

# 金ナノクラスターによるバイオマス由来物質の選択的水素化・転位反応

(名古屋大院工) 大山順也・江崎彰彦・金尾竜佑・○薩摩 篤

## 1. はじめに

ナノ材料はバルクとは異なる性質を示す。例えば通常化学的には不活性である Au は、ナノ粒子化することにより、CO の低温酸化反応やアルコール・オレフィンの選択酸化などに高い活性・選択性を示す[1-3]。また Ag のクラスターは NO<sub>x</sub> 選択還元やアルコールの酸化剤フリー脱水素に有効である[4,5]。金属ナノ粒子、金属クラスターの機能を探ることは、新しい触媒や希少元素代替触媒の開発につながる。この講演では、金ナノクラスター触媒がバイオマス由来物質の転化反応において有効に作用する例を紹介する。反応としては 5-hydroxymethylfurfural (以下 HMF) の選択的水素化による 2,5-bis(hydroxymethyl)furan (以下 BHF) への転化および BHF の転位反応による 3-hydroxymethyl-cyclopentanone (HCPN) を取り扱う。

バイオマス由来の Hexose (Glucose や Fructose) の脱水反応により得られるフラン誘導体の HMF は、ヒドロキシ基とアルデヒド基を有す非常に反応性に富む化合物であるため、バイオマス変換プロセスにおける基盤物質となると期待されている。HMF は、水素化、水素化分解、エステル化、アルドール縮合等の様々な反応により、有用な化合物へ変換することができる[6]。例えば、HMF を酸化することによって得られる furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA) や、選択的水素化によって得られる BHF は、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンの原料となりうる[7]。また、BHF を水素化分解することによって生成するジメチルフラン (DMF) は、エネルギー密度、沸点、オクタン価、疎水性といった点で液体燃料として優れた性能を有する化合物であり、ガソリンの代替物質として注目されている[8]。Au 触媒が  $\alpha, \beta$ -不飽和アルデヒド選択的水素化反応に有用であることに着目し[9-11]、Au 触媒を用いて HMF の選択的水素化反応および Au 上での水素化と担体上での酸塩基の二元機能による転位反応を検討した。

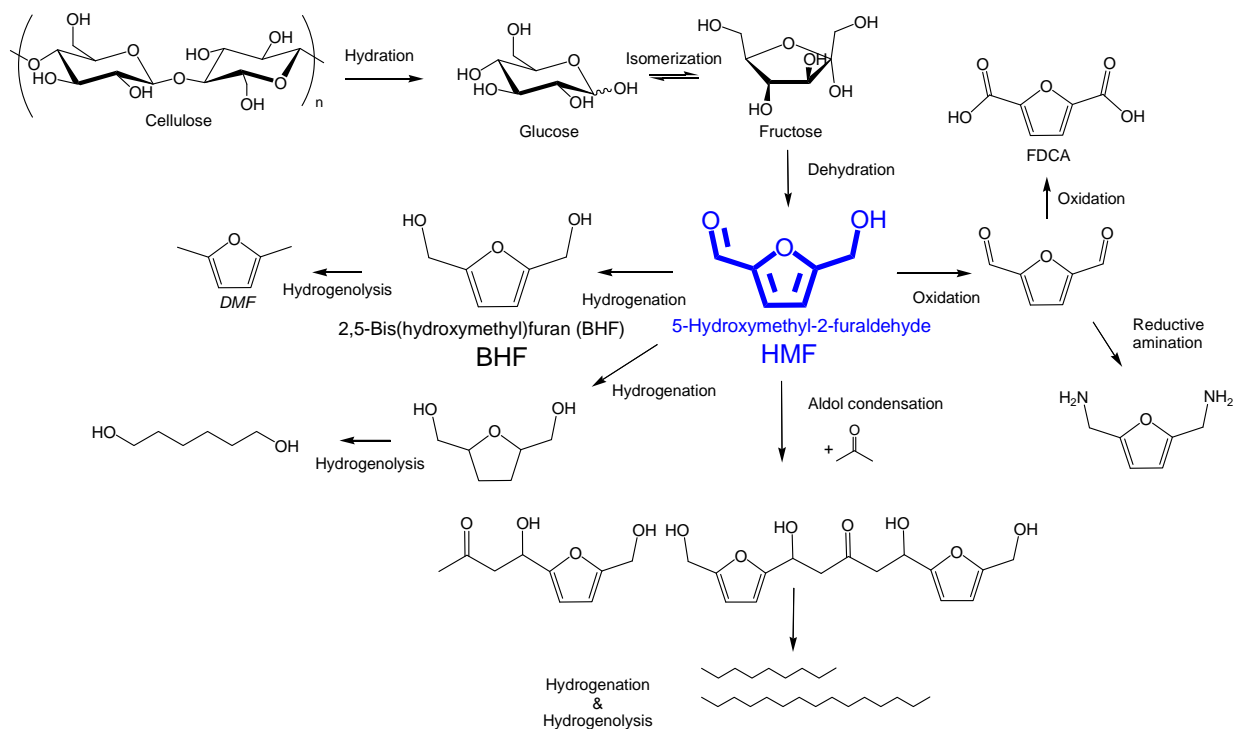
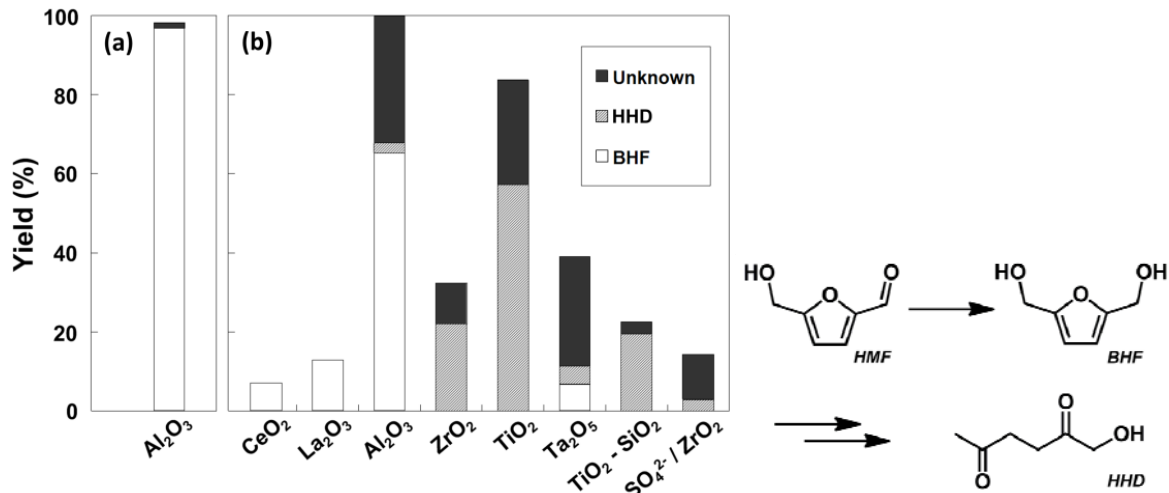


Fig. 1. Examples of bio-refinery processes based on conversion of cellulose to HMF.

## 2. 担持 Au 触媒を用いた HMF の選択的水素化反応-担体効果 [12]

Au ナノ粒子の触媒作用は Au の粒子径や使用する担体により著しく変化する[2,3]. ここでは HMF の選択水素化反応における担体効果を検討した. Au 触媒は析出沈殿法, 対照の Pt, Pd, Ag 触媒は含浸法でそれぞれ担持量 1 wt%を見込んで調製した. 析出沈殿法では, HAuCl<sub>4</sub> 水溶液に金属酸化物を加え pH = 7 に調整し, 70 °C で 1 h 攪拌した. 沈殿を遠心分離, 蒸留水で洗浄, 80 °C で乾燥後, 300-600 °C で焼成または H<sub>2</sub> 雰囲気下 200-300 °C で還元した. 反応は, 耐圧容器に 0.1 M HMF 水溶液 2 mL, 触媒を 10 mg 加え, H<sub>2</sub> 圧は 3.8-6.5 MPa, 反応温度を 120-140 °C で行った. GC, GC-MS, <sup>1</sup>H NMR を用いて反応溶液の定量・定性分析を行った.

種々の担体(CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>)に Au を担持し 300 °C で焼成した触媒を用いて HMF の水素化反応を行うと, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持させた場合に BHF への高い活性と選択性が見られた(Fig. 2). BHF 以外には, 1-hydroxy-hexane-2,5-dione (HHD)が生成した. HHD は BHF が水和によるフラン環の開環, 脱水, 水素化反応を経て生成したと考えられる. 各種担体を用いた時の生成物は, 塩基性担体を用いた場合には BHF が主生成物として得られ, 酸性担体を用いた場合には HHD が主生成物となった. 塩基性質はフラン環の開環を抑えるが, 酸性質は開環を進行させ HHD まで反応を進行させることが示唆された. 対照として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Pt, Pd および Ag を用いて同様に水素化反応を行ったところ, 水素化反応は選択的に進行しないもしくは活性が低かった. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において Au 粒子径分布の異なる触媒を調製して比較したところ, Au 粒子径に伴って水素化反応の活性・選択性が著しく変化し, BHF を最大で 96%の収率で得ることができた. この値は既報の担持貴金属や Ni 触媒 (BHF 収率は 10-81%)よりも高いものであった.



**Fig. 2.** Hydrogenation of HMF over (a) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared at 473 K under H<sub>2</sub> (reaction condition: H<sub>2</sub> 6.5 MPa, 393 K) and (b) Au catalysts supported on various metal oxides (H<sub>2</sub> 3.8 MPa, 413 K).

最大の BHF 収率を与えた触媒の HARDFE-TEM 像を Fig. 3 に示す. 白い輝点として見えるのが Au であり, 1 nm 程度の大きさの Au クラスタと単原子として分散した Au が観察された. Au 単原子の多い触媒では水素化活性は低く, サブナノサイズの Au クラスタが高い HMF 水素化活性を有すると結論した.

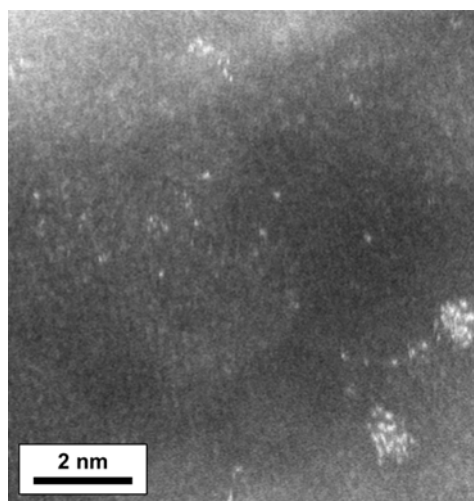


Fig. 3. Hydrogenation of HMF to BHF and High resolution HAADF STEM image of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3. Au と酸塩基担体の二元機能によるシクロペンタノン誘導体の合成 [13]

シクロペンタノン誘導体は農薬、香料、医薬品など様々な化合物の原料として利用できる。ここでは、Au 触媒の選択的水素化能に加えて担体の固体酸塩基性を利用することで、HMF の水素化・環転位反応による一段でのシクロペンタノン誘導体の合成を行った。

Au 触媒は上述の通り析出沈殿法 (DP 法) により調製した。反応は、前処理した Au 触媒 10 mg, HMF 0.2 mmol, H<sub>2</sub>O 3 mL, 140 °C, H<sub>2</sub> 圧 8 MPa, 12 h で行った。生成物の定量・定性分析は GC, GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR により行った。

種々の酸・塩基性担体 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ハイドロタルサイト (HT)) に担持した Au 触媒を用いて反応を行った。反応の経時変化から、1-hydroxyhexane-2,5-dione (HHD) を経由してシクロペンタノン誘導体である 3-Hydroxymethylcyclopentanone (HCPN) が生成することを見出した (Fig. 4)。HCPN は、HMF から水素化および開環反応により生成した HHD が、さらにアルドール縮合および水素化を経て生成すると考えられる。各 Au 触媒を用いたときの HCPN 収率については、酸性担体を用いた触媒において比較的高く、塩基性担体を用いた触媒においては非常に低かった (Fig. 5)。これは、酸触媒作用によりフラン環への水和から開始する開環反応が進行するためであると考えられる [14]。また、CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HT を用いた触媒では、反応溶液が濃黄色に変化したことから副反応 (重合反応等) が主に進行していることが考えられる [15]。以上の Au 触媒の中では、Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を用いることにより HCPN 収率は 86% という高収率を達成した。

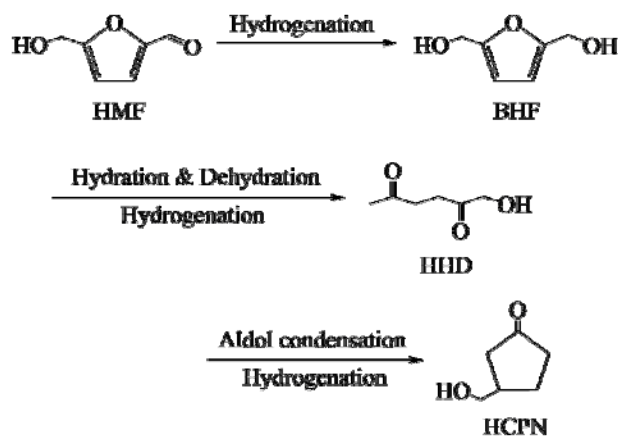


Fig. 4. Conversion of HMF to HCPN.

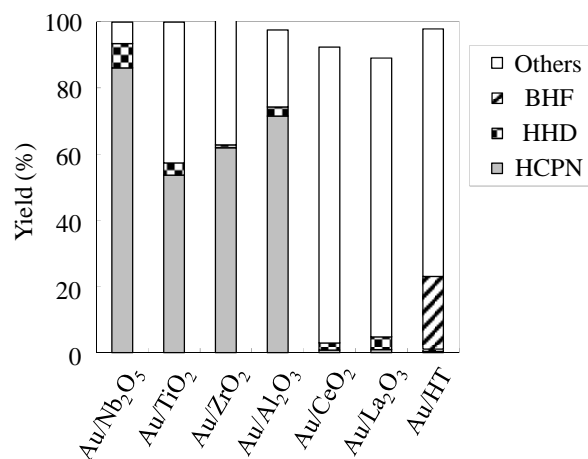


Fig. 5. Yield of products for conversion of HMF.

## References

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 405 (1987) .
- [2] M. Haruta, *Faraday Discuss.*, 152, 11 (2011).
- [3] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Adv. Catal.*, 55, 1 (2012).
- [4] K. Shimizu, A. Satsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 2677 (2006).
- [5] K. Shimizu, K. Sawabe, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, 1, 331 - 341 (2011).
- [6] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7164 (2007).
- [7] C. Carlini, P. Patrono, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, V. Zima, *Appl. Catal. A*, 289, 197 (2005).
- [8] Y. Roman-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, *Nature*, 447, 982-U5 (2007).
- [9] J. E. Bailie and G. J. Hutchings, *Chem. Commun.*, 2151 (1999).
- [10] Milone, M. L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.*, 868 (2002).
- [11] E. Bus, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Catal. Commun.*, 8, 1397 (2007).
- [12] J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *RSC Adv.*, 3, 1033 (2013).
- [13] J. Ohyama, R. Kanao, A. Esaki, A. Satsuma, *Chem. Commun.*, 50, 5633 (2014).
- [14] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, *Green Chem.*, 14, 1413 (2012).
- [15] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj, *Appl. Catal. A: Gen.*, 437-438, 104 (2012).