Pt/WO₃-ZrO₂触媒による水/アルカン混合溶媒中でのフェノール類の加水素分解反応

(東大院工¹) ○相 哲人¹・金 雄傑¹・野崎 京子¹

Pt/WO₃-ZrO₂ -catalyzed hydrogenolysis of phenols in water/alkane biphasic system (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Akito Ai,¹ Xiongjie Jin,¹ Kyoko Nozaki¹

Hydrogenolysis of phenols is an important reaction for the conversion of biomass such as lignin into aromatic hydrocarbons, which is of great importance as fundamental chemicals and as fuels^[1]. However, in many of existing catalyst systems in which supported metal catalyst is used, high temperature (> 200°C) is required^[1]. Therefore, development of novel catalyst systems with high activity and selectivity under milder conditions is highly desirable. Recently, it has been reported that the hydrogenolysis of phenols proceeds highly selectively in decane solvent under mild conditions (100°C~150°C) using a Pt/Al(PO₃)₃ catalyst^[2]. However, to convert biomass, which is highly soluble in polar solvents such as water, into valuable products, a catalyst that is active in water is more desirable.

In this study, we developed the hydrogenolysis of phenols to arenes under mild conditions (90°C, 1 atm, $Ar:H_2 = 9:1$) by using Pt/WO_3 - ZrO_2 as the catalyst and water/decane as the biphasic solvent system. For example, the hydrogenolysis of 4-ethylguaiacol under $Ar/H_2 = 9:1$ (1 atm) at 90°C for 24 h gave 4-ethylbenzene and 4-ehtylanisole in 68% and 13% yields. *Keywords: Hydrogenolysis, phenols, heterogeneous catalyst, tungsten oxide, platinum*

フェノール類の加水素分解反応は、リグニンなどのバイオマスを基礎化学品あるいは燃料として有用な芳香族炭化水素へと変換するうえで重要な反応である $^{[1]}$ 。酸化物担持金属触媒を用いた従来法では、 200° C以上の高温が必要であり $^{[1]}$ 、より温和な条件下で活性と選択性を両立できる触媒系の開発が重要な課題となる。近年、 $Pt/Al(PO_3)_3$ 触媒を用いることにより、デカン溶媒中、温和な条件下(100° C $^{\circ}$ 150 $^{\circ}$ C)でフェノール類の加水素分解反応が高選択的に進行することが報告された $^{[2]}$ 。しかし、水などの極性溶媒への溶解性が高いバイオマスを有価物に変換するには、水中で活性を示す触媒がより望ましい。

本研究では、 Pt/WO_3 - ZrO_2 が、水/デカン混合溶媒中で、フェノール類からアレーンへの加水素分解反応を温和な条件下で選択的に触媒することを見出した。例えば、4-ethylguaiaol の加水素分解反応を $Ar/H_2 = 9:1$ (1 atm)、 90°C で 24 時間行うと、4-ethylbenzene と 4-ethylanisole がそれぞれ収率 68%、13%で得られた。

[1] B. U. W. Maes, et al., Chem. Soc. Rev., 2024,53, 5489-5551.

[2] K. Nozaki, et al., Nat. Catal., 2021, 4, 312-321.