

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06595

研究課題名(和文)芳香族カルボン酸からのアルコール合成を実現する不均一選択水素化触媒プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of heterogeneous catalytic processes for hydrogenation of carboxylic acids containing aromatic rings to corresponding alcohols

研究代表者

鳥屋尾 隆 (Toyao, Takashi)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：80775388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：ReをTiO<sub>2</sub>に担持した触媒(Re/TiO<sub>2</sub>)が芳香族環を有するカルボン酸化合物の選択水素化によるアルコール合成に有効であることを見出した。不均一系触媒を用いて、これまで困難とされてきた芳香族環を有するカルボン酸化合物の選択水素化を実現する点が本研究の特筆すべき点である。DFT計算により、ReはCOOH基との相互作用が強く、また、ベンゼンとの相互作用が弱いことが明らかとなった。この相互作用の違いが、本反応におけるRe触媒の高い選択性発現の一因となっていると結論した。

研究成果の概要(英文)：We have found that a catalyst (Re / TiO<sub>2</sub>) supporting Re on TiO<sub>2</sub> is effective for alcohol synthesis by selective hydrogenation of a carboxylic acid compound having an aromatic ring. The point of realizing the selective hydrogenation of a carboxylic acid compound having an aromatic ring, which has been regarded as difficult by using a heterogeneous catalyst, is a remarkable point of this research. In situ measurements of various spectroscopy methods, in particular FT-IR, Raman, XPS and XAFS, were conducted to examine the state of Re in detail. DFT calculation revealed that Re strongly interacted with -COOH group and weak interaction with benzene. We concluded that this difference in interaction contributes to the high selectivity of Re catalyst in this reaction.

研究分野：触媒科学

キーワード：レニウム 酸化チタン 不均一系触媒 水素化 カルボン酸 DFT計算 機械学習 触媒インフォマティクス

### 1. 研究開始当初の背景

カルボン酸を有用化学品に変換する技術の開発が求められている。特に、固体触媒を用いた水素化反応によるアルコール合成は産業上重要である。しかしながら、カルボン酸は反応性が低く、いずれの触媒反応系においても高い反応温度と水素圧が必要となり、アルカンへの過剰還元や基質に含まれる芳香環の還元が問題となる。特に、固体触媒上では芳香環の水素化が容易に進行するため、カルボン酸基を選択的に水素化する触媒系の報告はごくわずかである。このような背景の中、TiO<sub>2</sub>にReを担持した触媒(Re/TiO<sub>2</sub>)が芳香環を有するカルボン酸のアルコールへの選択水素化反応に有効であることを見出した。

### 2. 研究の目的

芳香族環を有するカルボン酸化合物の選択水素化によるアルコール合成を実現する不均一系触媒プロセスの開発が本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

Re/TiO<sub>2</sub>はNH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>水溶液とTiO<sub>2</sub>(触媒学会参照触媒 TIO8)を用いて含浸法により調製した(Re: 5wt.%)。還元はH<sub>2</sub>雰囲気下500 °Cで0.5 h行った。触媒反応は、ステンレス製反応容器に所定量の触媒、基質、内部標準試薬を加えて5 MPaのH<sub>2</sub>を充填後、140 °Cで加熱攪拌することにより行った。生成物の同定および定量はGC, GC-MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMRを用いて行った。

DFT 計算はCASTEPコードを用いて行った。平面波ウルトラソフト擬ポテンシャル法を適用し、交換相関汎関数にはGGA-PBEを用いた。平面波のカットオフエネルギーは250 eVとし、k点メッシュは3×3×1とした。構造最適化計算では金属表面の下2層以外を緩和させた。

### 4. 研究成果

XRD測定を行った結果、Re/TiO<sub>2</sub>はRe由来のピークを示さなかったことから、Re種が分散して担持されていることが示唆された。種々の担持Re触媒に対してHAADF-STEM観察を行った結果をFig. 1に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Carbon担体上のRe(> 2 nm)と比較してTiO<sub>2</sub>担体上のRe(< 1 nm)は粒径が小さいことが分かった。

TiO<sub>2</sub>に担持されたRe種の価数をXPS測定により調査した(Fig. 2)。試料導入は、H<sub>2</sub>還元後、グローブボックスを用いて試料を大気に晒すことなくXPSチャンバーに導入した。還元前の試料では6価、7価のRe種が観測されたのに対して、500 °C H<sub>2</sub>還元後のRe/TiO<sub>2</sub>触媒では0価のRe種と2、4価等の低原子価のRe種が共存していることが明らかになった。700 °CでH<sub>2</sub>還元を行った試料でも同様のRe種が確認できたが0価のRe種が主であった。

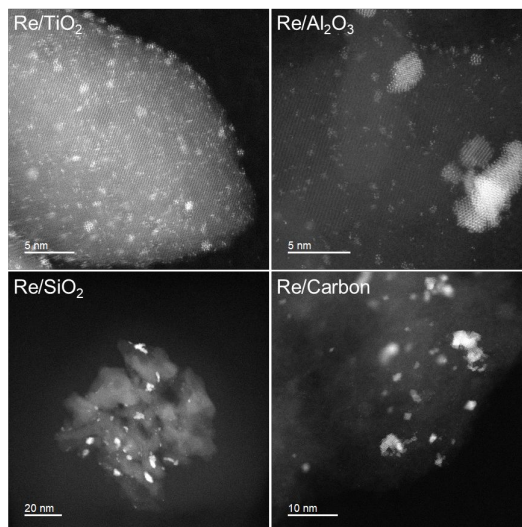


Fig. 1 HAADF-STEM images of Re/TiO<sub>2</sub>, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Re/SiO<sub>2</sub>, Re/Carbon after H<sub>2</sub> reduction at 500 °C.

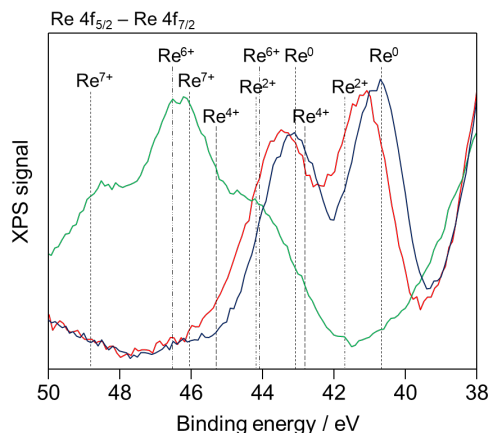


Fig. 2 XP spectra of the Re 4f region of Re/TiO<sub>2</sub> before (green) and after the reduction with H<sub>2</sub> at T = 500 °C (red) and 700 °C (navy).

3-フェニルプロピオン酸(1a)の選択水素化反応を種々の触媒を用いて行ったところ、反応時間6 hにおいて、Re/TiO<sub>2</sub>は目的生成物である3-フェニルプロパノール(2a)と、1aと2aが脱水縮合して生成する3-フェニルプロピオン酸3-フェニルプロピル(3a)のみを与えた。反応時間24 hにおいて2aの収率は97%に達した(Fig. 3)。Reを他の担体に担持した触媒、前駆体のNH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>、非担持の金属ReやRe酸化物を用いて反応を行った際はいずれも低活性であったことから担体としてのTiO<sub>2</sub>の重要性が示唆された。いずれのRe触媒を用いた場合においても生成物は2a、3aのみであり、過剰水素化生成物は得られなかった。この結果から、カルボン酸水素化に対する高い選択性は担体によらずRe固有のものであることが示唆された。一方、Pt, Ir, Ru, Pd等の金属をTiO<sub>2</sub>に担持した触媒で本反応を行ったところ、過剰水素化生成物が生成し、

目的物の収率は低かった．また，TiO<sub>2</sub>のみでは反応の進行は認められなかった．

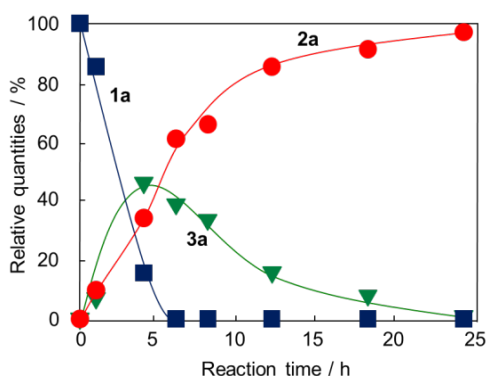
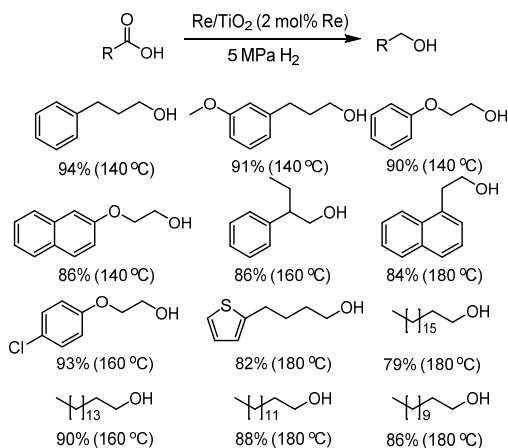


Fig. 3 Time course of the hydrogenation reaction of phenylpropionic acid catalyzed by Re/TiO<sub>2</sub>. Substances in the plot are 3-phenylpropionic acid (**1a**), 3-phenylpropanol (**2a**) and 3-phenylpropyl 3-phenyl-propionate (**3a**).

本反応における Re/TiO<sub>2</sub> の H<sub>2</sub> 還元温度依存性を調査したところ，500 °C で還元した触媒が最も高活性を示した．XPS の結果と併せて考えると，本反応の進行には 0 価と低原子価 (2-4 価) の Re 種の共存が有効である．HAADF-STEM 観察より，高温での還元後は Re 種のサイズが大きくなることが確認されており，Re が高分散担持されていることも反応の進行に有利に働くことが示唆された．

Re/TiO<sub>2</sub> の基質適用性を調査するために様々な基質を用いて反応を行ったところ (Scheme 1)，幅広いカルボン酸化合物に対して選択水素化反応が進行した．本触媒系はグラムスケールでの反応にも適用可能であった．



Scheme 1 Substrate scope. Reaction conditions: 2 mol% Re, 1 mmol substrate, no solvent, 5 MPa H<sub>2</sub>, 24 h. Isolated yields are shown.

上述のように，Re 触媒は芳香環の水素化を進行させることなく，カルボン酸の水素化のみを選択的に進行させる．その選択性発現要因を DFT 計算により調査した．芳香環を有するモデル化合物としてベンゼン，-COOH 基

を有するモデル化合物として酢酸を Re(0001)，Pd(111)，Rh(111)表面上に吸着させ，吸着エネルギーを比較した (Fig. 4)．構造モデルには，各金属についてそれぞれの最安定面を選択した．Fig. 4 中で吸着エネルギーの値が正に大きいことは吸着質がより吸着しやすいことを示す．ベンゼン環水素化を選択的に進行させる Pd，Rh の表面と比較して，Re 表面では，酢酸が吸着しやすく，ベンゼンが吸着しにくいことが分かった．この結果は，Pd，Rh に対して Re が，-COOH 基との相互作用が強く，また，芳香環との相互作用が弱いことを示している．この相互作用の違いが，本反応における Re 触媒の高い選択性発現の一因であると考えられる．

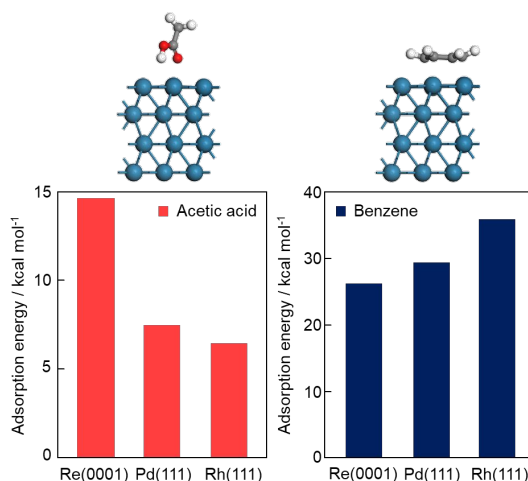


Fig. 4 Adsorption energies of acetic acid and benzene on Re(0001), Pd(111), and Rh(111). The most stable structures of acetic acid and benzene adsorbed on Re(0001) are shown (side view).

## 5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- 1) S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda. S. Touchy, Md. A. R. Jamil, Takashi, Toyao, Ken-ichi Shimizu, C-Methylation of Alcohols, Ketones, and Indoles with Methanol Using Heterogeneous Platinum Catalysts ACS Catalysis, 2018, 8, 3091-3103, DOI: 10.1021/acscatal.7b04442 (査読あり)
- 2) Takashi Kamachi, S. M. A. Hakim Siddiki, Yoshitsugu Morita, Md. Nurnobi, Rashed, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Kazunari Yoshizawa, Combined theoretical and experimental study on alcoholysis of amides on CeO<sub>2</sub> surface: A catalytic interplay between Lewis acid and base sites Catalysis Today 2018, 303, 256-262, DOI: 10.1016/j.cattod.2017.09.006 (査読あり)
- 3) S. M. A. H. Siddiki, Abeda S. Touchy, Ashvini Bhosale, Takashi Toyao, Yuji

- Mahara, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Ken-ichi Shimizu, Direct Synthesis of Lactams from Keto Acids, Nitriles, and H<sub>2</sub> by Heterogeneous Pt Catalysts, ChemCatChem 2018, 10, 789-795, DOI: 10.1002/cctc.201701355 (査読あり)
- 4) Takashi Toyao, SMAH Siddiki, Yoshitsugu Morita, Takashi Kamachi, Abeda. S. Touchy, Wataru Onodera, Kenichi Kon, Shinya Furukawa, Hiroko Ariga, Kiyotaka Asakura, Kazunari Yoshizawa, Ken-ichi Shimizu Rhenium-loaded TiO<sub>2</sub>: A highly versatile and chemoselective catalyst for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives and the N-methylation of amines using H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Chemistry A European Journal, 2017, 23, 14848-14859, DOI:10.1002/chem.201702801 (査読あり)
- 5) Kenichi Kon, Takashi Toyao, Wataru Onodera, S. M. A. H. Siddiki, Ken-ichi Shimizu Hydrodeoxygenation of Fatty Acids, Triglycerides, and Ketones to Liquid Alkanes by a Pt–MoOx/TiO<sub>2</sub> Catalyst, ChemCatChem 2017, 9, 2822-2827, DOI: 10.1002/cctc.201700219 (査読あり)
- 6) S. M. A. Hakim Siddiki, Abeda S. Touchy, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Oxidant-free Dehydrogenation of Glycerol to Lactic Acid by Heterogeneous Platinum Catalysts ChemCatChem 2017, 9, 2816-2821, DOI: 10.1002/cctc.201700099 (査読あり)
- 7) Md. N. Rashed, S.M.A.H. Siddiki, Md. A. Ali, Sondomoyee K. Moromi, Abeda, S. Touchy, Kenichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Heterogeneous catalysts for cyclization of dicarboxylic acids to cyclic anhydrides as monomers for bioplastics, Green Chemistry, 2017, 19, 3238-3242, DOI: 10.1039/C7GC00538E (査読あり)

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) 鳥屋尾隆, S. M. A. H. Siddiki, 森田能次, 蒲池高志, 三輪寛子, 朝倉清高, 吉澤一成, 清水研一, TiO<sub>2</sub> 担持 Re 触媒を用いたカルボン酸の選択水素化反応, 第 121 回触媒討論会, 2018 年 3 月 22-23 .
- 2) Takashi Toyao, Satoru Takakusagi, Ichigaku Takigawa, Ken-ichi Shimizu, Machine Learning Prediction of Adsorption Energies on Metal Alloys for Effective Utilization of Methane, IRCCS The 1st International Symposium, 2018 年 1 月 24-26 .
- 3) Takashi Toyao, S. M. A. Hakim Siddiki, Ken-ichi Shimizu, A selective reusable TiO<sub>2</sub>-supported Re catalyst for alcohol forming hydrogenation reactions of carboxylic acids, PCOSS-ICAT Joint International Symposium on Catalysis Science for Sustainable Society, 2016 年 12

月 9 .

- 4) 鳥屋尾隆, 今健一, 清水研一, Re 担持 TiO<sub>2</sub> 触媒を用いたカルボン酸選択水素化によるアルコール合成, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21-23 .

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鳥屋尾 隆(トヤオ タカシ)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：80775388

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし