

研究終了報告書

「アルカンの協奏的活性化を指向した活性点集積型触媒の開発」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：本倉 健

1. 研究のねらい

アルカンの C-H 結合を活性化し、選択的な脱水素カップリング反応を促進する新規触媒の開発を目指す。脱水素カップリング反応は、C-H 結合を直接活性化し、水素のみが副生成物となるため、シンプルな原料から廃棄物を最小化できる最も理想的な合成反応である。しかしながら脱水素カップリング反応は、安定なアルカン C-H 結合の活性化と分子状水素を副生成物とする点から、速度論的にも熱力学的に不利な反応である。したがって、C-H 結合を強力に活性化できる触媒の開発と、分子状水素を分離する反応系の設計が必要となる。

本研究では、触媒として無機酸化物表面に異種触媒活性点同士を固定した触媒を開発し、それぞれの活性点においてアルカンを協奏的に活性化することで目的反応を迅速に進行させる。触媒活性点としては特に固体触媒表面に発現する酸点に注目し、酸点によってアルカンから生成したカルボカチオンに対して、もう一つの反応分子を求核的に付加させることで、アルカンから目的生成物を合成する。これを実現するために、強力な酸点を表面に発現可能なだけでなく、それらの構造によってアルカンを反応可能な状態で吸着させ得る層状鉱物やゼオライトを用いる。求核剤としては、例えばベンゼンを用いることでアルカンの活性化状態を確認できるだけでなく、合成原料として有用なアルキルベンゼンのアルカンとベンゼンからの直接合成へと展開する。

また、脱水素反応を迅速に進行させるための金属触媒にも着目し、固体表面で形成された活性な金属種の構造を明らかにするとともに、その触媒反応における特性と構造の相関を明確にする。金属種の構造と反応性の解析には、XAFS、固体 NMR、in-situ FT-IR、STEM-EDS 等の様々な分光学的手法を用いる。例えば XAFS 測定を低温で実施することで、固体表面における微小な金属種の状態変化を確認し、触媒反応への影響を明らかにする。さらに、脱水素反応において生成した水素等の生成物を反応系から分離することで平衡制約を回避し、高転化率でのアルカン転換反応を試みる。副生成物の分離手法としては、反応を液相(低温)で実施可能な高性能触媒の開発によって気相へと水素を除去する手法や、水素分離膜による除去を検討する。

2. 研究成果

(1) 概要

アルカンを原料とする脱水素カップリング反応を達成するために、アルカンの C-H 結合を活性化可能な固体酸触媒を探索した。アルカンと酸点の反応で生成するカルボカチオンの反応性を確認するため、ベンゼンを求核剤とする反応を実施した。その結果、表面に強力な酸点を有する Al³⁺交換モンモリロナイトがこの反応に活性を示すことを見出した。生成するアルキルベンゼンは、従来法ではハロゲン化アルキルとベンゼンから均一系の酸触媒を用いて合成されている。原料としてアルカンを直接用いることができ、さらに固体酸触媒であるモンモリロ

ナイトを用いることで、副生成物がほとんど発生しない反応系を実現した。また、目的の炭素鎖長のアルキル基をもつアルキル化ベンゼンの生成にはクラッキング反応を抑える必要があるため、種々の固体酸触媒の構造と生成物選択性の関連を調査した。

次に、脱水素反応過程を加速するために、担持金属触媒の開発を試みた。各種固定化金属触媒を開発し、固体酸触媒を用いるアルキル化反応系へ添加することで、アルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応が加速されることを見出した。脱水素反応は熱力学的に不利であるため、反応の促進には反応中に生成する水素を取り除く必要がある。高活性触媒の組み合わせでは、この反応を 150°C以下の液相で実施することができるため、水素を気相へと逃がすことができる点も、反応効率の向上に寄与している。反応条件最適化によって、固体酸のみでは 2%程度であったベンゼンの転化率を 20%程度まで向上させることに成功した。

開発した担持金属触媒の低温 XAFS や STEM-EDS 測定などを実施し、表面構造の変化による触媒構造の変化や配位子の反応性の変化を観測することに成功した。例えば、アルカンの反応ではないが、固定化 Rh 触媒はヒドロシリル化反応に高活性を示すことを見出し、触媒作用と構造変化の関連を解明した。また、触媒表面へ複数の反応点を導入することで、ワンポット連続反応へと展開した。さらに、固定化金属触媒を用いた、アルカン同士の脱水素カップリング反応を実施した。表面に酸点を有する担体と複数の金属種の組み合わせによってカップリング生成物への活性・選択性が向上することが分かった。

以上、本研究では固体表面に存在する酸点を活用したアルカンによるベンゼンの直接アルキル化反応を実現し、さらに脱水素反応に有効な固定化金属触媒を開発した。また、固定化金属触媒の分光法による構造解析と種々の反応への応用展開を実施した。

(2) 詳細

研究テーマ A「固体酸触媒によるアルカンの活性化とベンゼンの直接アルキル化反応」

アルキル化ベンゼンは溶剤や合成反応前駆体として用いられる重要な化合物である。ベンゼンのアルキル化反応は従来ハロゲン化アルキルが用いられており(フリーデル・クラフツアルキル化反応)、アルカンを直接用いて脱水素型の反応をエネルギー投入の少ない低温で達成することは工業的にも重要である(Figure 1)。加えて、従来法では均一系の酸触媒が用いられているため、再利用可能な固体触媒への転換が求められている。

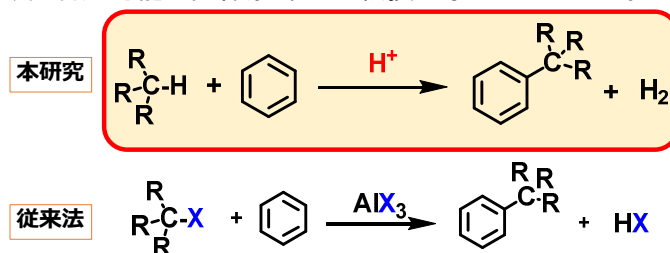


Figure 1. アルカンを用いるベンゼンの直接アルキル化反応とハロゲン化アルキルを用いる従来法との比較

本研究では、カチオン交換モンモリロナイトを始めとする種々の固体酸触媒が、アルカンを用いるベンゼンの脱水素型アルキル化反応に活性を示すことを見出した(原著論文1)。ベン

ゼンと *n*-ヘプタンとの反応結果を Figure 2a に示す。固体酸触媒の中では Al 交換モンモリロナイト (Al-mont) が最も高い活性を示した。ゼオライトをはじめとする他の固体酸触媒を用いると転化率あるいは C7 アルキル体の選択率の低下が確認された。硫酸では全く反応は進行しなかった。Al-mont は種々の直鎖あるいは環状アルカンとベンゼンの反応に適用可能であり、150°Cにおいて最高 4.6%の転化率で目的のアルキル化生成物が得られた (Figure 2b)。貴金属を用いない固体触媒としてベンゼンとアルカンの直接アルキル化反応を 200°C以下の低温で実現した初めての例であり、原著論文1は ChemistryViews (2020/04/27)にて紹介された。

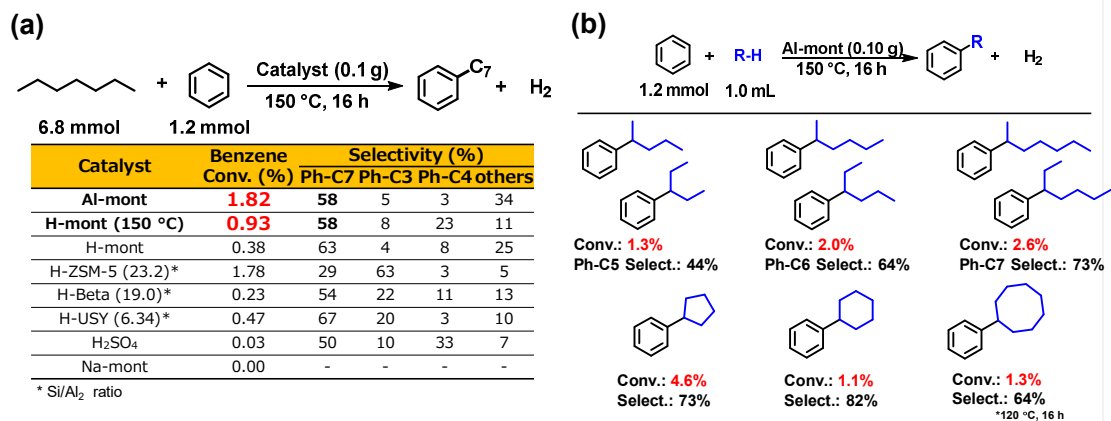


Figure 2. (a) 種々の固体酸触媒によるベンゼンの *n*-ヘプタンによる直接アルキル化反応、(b) Al-mont を用いる種々のアルカンとベンゼンとのアルキル化反応

この反応における生成物選択性は、固体酸触媒の構造に強く依存する。すなわち、触媒の層間や細孔内では原料のアルカンのクラッキング反応がベンゼンの求核付加反応よりも優先するため、アルキル化ベンゼンの炭素鎖長が短くなる現象が確認された。モンモリロナイトを用いると反応中に層間距離が低減し、ほとんどの反応が表面で進行するためクラッキング反応はほとんど進行せず、望みの炭素数のアルキル鎖を持つ生成物が得られた。一方で、ZSM-5を用いると *n*-ヘプタンのクラッキング反応が優先し、イソプロピルベンゼンが主生成物として得られた (K. Motokura et al. J. Jpn. Petrol. Inst. 63, 289 (2020))。

研究テーマ B「担持金属触媒による脱水素反応の加速と触媒構造解析」

テーマ A で述べたアルカンとベンゼンの脱水素型カップリング反応は固体酸触媒によってアルカンを活性化し、生成したカルボカチオンへベンゼンが求核的に付加することで進行する。酸点によるアルカンの C-H 結合活性化によって反応を推進しているが、一方で、アルカン及びベンゼンから生成したプロトンとヒドリドを処理し、再結合によって分子状水素 (H₂) へと導く機能は存在しない。そこで、固体酸触媒の反応系へ担持金属触媒を添加することで、生成した水素原子の再結合の促進し、反応全体の加速を狙った (Figure 3)。その結果、固体酸触媒のみでは 2%程度であったアルカンの転化率が、20%程度まで向上することを見出した (K. Motokura et al. JACS Au 1, 119 (2021))。

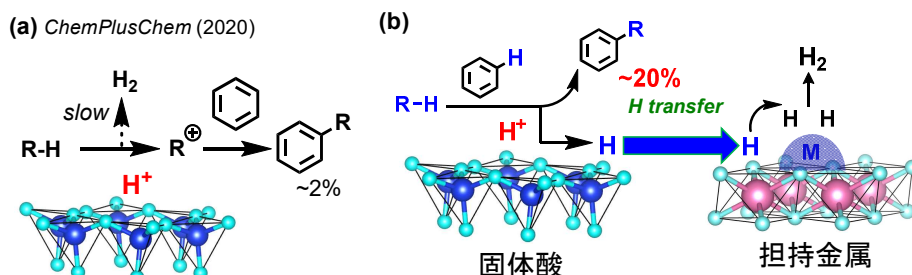


Figure 3. (a) 固体酸のみによるアルカンとベンゼンの反応、(b) 担持金属による水素の再結合で加速された固体酸によるアルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応

担持金属としては Pd が最も高性能を示した。反応前後の Pd K-edge XAFS 測定と、反応後の触媒の TEM 測定から Pd(0)粒子の生成が確認され、これが反応を加速していると推察される。固体酸と担持金属触媒粒子の間にフィルターを入れ、両者が直接接触しない状態で反応させると、この加速効果は観測されなかった。また、アルキル化反応の生成物の選択性から、担持金属が存在しても反応はカルボカチオン機構で進行していると思われる。以上より、アルカンとベンゼンのアルキル化反応が固体酸表面で起きた後、基質から脱離した水素原子が担持金属表面へと移動し、金属粒子上で水素の再結合が進行する反応経路が示唆される。反応終了後の触媒粒子の SEM-EDS/STEM-EDS 観察から、Pd 粒子は元の担体表面にとどまっていることが確認されており、この結果も担体間の水素移動が存在していることを裏付けている。こういった触媒粒子間の水素原子移動は、高温での気相反応で観測されているが、本系のように 150°C 以下の液相反応でこの現象が観測された報告はない。本研究成果は、固体触媒そのものの構造を変化させることなく二つの触媒粒子を混合するだけで、様々な脱水素型の有機合成反応を加速できる可能性を示している。

また、担持金属触媒の反応をさらに高温で実施することで、低級アルカンを用いる脱水素カップリング反応が進行することを見出した。メタンの脱水素型カップリング反応は 500°C での平衡転化率が 0.6% 程度の極めて困難な反応である。担持金属種の種類や担体の酸性質をコントロールすることで、500°C において 0.16% の炭化水素への転化率(炭化水素中のエタン選択率 90%)での反応を実現した。

加えて、アルカンの反応とは異なるが、開発した固定化 Rh 触媒がオレフィンのヒドロシリル化反応に活性を示すことを見出した。この Rh 触媒の低温での Rh K-edge XAFS、固体 NMR および in-situ FT-IR 測定を実施した。XAFS 測定および NMR 測定から、固体表面の状態変化によって、Rh に配位したシクロオクタジエンの第二配位圏の炭素原子と Rh との距離の微小変化が観測された。また in-situ FT-IR 測定からこの配位子の反応性の変化と触媒活性の関係を明らかにすることができた(原著論文2)。また、固定化 Rh 触媒へ有機アンモニウム塩を同時に固定することで、CO₂ の変換反応を含むワンポット合成反応へと展開できることが分かった(原著論文3)。固定化金属触媒 (K. Motokura et al. ChemPlusChem, 85, 2428 (2020)) と CO₂ 変換反応 (K. Motokura et al. ChemSusChem, 14, 281 (2021)) に関してそれぞれ関連分野の研究をまとめた総説論文を執筆した。

3. 今後の展開

研究課題において、固体酸触媒がベンゼンとアルカンとの直接的脱水素カップリング反応に活性を示すことを示した。この反応は 150°C・液相で進行させることが可能である。さらに、担持金属触媒と組み合わせることでその反応性が大幅に向上することが分かった。今後の展開として、より炭素鎖の短いアルカンを活性化するための強力な酸点を持つ触媒の開発が望まれる。さらに、求核剤としてベンゼン以外の化合物が使用できるようになれば、アルカンをアルキル化剤とする汎用性の高い新しいアルキル化手法が確立できる。また、固体酸触媒と担持金属触媒との間に水素移動が存在する点は極めて重要な発見であると考えている。この現象は高温・気相の触媒反応では水素の逆スピルオーバー現象として報告されているものの、150°C以下・液相の反応系においても存在することが今回明らかになった。この現象を活用すれば、これまでに開発されている様々な高性能固体触媒を単純に混合することで、アルカンの直接利用を含む脱水素型の反応を加速できる可能性がある。液相合成反応における新たな反応開発手法として期待される。この点について、JST の他事業や学術変革領域を含む科学研究機補助金事業において展開したいと考えている。

触媒粒子を混合する反応系では、反応中あるいは反応後のそれぞれの触媒粒子の状態解析のために、「2. 研究成果」でも述べた通り、高分解能での STEM-EDS 測定が有効な手段となる。さきがけ領域内での TEM 測定を専門とする研究者と今後も連携し、元素の化学状態を分析できる手法も組み合わせ、混合触媒系での反応機構解明のための研究を進めたいと思っている。

一方で、メタンの脱水素カップリング反応に関しては、炭化水素中のエタン選択性は 90%と非常に高いものの、500°Cでの炭化水素への最高転化率は 0.16%にとどまっており、現状ではコーキングを十分に抑制できていない。第二金属の添加や担体性質の変化によって、コーキングの抑制・転化率の向上が期待できる結果が出ており、引き続き検討を続ける。

4. 自己評価

固体酸触媒、あるいは固体酸触媒と担持金属触媒を組み合わせることで、アルカンの効率的な活性化によるベンゼンの脱水素型アルキル化反応を実現することができた。アルカンを直接、アルキル化剤として利用する手法を提案できたことは合成ステップの削減や副生成物の出ない反応(グリーンケミストリー)の実現へ貢献できる。さらに、液相での触媒粒子間の水素移動によって脱水素型反応が加速されることを見出した。この発見はあらゆる固体触媒を用いる液相反応系へと適用できる可能性が高く、反応開発研究における新しい反応加速手法を提案できていると思っている。関連して、種々の分光学的手法を駆使した固定化金属触媒の精密構造解析手法を発表することができた。一方で、当初予定していたメタンの脱水素カップリング反応における炭化水素への転化率は目標値まで届かなかった。担体の工夫や第二金属の添加によって、触媒活性・選択性が上昇する兆候が見られており、水素分離システムの設計と合わせて今後も進展させたい。

研究実施体制としては 2 年目から補佐員 1 名と、1~3 名の学生とともに研究を進めることができた。研究費は人件費に加えて、研究遂行に必須である分析装置・触媒反応装置・消耗品類に効果的に使用できた。特に追加支援で導入したガスクロマトグラフおよびサンプリングバルブを用いることで触媒反応の評価を迅速に行うことができた。さきがけ領域会議や CREST との合同会議では研究総括・領域アドバイザーや他の研究者から多数のアドバイスをいただくこ

とができ、研究における問題解決につながるとともに、共同研究へと展開することができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. M. Takabatake, M. Nambo, Y. Manaka, K. Motokura*

“Direct Alkylation of Benzene at Low Temperature in the Liquid-Phase: Catalysis by Montmorillonites as Noble-Metal-Free Solid Acids”

ChemPlusChem, 85, 450–453 (2020). [[ChemistryViews](#) にて紹介 (2020/04/27)]

アルカンを固体酸触媒によって活性化することで、ベンゼンとアルカンの直接付加反応を可能とした。Al³⁺イオンを導入したモンモリロナイトが、他の酸触媒と比べてこの反応に高活性を示すことを見出し、触媒の層状構造と生成物選択性の関係を明らかにした。直鎖アルカンだけでなく環状アルカンへの直接付加反応にも応用可能である。生成物収率は 2%程度である。本研究で見出したモンモリロナイト触媒のアルカン活性化機能に着目し、さらなる高収率を達成するための複合触媒系(論文投稿中)へ展開している。

2. K. Maeda, Y. Uemura, M. Kim, K. Nakajima, S. Tanaka, W.-J. Chun, K. Motokura*

“Influence of a Co-Immobilized Tertiary Amine on the Structure and Reactivity of a Rh Complex: Accelerating Effect on Heterogeneous Hydrosilylation”

The Journal of Physical Chemistry C, 123, 14556–14563 (2019)

金属種を含む固定化触媒の構造解析を、低温 XAFS、DNP MAS NMR、および in-situ FT-IR によって行った。本研究で用いた固定化 Rh 錯体触媒はオレフィンのヒドロシリル化反応に高い活性を示すことを見出しているが、共存する有機分子によって反応が加速される理由がわかっていなかった。共存分子の存在によって、Rh 錯体の第二配位圏構造に微小な変化が起きることを、低温での Rh K-edge XAFS 測定によって新たに見出し、配位子と共存分子との相互作用を提案した。

3. M. Takabatake, A. Hashimoto, W.-J. Chun, M. Nambo, Y. Manaka, K. Motokura*

“Dehydrogenative Coupling of Alkanes and Benzene Enhanced by Slurry-Phase Interparticle Hydrogen Transfer”

JACS Au, 1, 119–292 (2021) [Supplementary Journal Cover に採用]

固体酸触媒と固定化 Pd 粒子触媒を混合して用いることで、アルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応が進行することを見出した。種々の直鎖アルカンや環状アルカンとベンゼンとの反応が進行することを見出し、最高で 20%以上の収率で対応するアルキルベンゼンを得ることに成功した。Pd K-edge XAFS や STEM/EDS 測定によって、反応中に生成した Pd ナノ粒子上に固体酸表面から水素が粒子間を移動することで、アルキル化反応が加速される反応機構を提案した。

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(招待講演)

1. K. Motokura “Concerted Catalysis by Immobilized Metal Complex on Silica Surface for Efficient Hydrosilylation and Allylation” 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology, Sydney, July, 25–27, 2018
2. K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, S. Tanaka “Concerted Catalysis of Pd Complex on Mesoporous Silica Surface for Acceleration of Allylation of Nucleophiles” The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Yokohama, Japan, 5–10, August, 2018
3. 本倉 健、「表面協奏効果による触媒反応の高効率化・不活性分子の活性化」、オンライン公開シンポジウムー革新的触媒と反応制御の今後ー、2020/5/22
4. 本倉 健、「活性点集積型触媒による高効率・高難度分子変換」、化学プロセス部門講演会 産業技術総合研究所東北センター、仙台、2020/12/24
5. 本倉 健、「高効率・高難度分子変換へ向けた活性点集積型触媒の開発」、第4回東工大応用化学系 次世代を担う若手シンポジウム、オンライン、2021/3/27

(受賞)

1. 2019年度 本倉 健 文部科学大臣表彰若手科学者賞 「機能集積型触媒の開発と高効率合成反応に関する研究」、2019/4/17
2. 2019年度 本倉 健 東工大工系教育賞 「研究室体験科目「研究プロジェクト(応用化学)」における新システム導入」、2019/12/18
3. 2020年度 本倉 健 第19回グリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)賞 奨励賞 「固体表面の多機能触媒作用による環境調和型ファインケミカルズ合成」、2020/6/10

(プレスリリース)

1. 有害物のないアルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応
ー粒子間の水素移動による反応促進効果を実証ー 2021年1月26日
<https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20210126-motokura.pdf>