

令和 7 年 4 月 16 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2024

課題番号：22K14536

研究課題名（和文）可逆的触媒毒の選択的作用機構の解明と最適触媒毒構造導出法の構築

研究課題名（英文）Revealing the Mechanism of Selective Catalyst Poisoning and Deriving the Optimal Structures of Poisons for Enhanced Catalytic Reactions

研究代表者

浅野 周作（Asano, Shusaku）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30827522

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、可逆的触媒毒の選択的作用機構を分子レベルで解明し、最適構造の導出法を検討した。通常は互いが互いの触媒毒となってしまう、芳香族混合物の水素化反応において、協奏吸着により吸着エネルギーが変化し、反応が加速される現象を実験とDFT計算で明らかにした。さらに、アルキンの部分水素化に対し、21種の触媒毒を自動化フローリアクターで評価し、フェナントロリンが高い選択性を示すことを見出した。これにより、基質・触媒・修飾剤の相互作用に基づく触媒プロセス設計の指針を提供した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、化学反応の選択性を高めるために使われる「触媒毒」（化学反応を進行させにくくする成分）の働き方を詳しく調べ、その活用法を明らかにしました。さらに、どのような構造の分子が効果的な触媒毒になるかを効率的に調べる方法を開発しました。実験と計算の両方を使って、反応に使われる物質と触媒、触媒毒の間に起こる見えにくいやりとりを可視化し、反応の効率や選択性を高める手がかりを得ました。この成果は、医薬品や機能性材料の製造などで、不要な副生成物を減らし、より安全で環境にやさしい化学プロセスの設計に役立ちます。

研究成果の概要（英文）：This study elucidates the mechanism of selectivity improvement by reversible catalyst poisons. We also aimed to propose a strategy to derive optimal structures of poisons. In the hydrogenation of mixed aromatic compounds over Rh/SiO₂, which usually one aromatic compounds hinders the reaction of others, cooperative adsorption between was found to enhance the reaction rate. DFT calculations revealed that molecular associations reduce activation barriers. N-containing compounds were screened using an automated flow reactor. 1,10-Phenanthroline showed superior selectivity by strongly adsorbing to non-selective Pd sites, effectively suppressing undesired hydrogenation pathways. The combination of experimental and computational approaches demonstrated that substrate & catalyst modifier interactions play a central role in reaction outcomes. These findings offer a rational, quantitative basis for catalyst poison design, shifting from empirical selection to predictive optimization.

研究分野：反応工学

キーワード：協奏吸着 フローリアクター 選択的触媒毒 部分水素化 吸着エネルギー解析

1. 研究開始当初の背景

触媒は医薬品や高機能材料の製造において中心的な役割を担っており、その選択性や活性の制御は化学プロセスの効率化と環境負荷の低減に直結する。触媒毒と呼ばれる分子は、触媒表面を被覆し、反応活性を低下させてしまう。しかし、場合によっては、目的物の選択性や生成速度を向上させる役割を果たすことがある。特に可逆的な作用を持つ触媒毒は、反応後の除去が可能で、柔軟なプロセス設計に寄与できると考えられる。また、混合基質を用いた複雑系反応においては、それぞれの基質が別の基質の関わる反応に対する触媒毒としてふるまうことがある。このような混合系では、従来の理論モデルでは十分に説明できない現象が発生することがある。

従来の触媒毒に関する知見や、活用方法は、経験的な知見に基づくことが多く、なぜある分子が選択性を向上させるのか、どのような構造が望ましいのか、といったメカニズムの定量的理解や、工業的な応用性には乏しかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、可逆的触媒毒が触媒反応に及ぼす作用の分子機構を明らかにし、その知見に基づいて最適な構造を有する触媒毒の設計法を確立することである。これにより、従来は経験則や試行錯誤に依存していた触媒プロセスの開発を、理論的・定量的に支援するための基盤技術を構築することを目指した。

とくに本研究では、以下の2つの観点に焦点を当てた。1つ目は、混合基質系における反応加速メカニズムの解明である。芳香族化合物の水素化反応をモデルに、複数の基質が同時に存在する環境下で、反応性が大きく変化する現象が知られていたが、機構は全く不明であった。本研究では、それぞれの基質が選択的な触媒毒として働いているという仮説をもとに、実験およびDFT計算を通じてその現象の詳細を明らかにすることを試みた。

2つ目は、アルキン部分水素化反応における最適な触媒毒構造の探索と設計指針の構築である。アルキンの部分水素化反応は、医薬品や香料の中間体合成において重要なプロセスであり、アルケンを選択的に得ることが求められる。しかし、従来のPd触媒ではアルキンがアルケンを経て完全に水素化され、アルカンが副生成物として多く生じることが課題であった。これに対し、特定の修飾剤を用いることで、触媒表面の反応点を選択的に抑制し、副反応を抑える技術が知られているものの、最適な触媒毒の選定は依然として経験に頼る部分が大きかった。

これら2つのケーススタディーを通じ、触媒・基質・触媒毒の三者間相互作用に基づいた反応制御の設計指針を確立することにより、触媒開発の効率化およびプロセスの高選択化を実現することが本研究の最終的な目標であった。

3. 研究の方法

本研究では、触媒毒の選択的作用機構の解明と最適構造の導出を目的として、実験と理論計算を組み合わせたアプローチを採用した。研究は以下の2つの主要な系において展開された。

1つ目は、芳香族化合物の液相水素化反応における混合基質効果の解析である。Rh/SiO₂担持触媒を用い、プロピルベンゼンとトルエンを含む混合系での反応挙動を調査した。反応速度測定と並行して、液相吸着測定を独自の自動化プラットフォームにより実施し、基質間の吸着挙動の変化を定量的に評価した。

さらに、密度汎関数理論(DFT)計算を用いて、Rh(111)表面における基質間相互作用および協奏吸着の構造・吸着エネルギーを解析した。吸着状態の初期構造は分子動力学法で取得し、最適化にはVASPソフトウェアを使用した。極性溶媒中での吸着エネルギーを評価するため、溶媒効果を取り入れた計算も行った。

2つ目は、アルキンの部分水素化反応における修飾剤の効果評価である。壁面にコーティングしたPd/CおよびPd/ZnO触媒を用い、21種の含窒素有機分子(アミン、ピリジン誘導

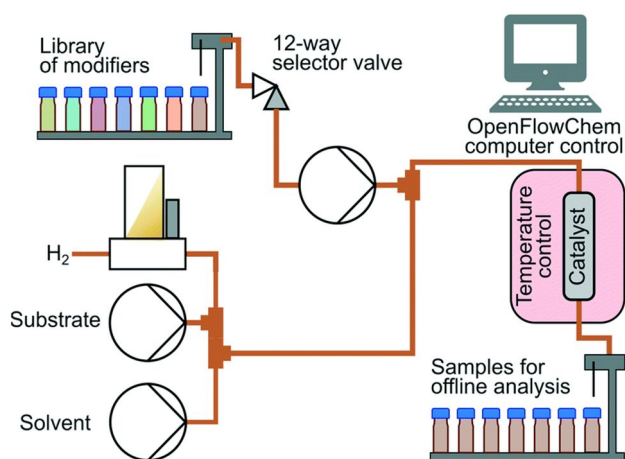


図1 本研究で用いた自動化フローリアクター

体、芳香族複素環など)を修飾剤としてスクリーニングした。反応には、図1に示す自動化フローリアクターを活用し、基質・修飾剤・溶媒の混合を精密に制御しながら連続処理を実現した。反応生成物はガスクロマトグラフィーにより定量分析し、修飾剤による活性および選択性への

影響を定量評価した。

さらに、修飾剤の選択性向上機構を明らかにするため、Pd(110)および Pd(210)面上での修飾剤の吸着構造をDFTにより解析した。

このように、本研究ではデータ駆動型の自動化反応評価と理論計算を融合し、従来の経験的手法を超える新たな触媒毒設計の枠組みの構築に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究では、触媒毒の選択的作用機構を分子レベルで解明し、理論的な設計指針を確立することに成功した。それぞれのケースステディにおいて顕著な成果が得られた。

第一に、芳香族混合基質（トルエンおよびプロピルベンゼン）の水素化反応において、協奏吸着による反応加速現象を発見した。実験では、混合系におけるプロピルベンゼンの反応速度が単独系に比べて120%以上向上することが確認された。この現象は極性溶媒中に特有であり、気相では見られないことから、溶媒・基質・触媒の三者間相互作用に起因することが示唆された。吸着実験により、両基質の吸着が同期的に進行する協奏吸着が確認され、DFT計算によりその構造と吸着エネルギーの変化を明確に可視化した。図2に示すように、プロピルベンゼンとトルエンでの混合系では、それぞれの単独系とは異なる会合体構造が形成されており、吸着エネルギーが大きく変化していた。(Cherkasov et al., 2023)

第二に、アルキン部分水素化について、自動化フローリアクターシステムを用いたスクリーニング法を開発・適用した結果、1,10-フェナントロリンが最も高いアルケン選択性を示し、従来用いられてきたキノリンを上回る修飾性能を有することが明らかとなった。特に、Pd/ZnO触媒との組み合わせにおいて、1,10-フェナントロリンは90%以上の選択性を維持しつつ、副反応であるアルカン生成を大幅に抑制した。一方で、ピリジンやN-メチルシクロヘキシルアミンなどの一部の修飾剤は触媒の種類によって選択性に逆効果をもたらす場合もあり、触媒種との相性を見極める重要性が示唆された。このような触媒-修飾剤相互作用の起源を明らかにするため、1,10-フェナントロリン、キノリン、2,4,6-トリメチルピリジンの3種の代表的修飾剤を対象に、Pd(110)およびPd(210)表面上での吸着挙動をDFT計算により解析した。その結果、1,10-フェナントロリンは10個以上の原子がPd表面と強く結合することで、非選択的な低配位サイトを効果的にブロックする能力を持つことが明らかとなった。一方、キノリンは中程度の吸着力、2,4,6-トリメチルピリジンは立体障害の影響によりほとんど吸着できないことが確認され、これらの吸着エネルギーと反応選択性との間に明確な相関が存在することが示された。(Asano et al., 2022)

以上の成果により、触媒毒の構造設計において、従来の経験的手法では見落とされていた分子間相互作用や吸着エネルギー変化が選択性に大きく寄与することを定量的に示すことができた。本研究は、より持続可能で高効率な化学プロセス設計に資する新たな触媒設計基盤の確立に貢献するものである。

発表論文

Asano, Shusaku, Samuel J. Adams, Yuta Tsuji, Kazunari Yoshizawa, Atsushi Tahara, Jun-Ichiro Hayashi, and Nikolay Cherkasov. 2022. "Homogeneous Catalyst Modifier for Alkyne Semi-Hydrogenation: Systematic Screening in an Automated Flow Reactor and Computational Study on Mechanisms." *Reaction Chemistry & Engineering* 7 (8): 1818–26.

Cherkasov, Nikolay, Shusaku Asano, Yuta Tsuji, Kazuki Okazawa, Kazunari Yoshizawa, Hiroyuki Miyamura, Jun-Ichiro Hayashi, Alexander A. Kunitsa, and S. David Jackson. 2023. "Mechanistic Origins of Accelerated Hydrogenation of Mixed Alkylaromatics by Synchronised Adsorption over Rh/SiO₂." *Reaction Chemistry & Engineering* 8 (6): 1341–48.

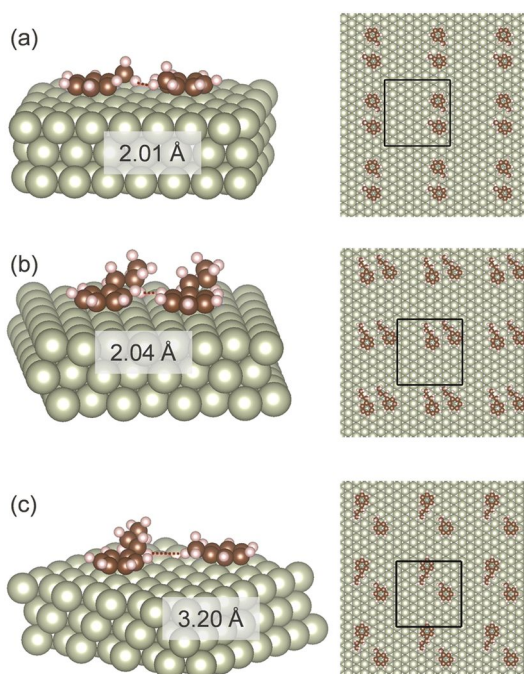


図2 Pd触媒上での吸着構造

(a) トルエン + トルエン

(b) プロピルベンゼン + プロピルベンゼン

(c) トルエン + プロピルベンゼン

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 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Cherkasov Nikolay, Asano Shusaku, Tsuji Yuta, Okazawa Kazuki, Yoshizawa Kazunari, Miyamura Hiroyuki, Hayashi Jun-ichiro, Kunita Alexander A., Jackson S. David	4. 巻 8
2. 論文標題 Mechanistic origins of accelerated hydrogenation of mixed alkylaromatics by synchronised adsorption over Rh/SiO ₂	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 1341 ~ 1348
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3RE00032J	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 該当する

1. 著者名 Asano Shusaku, Adams Samuel J., Tsuji Yuta, Yoshizawa Kazunari, Tahara Atsushi, Hayashi Jun-ichiro, Cherkasov Nikolay	4. 巻 7
2. 論文標題 Homogeneous catalyst modifier for alkyne semi-hydrogenation: systematic screening in an automated flow reactor and computational study on mechanisms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 1818 ~ 1826
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2RE00147K	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 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浅野周作, Samuel Adams, 辻 雄太, 吉澤 一成, 田原 淳士, 林 潤一郎, Nikolay Cherkasov
2. 発表標題 自動化フロー装置を活用した部分水素化反応用添加剤探索
3. 学会等名 有機合成若手セミナー
4. 発表年 2022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
---------	---------