反応選択性のスイッチングを可能とする多元素固溶ナノ合金触媒の創製

研究課題名（英文）Development of multi-element solid solution nano-alloy catalysts for switching reaction selectivity

研究代表者

西田 吉秀（NISHIDA, Yoshihide）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：10908924

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、含窒素化合物のクリーンな合成法であるニトリルの水素化において、1つの触媒系で生成物の作り分けを可能とする合金触媒の開発を目的とした。1級アミン、2級イミン、2級アミンの選択的合成に有効なPd、Rh、Ptの合金化により触媒活性が向上した。また、各生成物の選択的合成には対応する金属の濃度が有効であることを見出し、金属組成チューニングにより1級アミン、2級イミン、2級アミンの作り分けを可能とするRh-Pd-Pt合金触媒の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ニトリルの水素化を含め、複数の生成物を与える化学反応において1つの触媒系で生成物を作り分けるための学理は構築されていない。反応選択性のスイッチングにより触媒プロセスの簡略化と低コスト化にも繋がるため、本研究は学術と社会の両面において科学の発展に貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to develop alloy catalysts for the hydrogenation of nitriles that enable the production of different products in a single catalyst system. The catalytic activity was improved by alloying Pd, Rh and Pt which are selective for primary amines, secondary imines and secondary amines, respectively. Furthermore, the concentration of the corresponding metals in alloy catalysts enabled the selective synthesis of the respective products. This study has led to the development of Rh-Pd-Pt alloy catalysts for the selective production of primary amines, secondary imines and secondary amines by adjusting the metal composition.

研究分野：触媒化学

キーワード：ニトリル 水素化 スwitching合成 合金 触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アミンやイミンなどの含窒素化合物は有機合成における基本的な原料/中間体であり、医薬品やゴムなどの工業製品の製造においても不可欠な分子である。これらの合成には毒性の強いアルデヒドを用いた還元的アミノ化や高価な 1 級アミンを用いたアルキル化および酸化カップリング反応が用いられてきた。そのため、従来では目的生成物に応じて反応系と対応する触媒を使い分ける必要があり、開発/運転コストの増加やシステムの複雑化が問題として挙げられる。

一方、ニトリルの水素化は 1 つの原料 (ニトリル) から 3 種の含窒素化合物 (1 級アミン, 2 級イミン, 2 級アミン) を与え得る化学的多様性の高い反応である。これは、シアノ基の水素化で形成した 1 級アミンが中間体である 1 級イミンと付加縮合を起こし、2 級イミンや 2 級アミンへと逐次的に水素化されるためである (図 1)。現状では、本反応においても目的生成物に応じて触媒が使い分けられているが、1 つの触媒系で 1 級アミン, 2 級イミン, 2 級アミンの選択性を自在にスイッチングできれば、前述の問題が解決され、含窒素化合物合成の効率化に繋がると期待される。

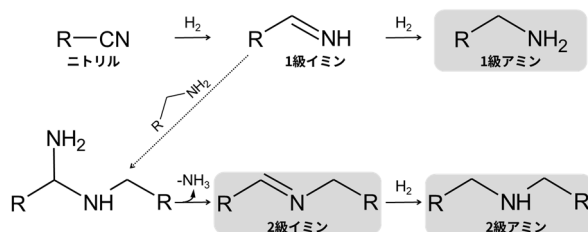


図 1. ニトリル水素化の反応フロー。

### 2. 研究の目的

1 つの触媒系で反応選択性をスイッチングするには、触媒の機能を多様化させる必要があり、異種金属による触媒の多元素化が有効だと考えた。これまでに申請者はニトリルの水素化において Pd (パラジウム) 触媒が 1 級アミン, Rh (ロジウム) 触媒が 2 級イミン, Pt (白金) 触媒が 2 級アミンの選択的合成に有効であることを見出している (Y. Nishida et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 2019, 62, 220-227)。

そこで本研究では、選択的合成に有効な Pd, Rh, Pt を合金化し、これらの金属組成をチューニングすることで、ニトリル水素化の反応選択性をスイッチングできる触媒の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3 - 1. 触媒調製

触媒の調製には含浸法を用いた。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に Rh/Pd/Pt 塩の水溶液を含浸させ、試料を 110 °C で乾燥した。その後、試料を粉砕し、H<sub>2</sub> ガス流通下で 600 °C, 3 h の加熱還元処理を行った。Rh-Pd-Pt の合計担持量を 3wt% へ固定し、金属のモル組成が (Rh:Pt) = (100:0:0), (0:100:0), (0:0:100), (50:50:0), (0:50:50), (50:0:50), (5:5:90), (90:5:5), (5:90:5), (10:10:80), (80:10:10), (10:80:10), (20:20:60), (60:20:20), (20:60:20), (33.3:33.3:33.3) となるように試料を調製した。

#### 3 - 2. 触媒評価

触媒の評価にはバッチ式反応器を用いた。試験管に触媒 (1mol%), 内部標準, ベンゾニトリル (1 mmol), メタノールを秤量し、これに H<sub>2</sub> を充填したガスバッグを接続して、試験管内のガス置換を行った。その後、試験管を 25 °C に予熱したアルミブロックへ挿入し、試料を 900 rpm で攪拌した。任意の反応時間で触媒と反応液を分離し、GC-FID を用いて反応物の定性と定量を行った。

### 4. 研究成果

#### 4 - 1. 触媒の構造評価

今回検討した触媒調製条件 (600 °C) において、Rh-Pd, Pd-Pt, Rh-Pt 系は相図上非混和性である。Rh-Pd-Pt 系においても Rh もしくは Pd リッチな領域は非混和性であることが報告されている (Calphad: Comput. Coupling Ph. Diagr., 2009, 33, 370-376)。そこでまずは、調製した触媒の構造解析を行うために X 線吸収分析を実施した。図 2 は各触媒の Pt L<sub>3</sub>-edge FT-EXAFS

スペクトルを示しており、触媒中の Pt 組成が低下 (= Rh や Pd 組成が増加) するにつれて、スペクトル形状が徐々に変化した。これは金属組成に応じて Pt 周辺の配位環境が変化したことを示しており、Pt 結晶に Rh や Pd が合金化したこと示唆する結果である。

次に、触媒の合金状態を可視化するために代表試料として RhPdPt(33.3:33.3:33.3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の電子顕微鏡観察を実施した (本金属組成は相図上非混和性領域)。図 3 は試料の HAADF 像と EDS マップを示しており、HAADF 像では主に 10 nm 前後のナノ粒子が観察され、数ナノメートルの微小なナノ粒子も少量混在していた。同視野で取得した EDS マップを比較したところ、10 nm 前後のナノ粒子からは Rh-L, Pd-L, Pt-L のシグナルが検出され、これらが 1 粒子中でランダムに分布することから、Rh-Pd-Pt が合金化されていることが分かった。また、数ナノメートルの微小なナノ粒子は主に Rh から構成されていることが分かった。

以上の結果から、混和性/非混和性を問わず検討した金属組成領域において Rh-Pd-Pt のランダム合金ナノ粒子が形成したと判断した。

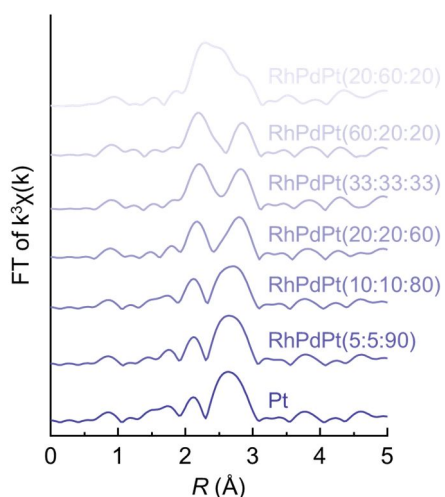


図 2. 各触媒の Pt L<sub>3</sub>-edge FT-EXAFS スペクトル。

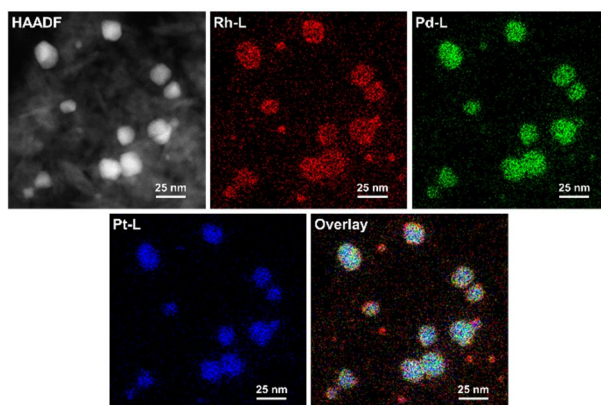


図 3. RhPdPt(33.3:33.3:33.3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HAADF 像と EDS マップ。

#### 4 - 2 . 触媒評価

図 4 は 1 h 反応を行った場合の各触媒におけるニトリル転化率 (Conv.), 1 級アミン選択性 (BA sel.), 2 級イミン選択性 (BBA sel.), 2 級アミン選択性 (DBA sel.) をカラーマップで示している。モノメタルにおける転化率は 22% (Rh), 3% (Pd), 2% (Pt) であるのに対し、バイメタルもしくはトリメタルでは 13~46% まで向上した。転化率の向上が顕著だった PdPt(50:50)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や RhPdPt(60:20:20)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線吸収分析ではホワイトラインの吸収強度が低下しており、電子リッチな Pt 種の形成が確認された。これは、合金化によって Rh-Pd-Pt が隣接し、比較的電気陰性度が低い Rh や Pd から電気陰性度が高い Pt へ電子が移動したこと (リガンド効果) を示している。電子リッチな Pt 種は電子の逆供与により -CN 基を活性化することが可能なため (Y. Nishida et al., Catal. Sci. Technol., 2022, 12, 4128-4137), 多元素化によってニトリルの転化率が向上したと推察される。

一方、選択性は金属組成に強く依存しており、Pd リッチ試料が 1 級アミン, Rh リッチ試料が 2 級イミン, Pt リッチ試料が 2 級アミンに比較的高い選択性を示した。つまり、多元素化を行った場合においても反応選択性には各元素の特徴が反映され、選択的合成には目的生成物に対応した金属の濃化が重要であることが分かった。検討した金属組成領域では、RhPdPt(5:90:5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 74% の 1 級アミン選択性 (Pd モノメタルは 73%), RhPdPt(90:5:5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 86% の 2 級イミン選択性 (Rh モノメタルは 83%), RhPdPt(20:20:60)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 96% の 2 級アミン選択性 (Pt モノメタルは 54%) を示した。

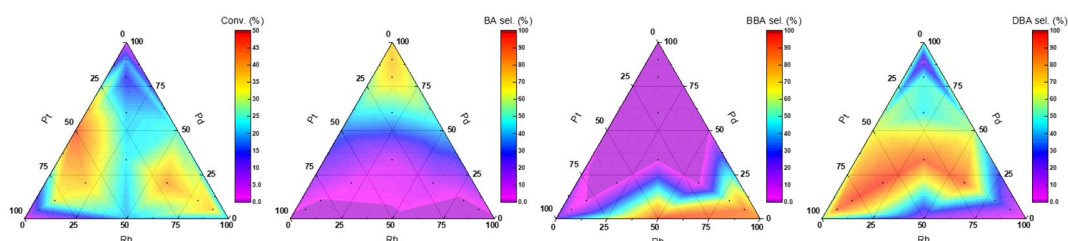


図 4. 1 h 反応を行った場合の各触媒における反応結果。

最後に Rh-Pd-Pt 合金触媒の金属組成を変化させて反応時間の延長を行った(図5)。その結果, 反応時間共に収率が増加し, 金属組成を変化させることで主生成物が変わった。反応条件が非常に温和(1mol%<sub>cat.</sub>, 25 °C, 1 bar<sub>H2</sub>)であるため収率は 50~80%に留まっているが, 反応時間の延長により更なる収率の向上が期待される。

以上の結果より, 工業的にも広く用いられる触媒調製法(含浸法)をベースとして, 金属組成のチューニングによりニトリル水素化の反応選択性をスイッチングできる Rh-Pd-Pt 合金触媒の開発に成功した。加えて, 多元素化における触媒の活性と選択性の変化を整理し, スイッチング合成に有効な金属組成を見出した。本研究により, 複数の生成物を与える化学反応において合金触媒の金属組成チューニングが生成物の作り分けに有効であるという指針が提案された。

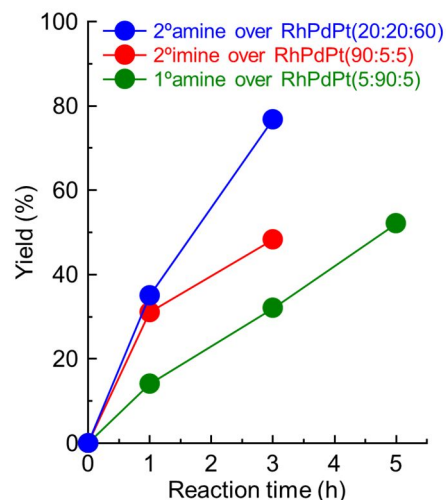


図5. 金属組成を変化させた時の反応の経時変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nishida Yoshihide, Sato Katsutoshi, Chaudhari Chandan, Yamada Hiroshi, Toriyama Takaaki, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Aspera Susan Mezez, Nakanishi Hiroshi, Haneda Masaaki, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Nitrile hydrogenation to secondary amines under ambient conditions over palladium/platinum random alloy nanoparticles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY02302K	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 -

1. 著者名 Chaudhari Chandan, Sato Katsutoshi, Rumi Saeki, Nishida Yoshihide, Shiraishi Masaya, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 51
2. 論文標題 Rh-PVP Catalyzed Reductive Amination of Phenols by Ammonia or Amines to Cyclohexylamines under Solvent-free Conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 81 ~ 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210574	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西田吉秀, 佐藤勝俊, 加藤和男, 永岡勝俊, 羽田政明
2. 発表標題 高分子で保護されたロジウムナノ粒子の触媒特性と活性点の解析
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nishida, C. Chaudhari, K. Sato, K. Nagaoka, M. Haneda
2. 発表標題 Metal nanoparticles catalyzed hydrogenation of nitriles under ambient conditions
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸本真明、西田吉秀、羽田政明
2. 発表標題 ジルコニア担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸本真明、西田吉秀、羽田政明
2. 発表標題 温和な条件下でニトリルを1級アミンへ選択的に水素化する担持型触媒の開発
3. 学会等名 第26回 JPIJSポスターセッション（石油学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岸本真明、西田吉秀、羽田政明
2. 発表標題 担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応
3. 学会等名 触媒学会西日本支部第13回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西田吉秀、岸本真明、羽田政明
2. 発表標題 担持型触媒による常温常圧下での選択的ニトリルの水素化
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2022年～2023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
--	---------------------------	-----------------------	----

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