

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820350

研究課題名(和文)担持金属間化合物触媒の高性能化とそれに基づく高効率分子変換系の開発

研究課題名(英文)Development of efficient catalytic systems using supported intermetallic catalysts

研究代表者

古川 森也(Furukawa, Shinya)

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：10634983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまで触媒材料としての利用が乏しかった金属間化合物を担持ナノ粒子触媒として調製し、様々な分子変換反応に適用した。その結果、当初計画していた3種の反応系(PROX反応、アミン酸化、尿素からの水素製造)において、予想を超える高性能な触媒を開発することに成功した。また、得られた結果をもとに、これら以外の反応系(ニトロステレン水素化、アルキン水素化、アミンのN-アルキル化)についても検討を行った結果、既存の固体触媒の性能を凌駕する高性能な金属間化合物触媒の数々を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Intermetallic compounds, which have rarely been used as catalyst materials, were used as supported nanoparticles for various molecular transformations. For initially planned reaction systems (PROX, amine oxidation, and hydrogen production from urea), highly active and selective catalysts were developed. We expanded these works to other reactions such as selective hydrogenation of nitroarenes and functionalized alkynes and N-alkylation of amines, resulted in the development of highly efficient catalytic systems much superior to the existing heterogeneous systems.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属間化合物 規則性合金 高性能触媒 選択水素化

1. 研究開始当初の背景

金属間化合物は、ランダムに固溶する通常の固溶体合金と異なり、元の金属とは違った特有の結晶構造および電子構造を有する。このような特徴のため、一部の金属間化合物は単一の金属とは異なるユニークな触媒特性を示すことが知られている。研究代表者のグループではこれまで、様々な反応系に対し金属間化合物の触媒特性を検討し、その中で単体金属より優れた触媒特性を示す金属間化合物を多数見出してきた。一方、金属間化合物を担持触媒として調製する場合、担体がシリカやカーボンといった金属との相互作用が弱いものに限られるという問題点があった。しかしながら、担体がシリカ等に限られるという状況では、触媒設計の自由度は極めて限定されてしまう。そのため、様々な酸化物担体上で金属間化合物を形成させることが出来れば、従来よりさらに高性能な金属間化合物触媒の開発に展開できるものと期待される。

2. 研究の目的

研究代表者は最近、金属との相互作用が強いアルミナ上においても種々の金属間化合物微粒子を単一相で形成させることに成功し、さらにその調製に関するノウハウを確立してきた。そこで本研究では、この様にして得られたアルミナ担持金属間化合物を次項に示す様々な反応系に適用することで、従来よりもさらに高効率な反応系の構築を目指す。またこれに加え、アルミナ以外の様々な担体上においても同様に金属間化合物の調製を行い、同反応系へ適用する。

3. 研究の方法

典型的な担持固体触媒の調製法である含浸法に加え、独自に開発した液相還元法等も検討することで様々な担持金属間化合物触媒を調製した。触媒担体としては SiO₂ 以外に Al₂O₃, TiO₂, MgO, CeO₂, ZrO₂ 等を用いた。また、触媒反応は(1)水素中微量 CO の選択酸化 (PROX 反応), (2)アミン酸化によるイミン合成, (3)尿素分解による水素製造の3種をターゲットとして検討を行った。これ以外に(2)の発展系として、(4)ニトロ化合物の選択水素化および(5)アルコールによるアミンの N-アルキル化についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) PROX 反応

Pt₃Co を種々の担体上にナノ粒子として調製し PROX 反応を行った結果 Al₂O₃ および MgO を担体に用いた場合に、SiO₂ に比べ活性が向上することが判明した。詳細な検討の結果 Al₂O₃ や MgO 上では SiO₂ に比べ Pt₃Co が高分散に担持されるため分散度が高くなり、高い触媒活性を示すことが明らかになった (Figure 1)。また赤外分光法や同位体実験等による詳細な反応機構解析から、本反応が従来提唱されてきたものとは異なるユニークな反応機構で進行することも明らかにした。本研究結果は当該分野において高く評価され、Catalysis Science & Technology 誌のバックカバーにも選定された。

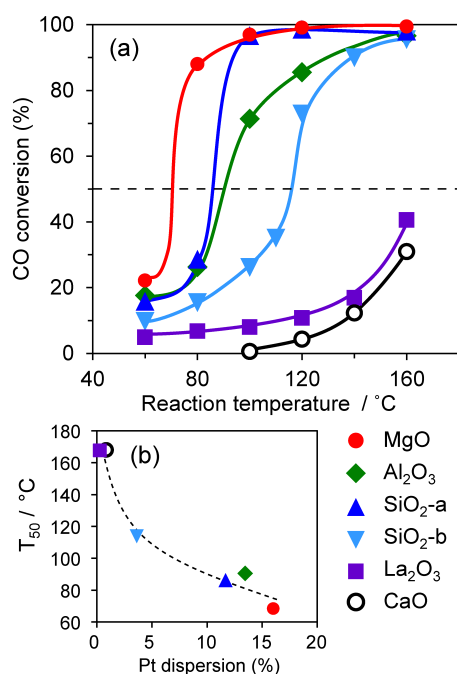
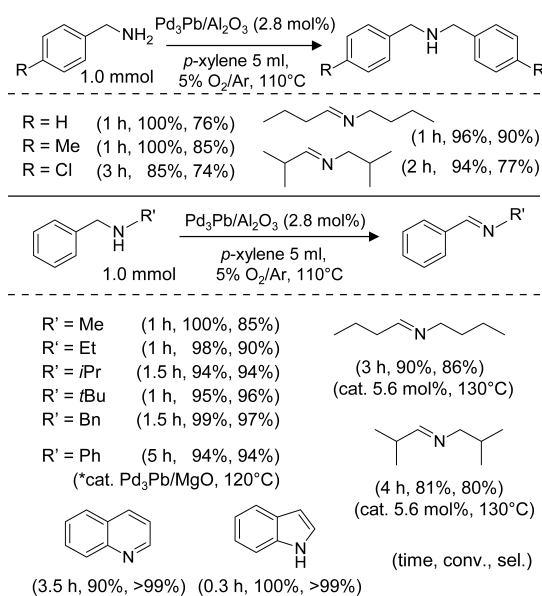


Figure 1. (a) Temperature dependence of CO conversion in PROX over various Pt₃Co/MO_x catalysts (MO_x is indicated by symbols) and (b) relationship between the T₅₀ and Pt dispersions.

(2) アミン酸化によるイミン合成

アミン酸化に対し高い活性選択性を示す Pd₃Pb を種々の担体上に担持し、ジベンジルアミンの酸化脱水素を行った。その結果、担体の塩基性が高くなるほど触媒活性が向上することが判明した。特に、最も塩基性の高い MgO を用いた場合では SiO₂ の場合と比べ turnover frequency が 6.3 倍に向上した。また液相還元法で調製した Pd₃Pb/Al₂O₃ は脂肪族 2 級アミンを含む様々なアミンの酸化に高い活性選択性を示し、幅広い基質適応性を示した (Scheme 1)。これらの結果

は固体触媒では初の例であり国内外で高く評価され, Chemical Communications 誌のカバーや Synfacts 誌のハイライトにも選定された.



Scheme 1. Aerobic oxidation of various amines over Pd₃Pb/Al₂O₃ catalyst.

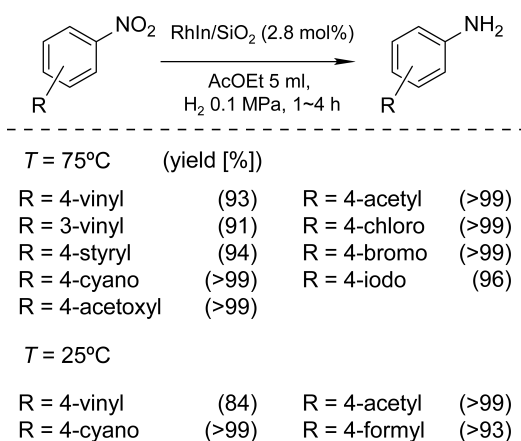
(3) 尿素分解による水素製造

種々の検討から本反応は, 担体である Al₂O₃ 上で尿素が溶媒である水によりほぼ 100% NH₃ と CO₂ へ加水分解され, その後 NH₃ が Ru 上で N₂ と H₂ に分解されることが分かった. そこで後段の NH₃ 分解を促進すべく種々の金属および金属酸化物を Ru/Al₂O₃ に添加し NH₃ 分解反応における活性を比較したところ, La₂O₃ を添加した場合に NH₃ 添加率が向上することが判明した.

(4) ニトロ化合物の官能基選択的水素化

種々の Rh 系金属間化合物 (RhM/SiO₂, M = Fe, Cu, Bi, Ga, In, Ge, Sb, Sn, Zn, Pb) を用いてニトロスチレンの水素化を行った結果, RhIn が高い活性・選択性を示すことを見出した. 本反応の特徴としては, 常温常圧水素下にて高選択的に反応が進行することであり, これは固体触媒では初の例である. またニトロスチレン以外の様々なニトロ化合物についても対応するアミノ化合物を高収率で与えた (Scheme 2). これらの結果は Synfacts 誌のハイライトにも選出された. また DFT 計算を用いた詳細な検討から本反応は金属間化合物表面における原子レベルでの凹凸構造がニトロ基を選択的に吸着・活性化することで高い選択性が発現す

ることを明らかにした (Figure 2). 本結果は金属間化合物の幾何学的・立体的秩序により固体表面自身が小分子の分子認識能を発現することを示した極めて珍しい例である.



Scheme 2. Hydrogenation of various nitroarenes to aminoarenes using RhIn/SiO₂ catalysts.

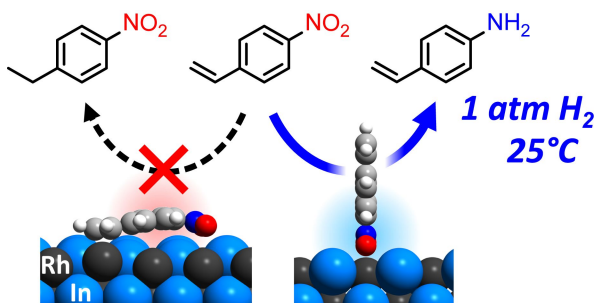
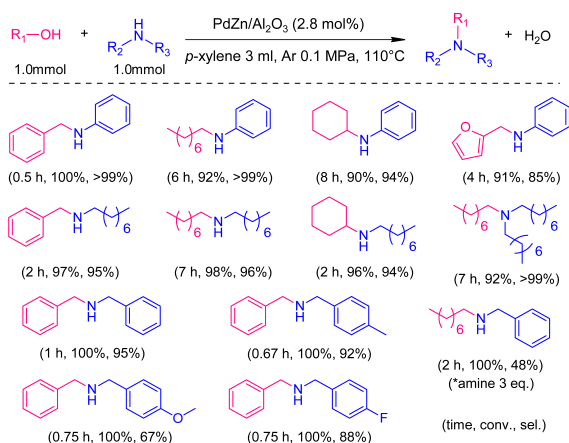


Figure 2. RhIn(110) surface that is capable of molecular recognition for selective nitroarene hydrogenation.

(5) アルコールによるアミンの N-アルキル化

種々のアルミナ担持 Pd 系金属間化合物 (PdM/Al₂O₃, M = Cu, Ga, Zn, Pb, Sn, In, Fe, Bi, Pb) を用いてアミンの N-アルキル化反応を行ったところ PdZn/Al₂O₃ が高い活性選択性を示すことを見出した. この反応ではアルコールよりアミンの方が活性化されやすく, 副反応であるアミンの二量化や水素化分解が進行するため, 従来ではアミンの基質範囲が活性化を受けにくいアニリンや脂肪族アミン等に限定されてきた. これに対し PdZn/Al₂O₃ を用いた場合には, 反応性の高いベンジルアミン類を用いた場合でも高収率で目的の N-アルキル化体が得られる点が特徴である. また, DFT 計算を含

む詳細な検討から，酸素との親和性の高い Zn が表面に存在することによって含酸素化合物であるアルコールの吸着及び活性化が含窒素化合物であるアミンのそれらに対して有利になるため，選択的に反応が進行することを突き止めた．本研究結果は国内外で高く評価され，ACS Catalysis 誌のフロントカバーに選定された．



Scheme 3. N-alkylation of various amines using PdZn/Al₂O₃.

この様に本研究では，当初予定していた反応系だけでなく幅広い分子変換反応に対して金属間化合物が有効な触媒として機能することを明らかにした．また，DFT 計算を含む詳細な検討によって，二種類の金属が触媒性能の向上に及ぼすメカニズムを原子レベルで明らかにし，金属間化合物の触媒化学を深化させた．これら結果は当該分野において世界をリードするものであり，国内外の研究者に大きなインパクトを与えるものである．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Selective Activation of Alcohols in the Presence of Reactive Amines over Intermetallic PdZn: Efficient Catalysis for Alcohol-Based N-Alkylation of Various Amines, S. Furukawa, R. Suzuki, T. Komatsu, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 5946–5953, (査読有) DOI:10.1021/acscatal.6b01677

【Selected for the journal cover】

2. Well-structured Bimetallic Surface Capable of Molecular Recognition for Chemoselective Nitroarene Hydrogenation, S. Furukawa, K. Takahashi and T. Komatsu, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 4476–4484. (査読有)

DOI:10.1039/C6SC00817H

【Highlighted in Synfacts, 2016, 12, 0987】

3. Unique reaction mechanism of preferential oxidation of CO over intermetallic Pt₃Co catalysts: surface-OH-mediated formation of a bicarbonate intermediate, S. Furukawa, K. Ehara, T. Komatsu, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 1642–1650. (査読有)

DOI:10.1039/C5CY01652E

【Selected for the journal cover】

4. Mechanistic Study on Aerobic Oxidation of Amine over Intermetallic Pd₃Pb: Concerted Promotion Effects by Pb and Support Basicity, S. Furukawa, A. Suga, T. Komatsu, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 1214–1222.

DOI: 10.1021/cs501695m

5. Highly efficient aerobic oxidation of various amines using Pd₃Pb intermetallic compounds as catalysts, S. Furukawa, A. Suga, T. Komatsu, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3277–3281. (査読有)

DOI:10.1039/C4CC00024B

【Selected for the journal cover】

【Highlighted in Synfacts, 2014, 10, 0660】

〔学会発表〕(計 8 件)

- 古川森也・鈴木遼平・小松隆之，アルコールによるアミンの N-アルキル化に有効な PdZn の触媒作用における Zn の役割，第 119 回触媒討論会，2017 年 3 月 27 日，首都大学東京（東京都，八王子市）
- 古川森也・鈴木遼平・小松隆之，PdZn 触媒上でのアルコールによるアミンの N-アルキル化における Zn の役割，第 46 回石油・石油化学討論会，2016 年 11 月 17 日，京都市リサーチパーク（京都府，京都市）
- 古川森也，規則性合金を用いた触媒開発とその設計，JX エネルギー（株）中央研究所 若手研究者のための講演会，**招待講演**，2016 年 10 月 20 日，JX エネルギー（株）中央研究所（神奈川県，横浜市）
- 古川森也，規則性合金を用いた表面反応場の精密設計と高効率触媒系を開拓，東北大学多元物質科学研究所 第 8 回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム，**招待講演**，2015 年 12 月 11 日，東北大学（宮城県，仙台市）
- 古川森也，規則性合金を用いた表面反応場の精密設計と高効率触媒系を開拓，2015 年度触媒学会北海道支部札幌講演会，**招待**

講演。2015年11月20日, 北海道大学(北海道, 札幌市)

6. 古川森也・江原健吾・小松隆之, Pt₃Co/MgO 触媒上での PROX 反応における bicarbonate 中間体の形成と表面水酸基の関与, 第45回石油・石油化学討論会, 2015年11月06日, ウィンクあいち(愛知県, 名古屋市)

7. 古川森也, 金属間化合物を触媒とした高効率酸化反応系, 高難度選択酸化反応研究会ミニシンポジウム, **招待講演**, 2015年1月30日, 東京工業大学(東京都, 目黒区)

8. Shinya Furukawa, Akifusa Suga, Takayuki Komatsu, Highly Efficient Aerobic Oxidation of Various Amines to Imines over a Palladium-Lead Intermetallic Compound Catalyst, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Jul, 5, 2014, Kyoto Research Park (Kyoto-fu, Kyoto-shi)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~komatsu/pages/publication.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

古川 森也 (FURUKAWA, Shinya)

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号: 10634983