

単糖・二糖類の還元反応に高活性を示す リン化ニッケルナノ粒子触媒の開発

やまぐちしょう みつとめたかお みずがきともお
(大阪大) ○山口 渉・満留敬人・水垣共雄

1. 緒言

グルコースの還元反応により得られるソルビトールは、甘味料や化粧品等の多様な用途が存在する重要な有用小分子の一つである。従来の工業的なグルコース還元反応では、主にスポンジニッケル(Raney Ni)が触媒として用いられているが、これらの触媒は活性が低く、大気中で自然発火性があるため取り扱いが難しい。近年では、高活性な Ru/C 触媒も用いられているが、Ru は高価かつ希少な貴金属である。このような背景から、温和な条件下でグルコースを還元する、高活性かつ安定な環境調和性の高い非貴金属触媒系の開発が強く望まれている。

最近我々の研究グループでは、ニッケルおよびコバルトをリン化した合金ナノ粒子触媒(nano-Ni₂P, nano-Co₂P)が、種々の液相での分子変換反応に高い活性、選択性を示すことを見出している¹⁾。また、これらの触媒は、既存の非貴金属水素化用触媒と異なり、発火性がなく大気中で安定なため取り扱いが容易である。そこで本研究では、nano-Ni₂Pを用いたグルコース還元を検討した。その結果、層状複水酸化物であるハイドロタルサイト(HT: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃・4H₂O)に nano-Ni₂P を分散担持した触媒(nano-Ni₂P/HT)が、温和な反応条件下でグルコースを高効率に還元し、高選択的にソルビトールを与えることを見出した²⁾。また、本触媒はグルコース以外の単糖・二糖類の還元に対しても有効に作用することがわかった。

2. 実験

nano-Ni₂Pは既報に従い調製した。触媒反応は、テフロン内筒型ステンレス製オートクレーブに、所定量の触媒、基質、水を加え、水素加圧下加熱攪拌して反応を行った。生成物の定量および同定は、HPLCを用いて行った。

3. 結果および考察

調製したnano-Ni₂P/HTのHAADF-STEM像およびEDXによるNiとPの元素マッピングから、HT上のnano-Ni₂Pは平均5.3 nmのナノ粒子であり、粒子中にNiとPが均一に分散していることが明らかとなった(Figure)。

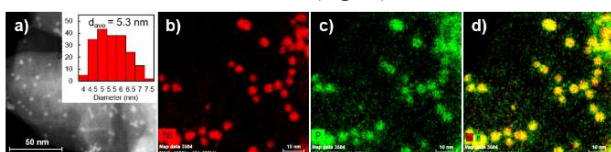


Figure. (a) HAADF-STEM image of nano-Ni₂P/HT. Elemental maps of (b) Ni and (c) P. (d) Composition overlay image formed from (b) and (c).

20 bar H₂, 100 °C, 2 hの条件下で、グルコース還元を検討した(Table)。nano-Ni₂P/HTは極めて高い触媒活性を示し、収率99%でソルビトールを与えた(Entry 1)。一方、nano-Ni₂Pを用いた時、グルコース転化率とソルビトール収率はそれぞれ9および3%とな

った(Entry 2)。HTに固定化した酸化ニッケルを水素還元した0価のニッケルナノ粒子(Ni⁰/HT)を用いても、ほとんどソルビトールは得られなかった(Entry 3)。これらの結果から、リン化したNi種をHTに担持することで初めて高い触媒性能が発現することがわかる。さらに、工業的なグルコース還元において使用されるRaney Niは、この温和な条件下でほとんど反応を促進させなかった(Entry 4)。一方、貴金属触媒であるRu/Cは還元反応を促進したが、ソルビトール収率は88%へと低下し、異性体であるマンニトールが8%で得られた(Entry 5)。本結果は、nano-Ni₂P/HTが貴金属に匹敵する触媒性能を持つことを示す。また、nano-Ni₂P/HTを用いて常温・常圧水素下におけるグルコース還元を検討したところ、本触媒はソルビトールを高収率で与えた(Entries 6,7)。これは、非貴金属触媒により常温・常圧水素下でグルコース還元反応を促進した世界で初めての例である。本触媒は、グルコース以外の単糖(キシロース)および二糖(マルトース)にも適用でき、さらに、これら全ての糖還元反応において、これまでの非貴金属触媒の中で最も高い触媒回転数を示し、かつ再使用可能であることがわかった。

Table Hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol.

Entry	Catalyst	H ₂ [bar]	Temp. [°C]	Time [h]	D-Glucose Conv. [%] ^a	D-Sorbitol Yield [%] ^b
1	nano-Ni ₂ P/HT	20	100	2	>99	99
2	nano-Ni ₂ P	20	100	2	9	3
3	Ni ⁰ /HT	20	100	2	84	<1
4	Raney Ni	20	100	2	4	4
5	Ru/C	20	100	2	>99	88
6	nano-Ni ₂ P/HT	50	25	72	90	90
7 ^c	nano-Ni ₂ P/HT	1	100	12	>99	73

^aReaction conditions: catalyst (6.6 mol% Ni or Ru), D-glucose (0.5 mmol), water (3 mL). ^bConversion of D-glucose and yield of D-sorbitol were determined by HPLC analysis based on an internal standard method. ^cCatalyst (13 mol% Ni).

種々の構造解析結果から、この高い触媒性能の発現は、nano-Ni₂PとHTとが、それぞれ水素分子および糖のカルボニル基を活性化する協奏的触媒作用に起因することがわかった。

- 1) Fujita, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., Mitsudome, T., *ACS Catal.*, **10**, 4261 (2020); Mitsudome, T., Sheng, M., Nakata, A., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., *Chem. Sci.*, **11**, 6682 (2020); Ishikawa, H., Sheng, M., Nakata, A., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Yamaguchi, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Catal.*, **11**, 750 (2021); Fujita, S., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Nakajima, K., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Chem. Eur. J.*, **27**, 4439 (2021); Fujita, S., Imagawa, K., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Sci. Rep.*, **11**, 10673 (2021); Sheng, M., Fujita, S., Yamaguchi, S., Yamasaki, J., Nakajima, K., Yamazoe, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *JACS Au*, **1**, 501 (2021); Sheng, M., Yamaguchi, S., Nakata, A., Yamazoe, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 11238 (2021)
- 2) Yamaguchi, S., Fujita, S., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Green Chem.*, **23**, 2010 (2021); Yamaguchi, S., Fujita, S., Nakajima, K., Yamazoe, S., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 6347 (2021); Yamaguchi, S., Mizugaki, T., Mitsudome, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **23**, 3227 (2021)