

ReO_x-Au/CeO₂ 触媒による脱酸素脱水反応

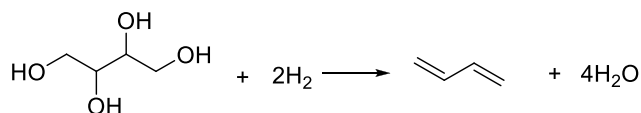
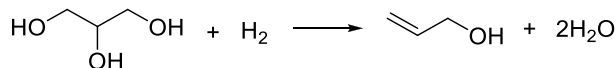
東北大学 中川善直、田沢周平、王天淼、田村正純、富重圭一

1. 背景

含酸素有機化合物の水素還元で酸素を除去する反応は、石油に比べ含酸素量の多いバイオマス
を化学変換する上で不可欠の反応で、近年のバイオマス利用への期待の高まりから重要性が増し
ています。酸素除去反応にはいくつかの反応様式がありますが、その中にジオール構造
(-CHOH-CHOH-)をアルケン構造(-CH=CH-)に変換する脱酸素脱水反応があります。脱酸素脱水反
応は、多数の OH 基を含む糖アルコールのような基質に適用しても生成物のパターンが少なく高
選択率が期待できる点、生成物に有用な不飽和結合ができる点で優れています。しかし、これま
で報告されている脱酸素脱水反応の触媒は、レニウム錯体といった均一系触媒で、しかも還元剤
には水素ではなくより高価な 2 級アルコールのような還元剤が必要でした。本研究では、レニウ
ムをセリア担体に担持させ、さらに水素分子の活性化サイトとして金粒子を組み合わせることで
脱酸素脱水反応を進行させる優れた固体触媒となることを見いだしました。

2. 成果の概要

レニウム、金、セリア担体を組み合わせた触媒 (ReO_x-Au/CeO₂) は、水素を還元剤とした、グ
リセリンからアリルアルコール、エリスリトールからブタジエンの脱酸素脱水反応に優れた活性
と選択性を示しました¹⁾。収率はそれぞれ 91%、81%に達しました。



水素を還元剤としてこのような優れた収率でアルケンを生成する不均一系の脱酸素脱水反応触媒
は初めてです。触媒の詳細なキャラクターゼーションにより、レニウムは比較的高い原子価(+4~
+6)で約 8 nm のセリア担体粒子上に原子レベルで広く分散しており、同程度のサイズの金粒子(12
nm) がごく少数セリア粒子と混じって存在している構造であることがわかりました。推測反応機
構は、水素原子が金粒子により活性化され、セリア表面上を拡散してレニウム種を還元し、次い
で還元されたレニウム種がジオール基質と反応してアルケンが生成する、というものです。ほと
んどのレニウム種は金から遠く離れたセリア粒子上に存在していますが、それにも関わらずレニ
ウム種の還元は十分に進行することがわかりました²⁾。本研究は、糖アルコールを化学変換する
実用的なプロセスの開発であると同時に、反応機構の解明の面で学術的意義の大きい研究です。

文献

- 1) S. Tazawa, N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **6**, 6393 (2016)
- 2) Y. Nakagawa, S. Tazawa, T. Wang, M. Tamura, N. Hiyoshi, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **8**, 584 (2018)