

2022年10月28日(金)

F会場

石油化学一般

[2F08-2F11] 石油化学一般（１）

座長:本倉 健(横浜国立大学)

13:00 ～ 14:00 F会場 (13A会議室)

[2F08] Ga系触媒を用いるエタノールからのアセトアルデヒド合成

○規井 健人¹、福 康二郎¹、池永 直樹¹（1. 関西大学）

13:00 ～ 13:15

[2F09] 種々のゼオライト触媒を用いた水素共存下での直鎖パラフィンの接触分解

○志村 泰充¹、西村 京輔¹、北川 拓也¹、稲垣 怜史¹、窪田 好浩¹（1. 横浜国立大学）

13:15 ～ 13:30

[2F10] 強酸で修飾した高表面積 Fe_2O_3 触媒によるメタクロレイン選択酸化

○澤田 将吾¹、菅野 充²、二宮 航²、大友 亮一¹、神谷 裕一¹（1. 北海道大学、2. 三菱ケミカル）

13:30 ～ 13:45

[2F11] 炭化ニッケルナノ粒子触媒を用いたニトリル化合物から1級アミン類への選択的水素化反応

○山口 渉¹、清飛羅 大樹¹、満留 敬人¹、水垣 共雄¹（1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

石油化学一般

[2F12-2F14] 石油化学一般（２）

座長:眞中 雄一(国研)産業技術総合研究所)

14:15 ～ 15:00 F会場 (13A会議室)

[2F12] ジルコニア担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応

○岸本 真明¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹（1. 名古屋工業大学）

14:15 ～ 14:30

[2F13] SMSI効果を活かした含窒素有機化合物合成用担持イリジウム触媒の開発

○和田 健司¹、余 涵¹、馮 旗¹（1. 香川大学）

14:30 ～ 14:45

[2F14] 流体中における細菌のプラスミド接合伝達に関する影響

○渡辺 立人¹、武田 和宏¹（1. 静岡大学）

14:45 ～ 15:00

石油化学一般

[2F08-2F11] 石油化学一般（１）

座長:本倉 健(横浜国立大学)

2022年10月28日(金) 13:00 ～ 14:00 F会場 (13A会議室)

[2F08] Ga系触媒を用いるエタノールからのアセトアルデヒド合成

○規井 健人¹、福 康二郎¹、池永 直樹¹（1. 関西大学）

13:00 ～ 13:15

[2F09] 種々のゼオライト触媒を用いた水素共存下での直鎖パラフィンの接触分解

○志村 泰充¹、西村 京輔¹、北川 拓也¹、稲垣 怜史¹、窪田 好浩¹（1. 横浜国立大学）

13:15 ～ 13:30

[2F10] 強酸で修飾した高表面積 Fe_2O_3 触媒によるメタクロレイン選択酸化

○澤田 将吾¹、菅野 充²、二宮 航²、大友 亮一¹、神谷 裕一¹（1. 北海道大学、2. 三菱ケミカル）

13:30 ～ 13:45

[2F11] 炭化ニッケルナノ粒子触媒を用いたニトリル化合物から1級アミン類への選択的水素化反応

○山口 渉¹、清飛羅 大樹¹、満留 敬人¹、水垣 共雄¹（1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

Ga 系触媒を用いるエタノールからの アセトアルデヒド合成

(関西大) のりい けん と ふく こうじろ う いけなが なおき
○規井 健人・福 康二郎・池永 直樹

1. 緒言

現在、アセトアルデヒドは主にワッカー法によって製造されているが、塩素を含む副生成物の生成、反応器の腐食などの問題点がある。そのため、新たな代替法としてエタノールからのアセトアルデヒド合成プロセスが注目されており、Cu 系触媒などが有用であると報告されている¹⁾。一方、近年では、Ga₂O₃ がエタノール変換に高い触媒性能を示すことが報告されている²⁾。

そこで本研究では、Ga₂O₃ 触媒の高性能化を目的とし、Ga₂O₃ と種々の炭酸塩を組み合わせた触媒の調製を試み、エタノールの脱水素反応によるアセトアルデヒド生成に対する活性を評価した。

2. 実験

2.1 湿式混合による触媒調製：モル比で Mⁿ⁺:Ga³⁺=3:1 となるように、炭酸塩と Ga₂O₃ を純水 10 mL に加え、室温で 30 min 攪拌した。その後、水分を除去し、110 °C で 24 h 乾燥した。触媒評価は XRD、NH₃-TPD、CO₂-TPD および XPS を用いて行った。

2.2 エタノールの脱水素反応：反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。石英製反応管に触媒 200 mg を充填し、Ar 流通下で 400 °C まで昇温した。その後、エタノール (0.66 mmol/h) を 0 °C に保持したサチュレーターから Ar 20 mL/min で同伴導入して、400 °C で 1 h 反応を行った。気体生成物はガスビュレットで捕集した。液体生成物は 0 °C に保持したエチレングリコールのトラップで回収し、内部標準液として 1-オクタノールを 0.10 g 加えた。反応生成物の定量は GC-FID および GC-TCD を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 各種炭酸塩の影響：種々の金属炭酸塩と Ga₂O₃ を組み合わせた触媒がアセトアルデヒド合成に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。Ga₂O₃ のみを用いたとき、エタノール転化率は 97.7 % と高くなったが、エチレンなどの副生成物が多く生成した。Ga₂O₃ に炭酸塩を組み合わせることによりエタノール転化率は低下したが、アセトアルデヒド選択率は向上した。特に BaCO₃+Ga₂O₃ を用いた場合、最も高い活性を示し、エタノール転化率 72.2 %、アセトアルデヒド選択率 89.9 % に達した。各触媒の酸量を NH₃-TPD で測定したところ、BaCO₃+Ga₂O₃ の酸量は 0.011 mmol/g となり、Ga₂O₃ の酸量 (1.451 mmol/g) よりも少なかった。この結果より、塩基性である炭酸塩によって Ga₂O₃ 上の酸点が中和され、エタノールからエチレンへの脱水反応が抑制され、アセトア

ルデヒド選択率が向上したと考えられる。

3.2 モル比 (Ba²⁺:Ga³⁺) の最適比：BaCO₃+Ga₂O₃ においてモル比 (Ba²⁺:Ga³⁺) を変化させたときのアセトアルデヒド合成に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。Ba²⁺ の割合が増加するに従いアセトアルデヒド収率は増大し、Ba²⁺:Ga³⁺=3:1 のときに最も高いアセトアルデヒド収率 64.9 % に達した。それ以上 Ba²⁺ の割合が多くなるとエタノール転化率、アセトアルデヒド収率ともに減少した。その原因を検討するために各触媒の塩基量を CO₂-TPD により求めた。それぞれの塩基量は Ba²⁺:Ga³⁺=1:10 のときに 0.014 mmol/g、Ba²⁺:Ga³⁺=3:1 のときに 0.003 mmol/g、Ba²⁺:Ga³⁺=15:1 のときに 0.012 mmol/g となった。したがって、適度な量の塩基点が存在することにより、アセトアルデヒドからの反応が抑制されたため、Ba²⁺:Ga³⁺=3:1 のときに最も高いアセトアルデヒド収率および選択率を与えたと考えられる。

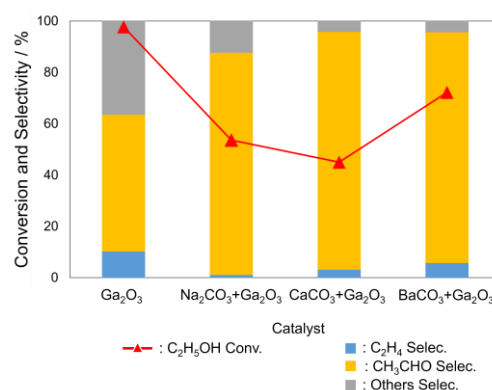


Fig. 1 Acetaldehyde Synthesis from Ethanol with Various Catalysts at 673 K for 1 h

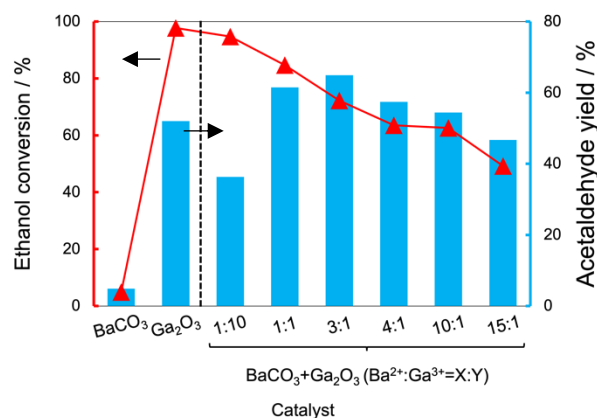


Fig. 2 Effect of Molecular Ratio on Acetaldehyde Synthesis

- 1) H. Zhang, *et al.*, *J. Catal.*, **389** (2020) 19
- 2) T. Yamamoto, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **11** (2021) 2047

種々のゼオライト触媒を用いた水素共存下での直鎖パラフィンの接触分解

（横浜国大） ○志村泰充^{しむらやすみつ} 西村京輔^{にしむらけいすけ} 北川拓也^{きたがわたくや} いながきとし^{いながきとし} 窪田好浩^{くぼたよしひろ}

1. 緒言

近年、CO₂の有効利用とカーボンニュートラルを目指す取り組みとして、CO₂の還元で得たCOとグリーン水素を原料とするFischer-Tropsch (FT) 反応により、液体燃料を合成する試みがある。FT反応における生成物はAnderson-Schulz-Flory則に従い、wax成分の割合が多くなることで流動性が低下するため、これを分解して液体炭化水素 (C₅–C₁₉) に変換することが求められている。また、生成物分布を制御するためにはゼオライト系触媒の併用が有効である。また最近、当研究室ではYFIという新規な骨格構造を有するゼオライトYNU-5の合成に成功した²⁾。YNU-5はZSM-5に比べて高い酸強度を有することがわかっている³⁾。

そこでYNU-5と水素化・脱水素触媒であるPt/SiO₂と組み合わせ二元機能触媒としH₂共存下でのヘキサンとドデカンの接触分解に適用した。FT反応の作動温度範囲を含む180–400°Cにおける固体酸触媒性能を調べた。

2. 実験

YNU-5は既報^{2,4)}に基づき合成した。125 mLオートクレーブを用いて160°C、4日間、静置条件で水熱合成した。ろ過、洗浄、乾燥後に550°Cで6時間焼成した。その後、NH₄NO₃水溶液を用いてイオン交換を行い、NH₄⁺-YNU-5を得た。

触媒反応にはゼオライトと市販のPt/SiO₂を2:1の重量比で物理混合し、500–600 μmに整粒したものを用いた。各触媒反応は常圧固定床流通反応装置を用いた。

ヘキサンの接触分解では、反応管に触媒を150 mg充填し、He流通下550°Cで1h前処理を行った。キャリアガスにH₂を用い、ヘキサンの分圧を5.0 kPaとした。反応は180–400°CでTOSはそれぞれ2 minまで行い生成物はオンラインのGC (FID) で分析した。

ドデカンの接触分解では、反応管に触媒を120 mg充填し、He流通下450°Cで30 min前処理を行った。キャリアガスにH₂を用い、ドデカンの分圧を22.6 kPaとした。反応は180, 200, 250, 300°CでそれぞれTOS = 3 minまで行った。反応開始後、生成物は–15°C以下に冷却したデカリンへ溶解させトラップし、GC (FID) で分析した。またトラップできなかった気体成分もシリンジで採取し、GC (FID) で分析した⁵⁾。

3. 結果と考察

ヘキサンの接触分解ではYNU-5を触媒とすると反応温度250°C以上でクラッキングが進行した。一方、ZSM-5を触媒とすると300°C以下では異性化のみが進行し、350°Cでクラッキングが進行し始めることを確認した。

ドデカンの接触分解の結果をFig. 1に示す。YNU-5の系では200°Cでクラッキングが進行しC₅–C₁₂成分に加えてC₂–C₄の低級炭化水素が生成し、全収率は21%となった。YNU-5に存在する強い固体酸点により、カルベニウムイオン、シクロプロピルカチオンの生成やβ切断などが促進されたためと考えられる。一方、ZSM-5の系では200°Cのときは異性化のみが進行し、クラッキングはほとんど見られなかった。そこで300°Cとするとクラッキングが進行し全収率は30%となった。またYNU-5の系で反応温度250°C以上では、200°Cの時に比べて収率が低下した。反応温度の上昇に伴い初期の炭素析出による失活が顕著になったためと考えられる。

本発表内容は、NEDOの委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表する。

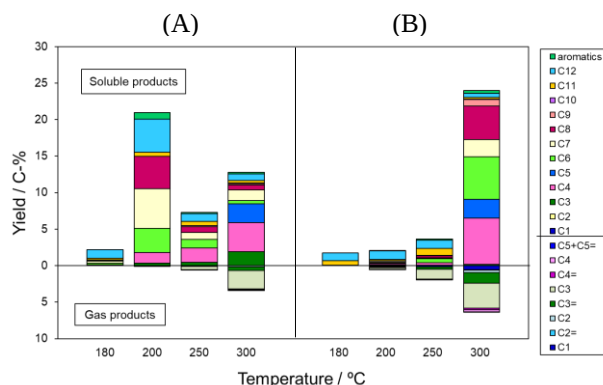


Fig. 1 Product yields in the catalytic cracking of *n*-dodecane at 180–300°C over (A) YNU-5 (Si/Al = 9.4) + Pt/SiO₂ or (B) ZSM-5 (Si/Al = 15) + Pt/SiO₂.

4. 参考文献

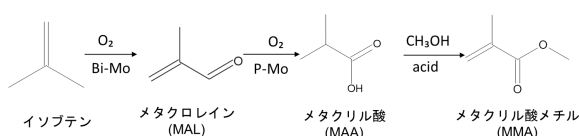
- 1) H. Schulz, *Appl. Catal. A: General*, **186**, 3–12 (1999)
- 2) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989–7997 (2017)
- 3) N. Katada *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2021)
- 4) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66–74 (2019)
- 5) I. Shimada *et al.*, *Catalysts*, **5**, 703–717 (2015)

強酸で修飾した高表面積 Fe_2O_3 触媒による メタクロレイン選択酸化

(北海道大*・三菱ケミカル**) ○澤田将吾*・菅野充**・二宮航**
・大友亮一*・神谷裕一*

1. 緒言

アクリル樹脂の原料モノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)はイソブテンからメタクロレイン(MAL)を経たメタクリル酸(MAA)への2段階酸化, さらに MAA のエステル化によって製造されている(Scheme 1). MAL から MAA への工程に改善の余地が多く残されており, 触媒性能の向上が強く求められている.



Scheme 1 Production route for methyl methacrylate.

MAL から MAA への気相酸化 (MAL 選択酸化) には, 従来 P-Mo 系ヘテロポリ酸が触媒として用いられてきた. 最近, 我々は異なるタイプの触媒として SiO_2 担体に Fe_2O_3 を担持し, さらに $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) を修飾した触媒 (HPW- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) が MAL 選択酸化に活性を示すことを見出した. しかし, この触媒の MAA 選択率は P-Mo 系ヘテロポリ酸よりも低く, 改善が必要である. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ や HPW/ SiO_2 では完全酸化反応が主に進行することから, Fe_2O_3 と HPW の界面に MAA 生成サイトが形成されると考えている. この仮説に基づき, 本研究では担体を用いずに, 高表面積 Fe_2O_3 ナノ粒子 (nano- Fe_2O_3 , 関東化学, $135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を直接 HPW で修飾した HPW/nano- Fe_2O_3 を調製し, MAL 選択酸化反応に対する触媒性能を調べた.

2. 実験

必要量の HPW を溶解させた HPW 水溶液に nano- Fe_2O_3 を加え, 1 h 攪拌した後 50 °C で蒸発乾固した. 得られた固体を 100 °C で一晩乾燥させ, 320 °C で 2 h 空気焼成して HPW/nano- Fe_2O_3 を得た. HPW 修飾量は, nano- Fe_2O_3 上に HPW が理想的に分散していると仮定したときの被覆率 ($\theta = 1$ でモノレイヤー) で表し, $\theta = 1 \sim 4$ の触媒を調製した. HPW 水溶液に代えてジエチルエーテル (DEE) 溶液を用いた触媒も同様に調製した.

MAL 選択酸化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った. 触媒 0.5 g, 反応ガス

MAL/ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=3/6/13/78$ (総流速 72 mL min^{-1}), 反応温度 320 °C とし, 液体生成物と気体生成物をそれぞれ GC-FID と GC-TCD で分析した.

3. 結果と考察

Figure 1 に HPW/nano- Fe_2O_3 による MAL 選択酸化反応の θ 依存性を示す. $\theta = 0$ すなわち HPW 未修飾の nano- Fe_2O_3 は MAA を全く与えず, 完全酸化反応のみが進行した. HPW 水溶液を用いて調製した HPW/nano- Fe_2O_3 では, θ が大きくなるに従って MAA 選択率は単調に増加し, $\theta = 4$ において MAA 選択率 44%を与えた. しかし, 最適組成の HPW- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の MAA 選択率 (63% @ MAL 転化率 22%) を越えることはできなかった.

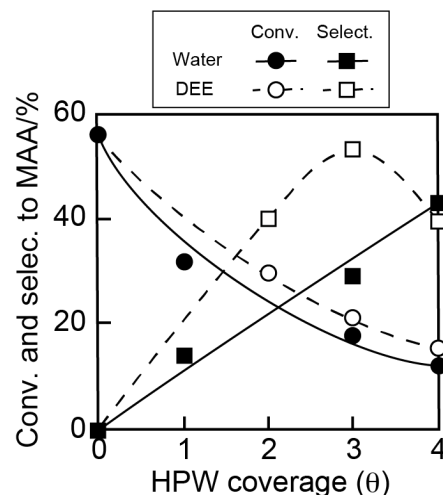


Figure 1 MAL oxidation over HPW/nano- Fe_2O_3 prepared with aqueous and DEE solutions.

HPW/nano- Fe_2O_3 が低い MAA 選択率しか示さない理由を明らかにするために, XRD と IR を使って触媒の構造を調べたところ, HPW の一部が分解していることが示唆された. HPW 水溶液中で溶解した nano- Fe_2O_3 が HPW と反応して HPW が分解したと考えた. HPW の分解を回避するために, HPW の DEE 溶液を用いて触媒を調製したところ, $\theta = 3$ において HPW- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ とほぼ同等の MAA 選択率 (53%) を示した. 現在, 触媒の構造解析を進めており, 当日は HPW 水溶液を使って調製した触媒との違いについても発表予定である.

炭化ニッケルナノ粒子触媒を用いたニトリル化合物から1級アミン類への選択的水素化反応

やまぐちしょう きよひら だい き みつとめた かと みずがきとも お
(大阪大) ○山口 渉・清飛羅大樹・満留敬人・水垣共雄

1. 緒言

金属触媒では、結晶構造の違いが表面に露出する結晶面を変えるため、触媒反応の活性に大きな影響を及ぼす。Niはバルク状態で熱力学的に安定な面心立方(fcc)構造を有するが、ナノ粒子では不安定な六方最密充填(hcp)をとることができる。しかし、hcp-Niは安定相であるfcc-Niへと容易に相転移するため、その触媒作用に関する研究はほとんど行われていない。

炭化ニッケルナノ結晶(nano-Ni₃C)は、hcp-Niの結晶格子の空隙に炭素原子が侵入した菱面体晶系構造をとり、安定に取り扱いができる。本研究では、nano-Ni₃Cの水素化能を調べたところ、ニトリルから一級アミンへの水素化反応において fcc-Niナノ結晶よりも高い触媒活性を示すことを見出した。

2. 実験

nano-Ni₃Cは、既報¹⁾に基づき、Ni前駆体をアミン共存下で加熱することにより調製した。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、溶媒を加え、水素加圧下で加熱攪拌して反応を行った。生成物の同定および定量には、GC-MSを用いた。

3. 結果および考察

調製したnano-Ni₃CのXRDパターンは、Ni₃Cの文献値と一致した(Fig. a)。また TEM 画像から、nano-Ni₃C は平均粒径約36 nmの球状ナノ粒子であることが明らかとなった(Fig. b)。

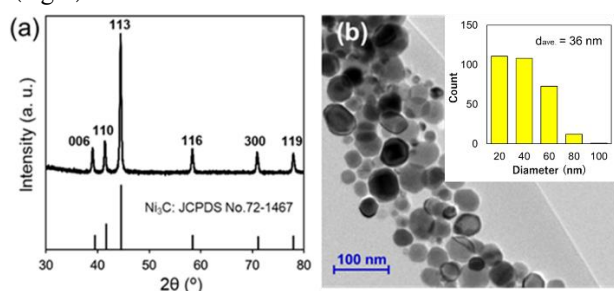


Fig. (a) XRD patterns of nano-Ni₃C and the reference of Ni₃C (JCPDS No. 72-1467). (b) A TEM image and size distribution histogram (inset) of nano-Ni₃C.

nano-Ni₃Cを用いて130 °C, H₂ 10 bar, 1 hの条件下、benzonitrile (**1**)の水素化反応を検討したところ、benzylamine (**2**)を31%の収率で得た(Table, Entry 1)。また、nano-Ni₃Cを酸化アルミニウム(γ-Al₂O₃)上に固定化した触媒(nano-Ni₃C/Al₂O₃)を用いると、**2**の収率は68%に向上した(Entry 2)。nano-Ni₃C/Al₂O₃を350 °Cで水素還元処理することで、nano-Ni₃Cと結晶サイズおよび形状が等しいfcc構造のNiナノ粒子(fcc-

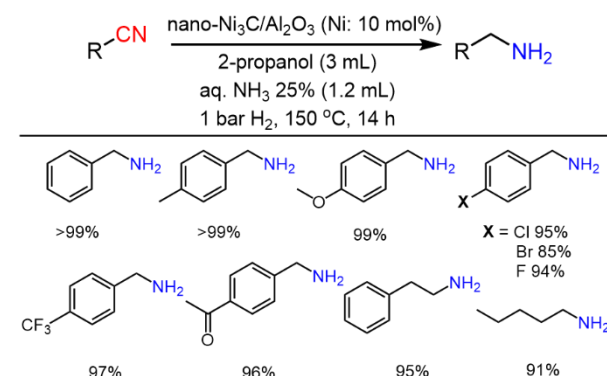
Ni/Al₂O₃)を調製した。fcc-Ni/Al₂O₃の触媒活性を検討したところ、**2**の収率は大きく低下した(Entry 3)。これらの結果から、Ni種を炭化することで高い触媒性能が発現することがわかった。

次に、nano-Ni₃C/Al₂O₃を用いて種々のアルデヒドのニトリル水素化反応を常圧下で検討した(Scheme)。nano-Ni₃C/Al₂O₃は様々な芳香族および脂肪族ニトリルに高い活性を示し、対応する1級アミンを高収率で与えた。

Table. Hydrogenation of benzonitrile (**1**) using various nickel catalysts.

Entry	Catalyst	Conv. of 1 [%] ^[a]	Yield of 2 [%] ^[a]
1	nano-Ni ₃ C	45	31
2	nano-Ni ₃ C/Al ₂ O ₃	78	68
3	fcc-Ni/Al ₂ O ₃	29	16

[a] Conversion and yield were determined by GC-MS analysis using an internal standard method.



Scheme. Hydrogenation of various nitriles using nano-Ni₃C/Al₂O₃ catalyst under 1 bar H₂ pressure.

nano-Ni₃C触媒のXPS測定を行った結果、nano-Ni₃C中のNiの2p_{3/2}および2p_{1/2}の結合エネルギーは、それぞれ852.9 eVと870.1 eVであり、0価のfccニッケル(2p_{3/2}(852.7 eV)と2p_{1/2}(870.0 eV))の値と同等であることがわかった。すなわち、nano-Ni₃C中の炭素原子はNiの電子状態に影響せず、hcp構造の形成に寄与していると考えられる。一般に、触媒活性は表面に露出した結晶面に大きく依存する。したがって、nano-Ni₃Cとfcc-Niの触媒性能の違いは、露出結晶面とニトリルおよび水素の相互作用が大きく異なることに起因すると考えられる。

- Y. Goto, K. Taniguchi, T. Omata, S. Otsuka, S. Yao, S. Matsuo, N. Ohashi, S. Ueda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, H. Ohashi, K. Kobayashi, *Chem. Mater.*, **20**, 4156 (2008)

石油化学一般

[2F12-2F14] 石油化学一般（２）

座長:眞中 雄一(（国研）産業技術総合研究所)

2022年10月28日(金) 14:15 ～ 15:00 F会場 (13A会議室)

[2F12] ジルコニア担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応

○岸本 真明¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹（1. 名古屋工業大学）

14:15 ～ 14:30

[2F13] SMSI効果を活かした含窒素有機化合物合成用担持イリジウム触媒の開発

○和田 健司¹、余 涵¹、馮 旗¹（1. 香川大学）

14:30 ～ 14:45

[2F14] 流体中における細菌のプラスミド接合伝達に関する影響

○渡辺 立人¹、武田 和宏¹（1. 静岡大学）

14:45 ～ 15:00

ジルコニア担持パラジウム触媒によるニトリルの選択的水素化反応

(名古屋工業大学) ○^{きしもとまさあき}岸本真明・^{にしだよしひで}西田吉秀・^{はねだまさあき}羽田政明

1. 緒言

ニトリルの水素化は環境調和性の高い含窒素化合物の合成法であり、水素源を水素分子とすることにより原子効率 100% で 1 級アミンを与える。本反応では、様々な均一系および不均一系触媒が報告されているが^[1]、反応の駆動に加熱や加圧が必要であり、触媒の高活性化が求められている。近年、我々はパラジウム (Pd) と白金のランダム合金ナノ粒子がニトリルを常温常圧下で 2 級アミンへ変換することを報告した^[2]。そこで本研究は、反応物からの分離や再使用が容易な担持型触媒をベースとし、常温常圧下でニトリルを 1 級アミンへ選択的に変換する触媒の開発を検討した。

2. 実験

含浸法により触媒を調製した。種々の金属酸化物担体に活性金属を担持量が 1wt% となるように担持した。その後、乾燥試料を 500 °C で酸化 (Air) 処理した後、500 °C で還元 (H₂/Ar) 処理を行った。触媒評価にはバッチ式反応器を用いた。MeOH 溶媒にベンズニトリル (BN) と触媒を混合した反応液 (BN: 1 mmol, Cat: 1 mol%) を 25 °C・1 bar (H₂) 下で 2 h 攪拌した。

3. 結果・考察

まず担体を ZrO₂、担持量を 1wt% として活性金属のスクリーニングを行ったところ、Pd のみが 1 級アミンであるベンジルアミン (BA) を選択的に与えることが分かった。そこで次に、Pd を種々の担体に 1wt% で担持し、それらの触媒性能を比較した (Fig. 1)。その結果、塩基性担体 (Y₂O₃、CeO₂) 試料が酸性担体 (Nb₂O₅、TiO₂) 試料よりも高い活性を示したが、弱い酸と塩基を併せもつ ZrO₂ 担体試料で最高活性が得られたことから、担体の酸塩基性と活性は相関しないことが分かった。一方、各触媒の CO 化学吸着量と活性には一定の

相関が見られ、触媒重量当たりの表面露出原子数の増加が活性向上の要因の 1 つであることが示唆された。次に、各触媒の還元特性を H₂-TPR により評価した。金属—担体間相互作用が起こりにくい SiO₂ 担体試料では 80 °C 付近に PdH₂ の熱分解、100 °C 付近に PdO の還元に由来する水素消費が確認された^[3]。一方、最高活性を示した ZrO₂ 担体試料では PdO の還元に加えて 280 °C 付近に Pd-O-Zr 結合の還元に由来する水素消費が確認され^[4]、担持された Pd が ZrO₂ 表面と相互作用していることが示唆された。さらに、Pd/ZrO₂ の還元処理温度を変化させたところ、Pd-O-Zr 結合間の酸素が除去される高温で処理した場合に活性が大きく向上したことから、ZrO₂ 表面と相互作用を持つメタリックな Pd 種がニトリルの水素化に有効であることが示された。

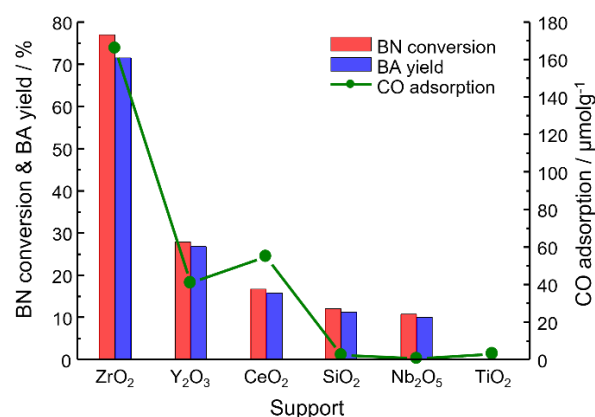


Fig. 1. 担体による触媒性能と CO 吸着量の変化

参考文献

- [1] *React. Chem. Eng.*, 2021, 6, 2181
- [2] *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12, 4128
- [3] *Molecules*, 2016, 21, 1289
- [4] *Appl. Catal. A: Gen.*, 2021, 616, 118107

SMSI 効果を活かした含窒素有機化合物合成用担持イリジウム触媒の開発

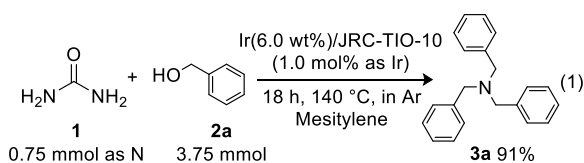
(香川大医*・香川大院工**) ^{わだけんじ}○和田健司*・^{ゆはん}余涵**・^{ひょうき}馮旗**

1. 緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は、現代化学の重要な課題の一つである。我々はベンゾイミダゾール等の種々の含窒素有機化合物の脱水素型および水素移動型合成反応や、アンモニア水等のN-アルキル化反応に有効な、担持イリジウム触媒を開発した¹⁾。本研究では、尿素のN-アルキル化反応等の含窒素有機化合物合成反応に有効な、担持イリジウム触媒を開発した。SMSI 効果によって、比較的高担持量においても超高分散表面イリジウム種が形成され、高い触媒活性が発現したと考えられる²⁾。関連する含窒素化合物合成反応に有効な触媒も開発したので、報告する。

2. 実験方法

酸化チタン担持触媒は、[Ir(cod)Cl]₂ (cod: 1,5-cyclooctadiene)の THF 溶液に、触媒学会参照触媒 (JRC) 酸化チタン等の担体を含浸・乾燥後、水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管 (内容積 20 mL) を用いた。所定量のイリジウム触媒、尿素、および第一級アルコールを加え、大気圧のアルゴン雰囲気下、冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物はカラムクロマトグラフィーで分離精製し、定性および定量分析は NMR, GC-MS, GC を用いて行った。



3. 実験結果および考察

種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下、尿素 (1) とベンジルアルコール (2a) 間の反応を検討したところ、特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示した。触媒活性は、チタニア担体やイリジウム担持量に依存し、JRC (触媒学会参照触媒) -TIO-10 担体触媒が有効であった。特に 6 wt%と比較的高担持量の触媒が高活性を示し、

トリベンジルアミン (3a) が高収率で、選択的に得られた (式 1)。

本触媒は顕著な活性低下を伴うことなく少なくとも 5 回の再生利用が可能であり、ICP-AES 分析の結果からイリジウム種の反応溶液への溶出は認められず、熱時ろ過試験の結果から不均一系触媒として機能していることが示された。TEM 観察の結果から、高担持量においても直径 2 nm 未満の高度に分散したイリジウム種が形成されており、優れた触媒活性の要因であると推察される (図 1)。

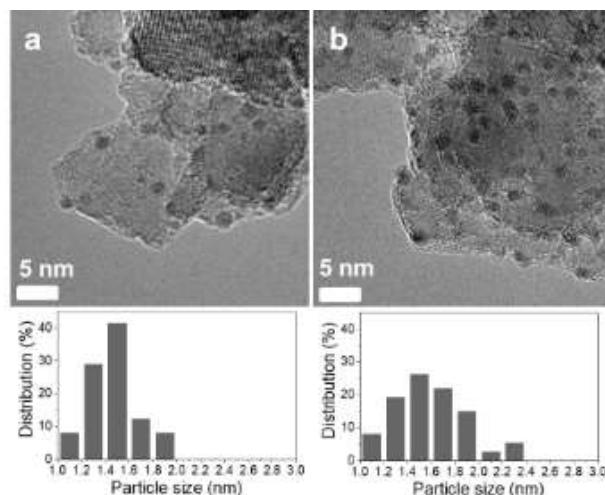
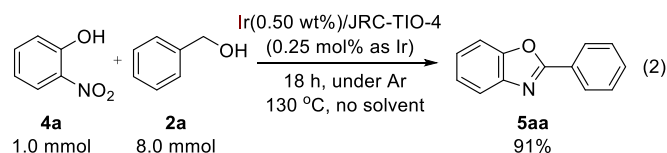


Figure 1. TEM images and corresponding particle size distribution histograms of Ir/TIO-10 catalysts with (a) 1.0 wt% and (b) 6.0 wt% loading of iridium.

さらに、2-ニトロフェノール (4a) を原料とする水素移動型ベンゾオキサゾール合成に有効な酸化チタン担持イリジウム触媒を見出したが、特に低担持量触媒が優れた活性を示した (式 2)。



- 1) For example, K. Wada, H. Yu et al., *Chin. Chem. Lett.* 31, 605 (2020); H. Yu, K. Wada et al., *Catal. Today* 375, 410 (2021); H. Yu, K. Wada et al., *ChemCatChem* 13, 3588 (2021); H. Yu, K. Wada et al., *J. Jpn. Petro. Inst.* 64, 271 (2021).
- 2) H. Yu, K. Wada et al., *Catal. Today* (DOI: 10.1016/j.cattod.2022.07.007).

流体中における細菌のプラスミド接合伝達に関する影響

(静岡大学大学院 総合科学技術研究科 工学専攻) ○渡辺^{わたなべ} 立人^{りゅうじん}・武田^{たけだ} 和宏^{かずひろ}

1. 緒言

環境浄化のための微生物の持つ環境汚染物質の分解能は、プラスミドを用いて他の微生物へと伝達させることができる。プラスミドは、自身の細胞内における染色体とは独立して複製される環状の遺伝子である¹⁾。プラスミドを他の微生物へ伝達させることで、自身の特性を、世代を超えずに相手に引き継がせることができる¹⁾。様々な伝達方法の1つとして接合伝達がある。本研究では、環境浄化の特性を持つ微生物をプラスミドにより接合伝達させるのに有用な流れの条件をシミュレーションによって検討する。

2. 実験

本研究のシミュレーションは、技術計算言語 MATLAB で行った。

2.1 シミュレーション条件

円管内の流体中で遊泳する細菌の挙動をシミュレーションする。直径 6 mm の円管内に水を流し、その中で、直径 2 μm の細菌(以下、菌体と記す)の挙動や接合数を計算した。基本的に供与菌は 1 個、受容菌は 100 個とし、供与菌と受容菌の距離が、10 μm 以内であれば接合するとして数えた。

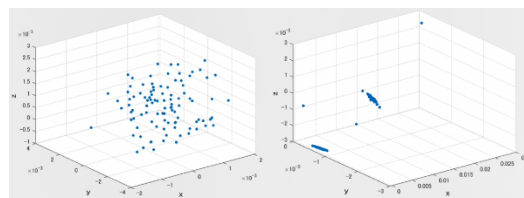
2.2 力の条件

1 個の菌体にかかる力として、推進力、抵抗の他、菌体間にかかる相互作用として、引力、反発力を考慮した。

3. 結果及び考察

前述した力のうち、引力の再検討を行った。本研究室でのこれまでの研究²⁾では、(i)供与菌と受容菌の間でのみ、引力が働くとしていた。本研究では、(ii)全菌体に働かせたときとの比較検証を行

った。以下に、菌体の挙動の一部を示す。



(i)供与菌と受容菌 (ii)全菌体

Figure 1. 菌体の挙動

Fig. 1. より (i)では菌体が一様に運動しているのに対し、(ii)では、複数の塊に群がって運動しているのが読み取れる。接合数や菌体 1 個当たりにかかる引力や反発力については、(ii)の方が(i)よりも非常に多いことが読み取れる。これより、(ii)にすることにより、引力の寄与が(i)よりも、大きすぎることが示唆される。

4. 結言

本研究では、菌体にかかる力のうち、引力が作用する条件として、(i)供与菌と受容菌に限定した場合および、(ii)全菌体間に働く場合を比較検証した。結果として、(ii)の方が(i)よりも、接合数が大きく、引力と反発力も比較的大きかったことが確認された。これより、(ii)の方が、(i)のときよりも、引力の寄与が大きすぎることが示唆される。今後は、相互作用の条件として、菌体間距離とその距離で作用する引力、反発力との関係を検証すべきであると考えられる。

5. 参考文献

- 1) M. T. Medigen ほか『Brock 微生物学』室伏きみ子ほか訳 オーム社 2003.
- 2) 橋本朝季 『静岡大学工学部卒業論文』 2021.