

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18842

研究課題名（和文）固体表面FLP化学の開拓

研究課題名（英文）Development of Solid Surface Frustrated Lewis Pairs

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では固体表面の立体障害に着目し、固体Lewis酸と立体障害の大きい有機Lewis塩基のハイブリッド化による表面FLP（Frustrated Lewis Pair）化学の開拓を目的とした。種々のLewis酸性金属酸化物と塩基を用いてアルケン、カルボニル化合物、ニトロベンゼンなどの水素化反応を網羅的に検討した。結果、アルケンあるいはカルボニル化合物の水素化反応はほとんど進行しなかったのに対し、ニトロベンゼンの還元反応あるいはハロアレーンの水素化脱ハロゲン化反応は効率よく進行した。また、研究を進めていく中で、セリア担持金ナノ粒子触媒がシンガス中でアルデヒドの還元反応を触媒することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では均一系FLPの概念を固体触媒に導入することにより、固体-有機分子のハイブリッド化による表面FLP化学の開拓を目指した。これにより、従来Pt、Pdなどの不均一系貴金属触媒を用いて行ってきた反応を貴金属フリーな条件下で行うことは、元素戦略の観点からも極めて重要である。貴金属を用いない小分子の活性化は、合成化学において非常に挑戦的な課題であり、本研究は有機合成化学、触媒化学分野に対してのインパクトは大きい。また、従来高純度水素を用いる必要があった水素化反応を、シンガス中で行うことが可能となり、水素の精製に必要なエネルギーおよびコストを削減でき、化学産業への波及効果も大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the steric hindrance of solid surfaces and aimed to develop surface FLP (Frustrated Lewis Pair) by hybridizing solid Lewis acids and highly sterically hindered organic Lewis bases. Hydrogenation of alkenes, carbonyl compounds, nitrobenzene, etc. were studied comprehensively using various Lewis acidic metal oxides and organic bases. As a result, the hydrogenation of alkenes or carbonyl compounds hardly proceeded, whereas the reduction of nitrobenzene or the hydrodehalogenation of haloarenes proceeded efficiently. In the course of this study, we found that ceria-supported gold nanoparticles catalyze the reduction of aldehydes to alcohols in syngas.

研究分野：触媒科学

キーワード：Frustrated Lewis Pairs 選択還元 小分子活性化 固体触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

FLP (Frustrated Lewis Pair)は立体障害の大きい Lewis 酸 ($B(C_6F_5)_3$ など)と塩基 (ホスフィン、ルチジンなど)を用いることにより、Lewis 酸と塩基が配位結合を作ることなく、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 N_2O 、 SO_2 などの小分子を活性化することができる (Stephan *et al.*, *Science* **2016**, 354, aaf7229)。従来、これら小分子の活性化は遷移金属触媒に強く依存してきたが、FLP を用いると遷移金属フリーな条件下で同様の反応が進行可能であり、元素戦略の観点からその発展性は極めて大きい。これまでの研究は均一系 FLP が主となっており、Lewis 酸の安定性等に解決すべき問題点が残されている。もし FLP の概念を高い安定性を有し、且つ回収・再利用が容易な固体触媒に広げることができれば、FLP の化学産業への応用に大きく貢献できる。上記背景をもとに、本研究では FLP 概念の拡張を目指し、不均一系触媒の設計を行った。

2. 研究の目的

本研究では固体表面の立体障害に着目し、固体 Lewis 酸と立体障害の大きい有機 Lewis 塩基のハイブリッド化による表面 FLP (Frustrated Lewis Pair) 化学の開拓を目的とした。研究当初は表面 FLP による幅広い小分子の活性化を目指したが、本研究のコンセプトを確立することを優先すべく、 H_2 の活性化にフォーカスし、触媒および反応の検討を行った。また、研究計画を遂行していく中で、アルデヒドの選択還元反応がシingas (H_2 と CO の混合ガス)中で効率よく進行する触媒を見出し、その学術面あるいは応用面での新規性および重要性から徹底的に追及することにした。これは、研究当初予想しなかった新しい発見であり、今後の更なる発展が期待できる。

3. 研究の方法

表面 FLP の構築に向け、本研究では均一系 FLP 化学の知見を取り入れながら固体 Lewis 酸と Lewis 塩基の表面ハイブリッド化を行った。まず、均一系 FLP において、よく知られている H_2 の活性化を試み、その不均等開裂による不飽和化合物の還元反応を行い、本研究のコンセプトの妥当性を評価した。種々の分光学的手法により触媒のキャラクタリゼーションを行うと同時に、ハイブリッド触媒系を用いて、様々な不飽和結合、例えば、アルケン、カルボニル化合物、ニトロベンゼンなどの水素化反応を行った。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) 表面ハイブリッド型 FLP を用いた水素化反応

種々の Lewis 酸性金属酸化物 (Al_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 など)と塩基 (2,6-lutidine、*t*-BuOK、 Ph_3P など)を用いてアルケン、アルデヒド、ケトン、ニトロベンゼンなどの水素化反応を網羅的に検討した。しかし、いずれの組み合わせの場合もアルケン、アルデヒド、あるいはケトンの還元反応には低い活性または活性を示さなかった。酸化物あるいは塩基のみでコントロール実験を同時に行ったが、塩基による反応の加速効果は見られなかった。また、ニトロベンゼンの還元反応、ハロアレーンの水素化脱ハロゲン化反応も検討した。これらの反応に関しては、表面ハイブリッド型 FLP 触媒を用いると進行するが、塩基のみ (特に、金属アルコキシド類)でも反応が進行したことから、金属酸化物とのハイブリッド化による反応促進効果が顕著に現れず、今後更なる検討が必要である。よって、研究当初の目的である表面ハイブリッド型 FLP 触媒による水素化反応に関しては、まだ効率的な触媒系は見いだせていないが、ニトロベンゼンの還元あるいはハロアレーンの脱ハロゲン化反応に関しては、反応が効率的に進行することが確認できた。

ため、今後塩基のチューニングによる活性の向上を狙う。また、その他の小分子、例えば CO、CO₂ などの活性化に関しては研究期間の関係上まだ検討ができていないため、引き続き検討していく予定である。

(2) 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

アルデヒドのアルコールへの還元は、合成化学上重要な反応である。しかし、一般に用いられる Pt、Ru、Pd の担持触媒は CO により強く被毒されるため、高純度の水素が必要であり、その精製に大きなコストとエネルギーを要する。よって、水素の製造過程で得られる H₂/CO 混合ガス(合成ガス)を直接用いてアルデヒドの還元反応を行える担持金属触媒の開発は意義深い。また、合成ガスを用いてオレフィン存在下でアルデヒドを選択的に還元できれば、オレフィンのヒドロホルミル化反応と組み合わせることでオレフィンからアルコールをワンポットで合成することが可能となる。こうした触媒はこれまでも報告例があるが、アルデヒドの還元活性が低く 20 気圧以上の高圧が必要なことなど改善すべき点は多い。

本研究では、CeO₂ 担持 Au ナノ粒子触媒を用いることにより合成ガス中で分子内に C=C 結合を有するアルデヒドの C=O 結合選択的還元を達成した。また、直鎖選択的ヒドロホルミル化触媒 Rh/Xantphos と組み合わせ、オレフィンからの直鎖アルコールのワンポット合成を行った。

Au/CeO₂ を用いて、10-undecenal (1a) の還元をメシチレン溶媒中、126 °C、H₂/CO/N₂ (4.5/4.5/1.0 atm) の雰囲気で行うと、C=C 結合の水素化あるいは異性化反応が進行せず C=O 結合が選択的に還元された目的生成物 undec-10-en-1-ol (2a) が収率 85% で得られた (Table 1, entry 1)。一方水素雰囲気下では、C=C 結合の水素化および異性化が進行し、2a の収率は 9% に留まった (entry 2)。Au/CeO₂ 触媒は、CO が存在することで初めてアルデヒド選択的な還元触媒として働くことが明らかになった。また、Pt/CeO₂ を用いた場合、合成ガス下では C=O 及び C=C 結合の還元はほとんど進行せず、水素雰囲気下では C=O および C=C 結合がともに還元された (entry 3-4)。

Table 1

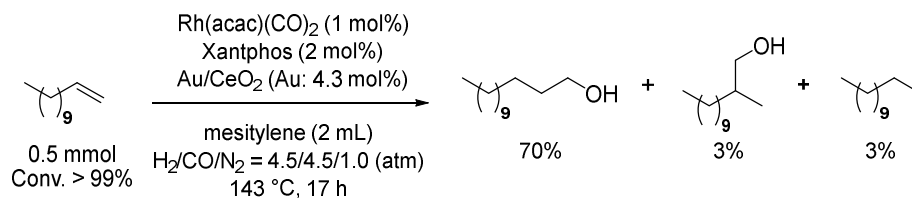
Entry	H ₂ /CO/N ₂ (atm)	Conv. (%)	Yield (%)		
			2a	3a	2a'
1	4.5/4.5/1.0	96	85	2	2
2	4.5/0.0/5.5	>99	9	21	63
3 ^a	4.5/4.5/1.0	25	4	n.d.	n.d.
4 ^a	4.5/0.0/5.5	>99	n.d.	84	n.d.

^aPt/CeO₂ (Pt: 4.3 mol%)

反応後に触媒をろ過により除去しろ液の ICP-OES 分析を行ったところ Au 種の溶出が使用量の 0.05% とごく微量であったこと、途中で反応を停止し触媒をろ過したのちろ液のみで再開したところ反応が全く進行しなかったことから、Au/CeO₂ は不均一系触媒として働くことが示唆された。また、Au/CeO₂ はろ過により容易に回収可能であり、水素を用いて前処理

を行うことで、活性の著しい低下なく、数回再使用可能であった。

Figure 1



また、Au/CeO₂ と直鎖選択的ヒドロホルミル化触媒である Rh(acac)(CO)₂/Xantphos を用いてヒドロホルミル化・水素化のタンデム反応を行った。1-dodecene を基質とし、メシチレン溶媒中、143 °C、H₂/CO/N₂ (4.5/4.5/1.0 atm) で 17 h 反応を行ったところ、直鎖アルコールである 1-tridecanol が収率 70% で得られた。本触媒系を用いることで、既報の系と比べ低圧での反応が可能となった。

上記成果を論文としてまとめ、現在投稿中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白山 浩太郎、金 雄傑、野崎 京子
2. 発表標題 AuCeO ₂ による合成ガス中でのアルデヒド選択的還元とタンデム反応への応用
3. 学会等名 第130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 AuCeO ₂ による合成ガス中でのアルデヒド選択的還元とタンデム反応への応用
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

野崎研究室ホームページ http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozaki/lab/index.html
--

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