

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02755

研究課題名(和文)セリアおよびジルコニア担持貴金属触媒を用いる実用的合成反応

研究課題名(英文)Practical reactions with ceria and zirconia supported noble metal catalysts

研究代表者

徳永 信 (Tokunaga, Makoto)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：40301767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトルイス酸機能は、アルケン、アルキン、芳香族などの電子を活性化する機能で、金錯体触媒によるアルケンやアルキンの変換は有機合成への応用を中心に大きく発展しているが、触媒回転数、再利用性、クロマトグラフィーが必要といった問題があり実用性は不十分である。我々は貴金属ナノ粒子によるソフトルイス酸機能について6種類のソフトルイス酸機構を含む反応で触媒を最適化して得られた情報を整理した。例えば担持金ナノ粒子触媒によるアリル異性化反応では、粒子径が小さいほど、酸素の分圧が大きいほど、また、担体比表面積あたりの金ナノ粒子の担持密度が高いほど高活性ということがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不均一系触媒、担持触媒による合成反応は、反応混合物からの触媒の分離が容易で、再利用や流通式反応が可能であるので、均一系触媒に比べて実用的に有利である。我々は、金、パラジウム、白金、ルテニウムなどの担持触媒によるソフトルイス酸触媒反応の開発や機能解明を行い、これまで担持触媒では不可能だった反応をいくつか可能にした。その機能を発揮するための、触媒調製法なども新たに開発した。実際に、工業的に有用な反応でも、優れた触媒活性や耐久性を示すことを実証しており、工業生産への応用も検討している。

研究成果の概要(英文)：The soft Lewis acid function activates the  $\pi$ -electrons of alkenes, alkynes, and aromatics. The conversion of alkenes and alkynes catalyzed by gold complexes has made great progress, especially in organic synthesis, but its practicality is not sufficient due to problems such as catalyst turnover, reusability, and requirements of chromatographic separation. We have summarized the information obtained on the soft Lewis acid function of supported noble metal nanoparticles by optimizing catalysts in reactions involving six different soft Lewis acid reactions. For example, in the allylic isomerization reaction catalyzed by supported gold nanoparticles, the smaller the particle size, the higher the partial pressure of oxygen, and the higher the density of gold nanoparticles per specific surface area of the support, the higher the activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：不均一系触媒 有機反応 ソフトルイス酸 触媒再利用 流通式反応

## 1. 研究開始当初の背景

固体触媒、固定化触媒は基質や生成物からの分離が容易で、流通式反応が可能であり、生産性、実用性、環境調和性などの点で優れている。なかでも、無機酸化物担持貴金属触媒は、低コスト、優れた耐久性、大量生産可能などの利点があり、自動車触媒や石油化学プロセス等で触媒自体が数千トン規模で使われている。一方で、担持貴金属も単一種ではなく分布をもつ、分子触媒と比べ反応機構の解明が進んでいない、無機固体で分析手法が有機物と異なる、などの理由から、有機反応への適用が分子性の触媒より遅れていた。

そこで我々は、金、白金、パラジウム、ルテニウムなどの担持触媒の新機能開発を行うこととした。担体として、高活性を示すことが多いセリア( $\text{CeO}_2$ ) やジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) を用い、酸化還元機能とソフトルイス酸機能の解明と応用を行うこととした。

## 2. 研究の目的

具体的な触媒の機能として重点を置くソフトルイス酸機能は、アルケン、アルキン、芳香族などの電子を活性化する機能で、例えば均一系の金 (Au) 錯体触媒の機能はほぼ全てこれに該当する。金錯体触媒によるアルケンやアルキンの変換は有機合成への応用を中心に大きく発展しているが、触媒回転数や再利用性に問題があり実用性は不十分である。Au (I) や Au (III) 錯体触媒では 0 価への還元と凝集による失活、さらには生成物との分離が困難で、実用性を損なうクロマトグラフィーが必要という問題がある。一方、Au (0) の担持ナノ粒子触媒のほとんどの機能は酸化還元触媒である。そもそも 0 価の金属がルイス酸として働くのかどうか？ という疑問もある。我々の想定では、Au (0) ナノ粒子は、Au (I) や Au (III) 錯体よりも活性は低いが、ソフトルイス酸機能を持つと考えている。さらに、Au (0) 担持触媒では多少の凝集は起きるが触媒寿命ははるかに長く、生成物はろ過で分離でき、回収再利用も可能なので、結果として実用性は高い。ただし、問題もある。担持貴金属ナノ粒子のソフトルイス酸機能に関して、どうすれば活性が上がるか？ どうすれば寿命が延びるか？ 選択性を支配する要因は何か？ などが明らかにされていないため、触媒の設計指針が確立されていないのである。そこでこれに取り組み、これを確立することを目的とする。

もう一方の均一系触媒のソフトルイス酸機能では明確な指針がある。

例えば (A) 陰イオン性配位子である共役塩基は、元の酸の酸性度が高いほどルイス酸性も高くなる。また (B) 陰イオンは非配位性で嵩高いのものがよい。(C) 貴金属触媒であるので 0 価に還元されやすく、それを防ぐのに NHC のような強固で配位力が強く立体障害も大きいものが良い、などである。こうした指針の確率を目指した。

## 3. 研究の方法

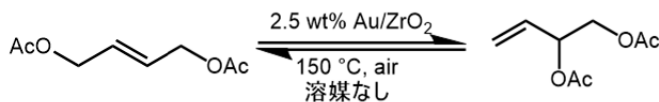
本研究では、セリアやジルコニア担体による貴金属触媒を高活性化する機能、および貴金属ナノ粒子触媒のソフトルイス酸機能の解明と整理を行った。パラジウム触媒による Wacker 酸化、白金および金触媒によるアリルエステルの異性化反応、金触媒によるアルキニルカルボン酸の環化反応などについて、貴金属の粒子径の効果、酸素ガスの効果、溶媒の効果、酸や塩基の効果、貴金属の酸化段階の効果、陰イオン性の対イオンの効果、触媒の耐久性などを調べた。

## 4. 研究成果

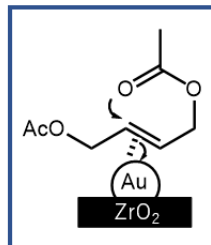
担持 Au (0) ナノ粒子は、Au (I) や Au (III) 錯体よりも活性はやや低いソフトルイス酸機能を持ち、錯体より長寿命で触媒回転数を稼ぐことができ、実用的には優れていることを確認できた。生成物はろ過で分離でき、回収再利用も可能である。我々が開発中のアリルエステルの異性化反応を、ジルコニア担持金ナノ粒子触媒を用いてフロー式で行った場合、15 日間の連続運転で活性はほぼ低下せず、触媒回転数は 38000 回を超えた。この反応は年間数千トン規模の需要があり実用化を進めている。回収した触媒では金の粒子径増大はわずかであり、小改良で半年間(180日)連続運転、数十万回の触媒回転数が達成できる見込みである。これらの基礎となる、担持 Au (0) ナノ粒子のソフトルイス酸機能の体系化も、ここ数年でかなり進んでおり、合理的な触媒設計が可能になりつつある。特徴的なのは酸化反応ではないのに空気 ( $\text{O}_2$ ) による加速効果があることである。0.2 気圧の  $\text{O}_2$  で Au (0) ナノ粒子の表面に  $\cdot\text{O}_2$  が発生し、これがルイス酸として働き 2~3 倍程度の活性増大が見られる。 $\cdot\text{O}_2$  の発生については赤外吸収(CO-DRIFT)等で確認した。一方、アルキニルカルボン酸の環化反応では、ナトリウムの添加により数十倍の加速効果がみられ、触媒回転数は 9250 回に達する。こちらはカルボン酸が求核剤になっているとき特有の現象であることが確認できた。担持金ナノ粒子触媒に関してまとめると、 $\cdot\text{Au}$  の粒子径は小さいほど活性が高い。 $\cdot\text{O}_2$  雰囲気下で活性の向上がみられる。 $\cdot\text{セリア}$ 、ジルコニアが担体として優れている。 $\cdot\text{カルボン酸}$ が求核剤の場合、塩基の添加効果がある、ということになる。

## アリルエステル異性化反応 (重要な工業中間体)

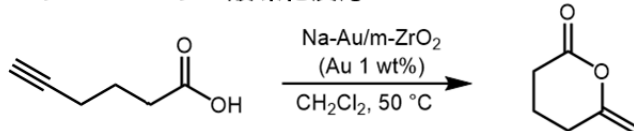
(三菱ケミカルのC4プロセスで数千トン/年規模で実施を検討)



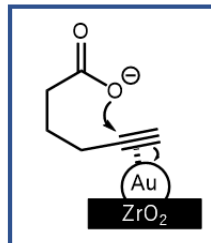
流通式反応、反応カラム：Φ10×50 mm、触媒400 mg (Au 10 mg)  
流速平均 5 mL/h (合計1.7 L/15日) 15日間連続運転で TON38160



## アルキニルカルボン酸環化反応



流通式反応、反応カラム：Φ10×50 mm、触媒400 mg (Au 4 mg)  
24 時間、流速平均 3 mL/h (合計23.2 g/24 h)、TON9250



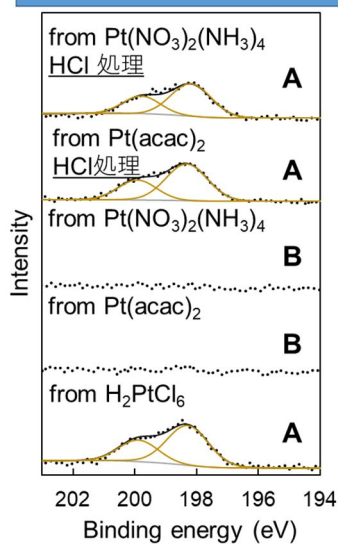
### 担持貴金属ナノ粒子のソフトルイス酸機能

金属種	粒子径の効果	
Au	Au(0)ナノ粒子/担体 ○	小さい方が良い
Pt	Pt(0), Pt(II)ナノ粒子/担体 × Pt(IV)O <sub>2</sub> ナノ粒子/担体 × Pt(IV)Cl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ナノ粒子/担体 ○	小さい方が良い
Pd	Pd(0)ナノ粒子/担体 ○ Pd(II)(OH) <sub>2</sub> /担体 △ Pd(O)/担体 ×	5~10 nmがベスト

Pd(II)がソフトルイス酸性を顕現してアルケンを活性化するのに、塩化物イオンの存在が不可欠とされている。にもかかわらず、Pd(0) + O<sub>2</sub>でPdが部分酸化された場合でもWacker酸化反応が進行することを報告している。一方、白金では、Pt(IV)の担持触媒に1当量程度

塩化物イオンが残留すると、ソフトルイス酸性が発現することを明らかにした。アリルエステル異性化反応で、触媒回転数5000を達成した。金と異なりO<sub>2</sub>の効果はない。PtCl<sub>4</sub>などの錯体にも酸性はあるが、担持できないのに対し、Cl 3個分が0に置換されていると、酸化物の結晶構造に組み込

### DABE異性化Pt触媒のCl 2p XPS



A: PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/CeO<sub>2</sub> 52-60%\*

B: PtO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 1%\*

(\*DABE異性化反応収率)

Appl. Catal. B, Environ., 2021, 296, 120333

まれ、担持触媒にできる。この白金触媒は塩化物イオンを含まない前駆体から調製した場合、活性はほとんどないが、希塩酸等で処理すると塩化物イオンが部分的に導入され活性が発現する。この詳細な分析を、X線光電子分光、X線吸収分光、蛍光X線分析などの手法を用いて明らかにした。また、触媒の再利用も可能であるが、再利用5回目以降は、Pt(II)への還元と塩化物イオンの減少が起こり、徐々に活性が低下していくことも明らかにできた。やはり、希塩酸等で処理するとこれらが元の状態に戻り、活性も元に戻せることを明らかにすることができた。

カルボニル化触媒機能は、一酸化炭素を利用する反応でメタノールのカルボニル化(酢酸合成)、ヒドロホルミル化、アルコキシカルボニル化など、実施規模が大きく、数百万トンを超える重要な反応が数多くある。ところがほとんどの反応は設備投資やランニングコストの高い均一系触媒で行われており、固体触媒で実施できればコスト、エネルギー、環境負荷が低減できることが兼ねてより指摘されている。しかし、固体触媒、固定化触媒によるカルボニル化反応は、Rh錯体固定化触媒による酢酸合成の1例のみに留まっていた。また、研究代表者らが共同研究を実施している企業では、廃プラスチックの合成ガスへの変換を実用化しており、これを有効利用できるプロセスを開発することで、より総合的なSDGsへの貢献が可能になると考えた。これまでカルボニル化反応が固体触媒で実現できなかったのは、入手容易で一般的な担持

触媒で活性がでないことが一因と思われた。我々は、ジルコニア担持Pd触媒でカルボニル化反応が可能であることを見出し、Pdが3原子程度の状態で単斜晶ジルコニアに担持されている。これは、我々が以前開発した、フルフルール等のアルデヒドの脱カルボニル化で最も高い活性を示す触媒で、高比表面積の非晶質ジルコニア(JRC-ZRO-6など)にPdを含浸担持させ焼成すると得られる。表面に出ているPd原子はほぼ100%であり、高活性と高耐久性(リサイクル性)を実現した。6回再利用でも3原子の状態を維持しており活性低下がない。一方、アルコキシカルボニル化、酸化的なダブルカルボニル化では、触媒回転数が数百に達する高活性触媒の開発に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Murayama, H. Tokunaga, M. 他	4. 巻 175
2. 論文標題 Structures analyses of supported ruthenium catalysts under asymmetric hydrogenation reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Rad. Phys. Chem.	6. 最初と最後の頁 108158
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.radphyschem.2019.02.017	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 Sonoura, A. Tokunaga, M. 他	4. 巻 49
2. 論文標題 DFT study for selective adsorption of 1,3-dimethyltrisulfane responsible for aged odor in Japanese sake using supported gold nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 218-221
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190868	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 Ishida, T. Tokunaga, M.他	4. 巻 53
2. 論文標題 C-H bond functionalization using Pd and Au supported catalysts with mechanistic insights of the active species	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1055/a-1468-1455	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1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 徳永 信
2. 発表標題 有機化学と固体触媒の接点：合成反応から酒類の香りの制御まで
3. 学会等名 九州工業大学応用化学科講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 村山美乃、徳永 信、磯谷敦子	4. 発行年 2020年
2. 出版社 NTS出版	5. 総ページ数 9
3. 書名 最新吸着技術便覧 プロセス・材料・設計 新訂三版 監修 竹内 雅、NTS出版	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 エステル化合物の製造方法	発明者 徳永信他	権利者 九州大学他
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-088891	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	山本 英治  (Yamamoto Eiji)  (70782944)	九州大学・理学研究院・助教   (17102)	
研究分担者	村山 美乃  (Murayama Haruno)  (90426528)	九州大学・理学研究院・准教授   (17102)	

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