

Academic Program [Oral A] | 08. Catalysts and Catalysis : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:20 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:20 AM UTC 🏛️
[C]C404(C404, Bldg. 2, Area 2 [4F])

[[C]C404-1am] 08. Catalysts and Catalysis

Chair: Xiongjie Jin, Nobuyuki Ichikuni

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[[C]C404-1am-01]

Dehydrogenative aromatization of cyclohexane rings via benzylic C–H activation using supported Pd catalysts

○Qing Yu¹, Takafumi Yatabe¹, Takehiro Matsuyama¹, Yamaguchi Kazuya¹ (1. The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[C]C404-1am-02]

Selective hydrogenation of nitriles to primary amines by a CeO₂-supported Ni nanoparticle catalyst

○Yoshihiro Sasaki¹, Takafumi Yatabe¹, Takehiro Matsuyama¹, Yamaguchi Kazuya¹ (1. The Univ. of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[C]C404-1am-03]

Development of Asymmetric Organocatalyst Based on Cis Conformational Aromatic Urea with Dynamic Axial Chirality

○Fumi Takeda¹, Mamika Ogura¹, Mayumi Kudo², Yayoi Orihara³, Minami Odagi⁴, Kazuo Nagasawa³, Hiroyuki Kagechika⁵, Aya Tanatani¹ (1. Ochanomizu Univ., 2. Gunma National College of Technology, 3. Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 4. Tokyo Univ. of Agriculture, 5. Institute of Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[C]C404-1am-04]

Chemoselective reduction reactions of nitro group with silicon powder and fluoride catalyst

○Momo Araki¹, Takuya Shiroshta², Shingo Hasegawa^{1,2}, Ken Motokura^{1,2} (1. Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, 2. Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University)

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[C]C404-1am-05]

Pt/WO₃-ZrO₂-catalyzed hydrogenolysis of phenols in water/alkane biphasic system

○Akito Ai¹, Xiongjie Jin¹, Kyoko Nozaki¹ (1. The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[[C]C404-1am-06]

Pt/Al(PO₃)₃-catalyzed transfer hydrogenolysis of phenols using cyclic hydrocarbon as hydrogen source

○Kento Oshida¹, Xiongjie Jin¹, Kyoko Nozaki¹ (1. The University of Tokyo)

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[[C]C404-1am-07]

Catalytic cracking of LDPE using novel hierarchical catalyst prepared by zeolite-dissolving gel skeletal reinforcement method

Shunma Mitsuoka¹, Shuuma Tanaka¹, Rino Nakajima¹, Tadanori Hashimoto¹, ○Atsushi Ishihara¹ (1. Mie University)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[C]C404-1am-08]

Effect of support on manganese oxide nanocluster catalysis of alcohol oxidative dehydrogenation reaction

○Takuya Hashimoto¹, Takayoshi Hara¹, Nobuyuki Ichikuni¹ (1. Chiba University)

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[C]C404-1am-09]

Synthesis of ruthenium nanoparticles using thiol-terminated phosphorylcholine as a protective agent and its application to catalytic reactions

○YUUKI TANIOKA¹, MANA YAMAMOTO¹, SAKIKO MIYAMOTO¹, MIZUHO HUIJISAWA¹, TATSUKI NAGATA¹, YUKI KIMURA¹, KAZUKI TABARU¹, HONAMI IGUCHI¹, TAKEYUKI SUZUKI², TAKASHI TOYAO³, ZEN MAENO⁴, KENICHI SHIMIZU³, TAKESHI WATANABE⁵, YASUHIKO IWASAKI¹, YASUSHI OBORA¹ (1. Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, 2. SANKEN, 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 4. Kogakuin University of Technology & Engineering, 5. Japan Synchrotron Radiation Research Institute)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[C]C404-1am-10]

Effect of Pyridine Ligand Addition on Titanium Oxide-Supported Molybdenum Oxide Catalysts

○Shoki Uchida¹, Yutaka Hitomi¹ (1. Doshisha Univ. Grad. Sci & Eng.)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[C]C404-1am-11]

Indium-catalyzed aromatic alkylation via the cleavage of ether C-O Bonds

○Soichiro Kitahara¹, Hiroki Miura¹, Tetsuya Shishido¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[C]C404-1am-12]

Reductive cross-coupling between esters and ketones by supported Au catalysts

○Mizuki Shimizu¹, Hiroki Miura¹, Tetsuya Shishido¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

担持 Pd 触媒を用いたベンジル位 C–H 結合活性化を経るシクロヘキサン環の脱水素芳香環形成

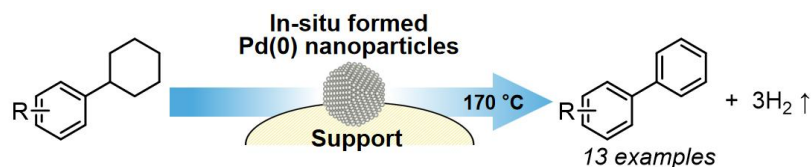
(東大院工¹⁾ ○ 虞 晴¹・谷田部 孝文¹・松山 剛大¹・山口 和也¹

Dehydrogenative aromatization of cyclohexane rings via benzylic C–H activation using supported Pd catalysts (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Qing Yu,¹ Takafumi Yatabe,¹ Takehiro Matsuyama,¹ Kazuya Yamaguchi¹

Dehydrogenative aromatization of substituted cyclohexane rings provides a powerful approach for obtaining aromatic compounds. As the initial step of dehydrogenative aromatization, C–H bonds are generally cleaved according to hydrogen atom transfer (HAT) at C–H bonds with low bond dissociation energies (BDEs)¹ or deprotonation at acidic C–H bonds.² On the other hand, here, we have developed an acceptorless dehydrogenative aromatization of aryl cyclohexane moieties via benzylic C(sp³)–H activation thermally catalyzed by supported Pd(0) nanoparticles formed during the reaction. Compared with previous reports on thermally catalyzed acceptorless dehydrogenative aromatization of aryl cyclohexanes,^{3–5} the present catalytic system demonstrates a broad substrate scope under mild reaction conditions. According to several control experiments, fast disproportionation of intermediates on Pd nanoparticles was also the key to achieving this acceptorless dehydrogenative aromatization.

Keywords : *Dehydrogenative Aromatization; Heterogeneous Catalyst; Pd Nanoparticle, C–H Bond Activation, Acceptorless Dehydrogenation*

シクロヘキサン環を芳香環に変換する脱水素芳香環形成は、芳香族化合物を得るための有用な手法の一つである。脱水素芳香環形成の最初のステップである C–H 結合切断の形式としては、結合解離エネルギーの低い C–H 結合の水素原子移動¹や酸性度の高い C–H 結合の脱プロトン²を伴うものが一般的である。一方、本研究では、反応系中で還元され生じる担持 Pd(0)ナノ粒子触媒により、ベンジル位 C(sp³)–H 結合活性化を経るアリールシクロヘキサン環のアクセプターレス脱水素芳香環形成に成功した。既報^{3–5}の熱触媒による反応系と比較すると、本反応は温和な反応条件で進行し幅広い基質適用性を示した。種々の対照実験の結果から、Pd(0)ナノ粒子触媒表面における中間体の速い不均化も本反応達成の鍵であったと考えられる。



1) P. K. Verma, *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 472, 214805. 2) S. A. Girard, H. Huang, F. Zhou, G.-J. Deng, C.-J. Li, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 279. 3) T. Ichikawa, T. Matsuo, T. Tachikawa, T. Yamada, T. Yoshimura, M. Yoshimura, Y. Takagi, Y. Sawama, J. Sugiyama, Y. Monguchi, H. Sajiki, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 3052. 4) X. Zhang, L. Xu, X. Wang, N. Ma, F. Sun, *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1525. 5) W. Ninomiya, Y. Tanabe, K.-I. Sotowa, T. Yasukawa, S. Sugiyama, *Res. Chem. Intermed.* **2008**, 34, 663.

CeO₂ 担持 Ni ナノ粒子触媒によるニトリルの第一級アミンへの選択的水素化

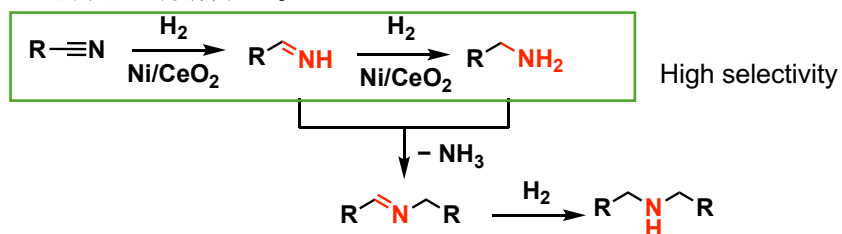
(東大院工¹) ○佐々木 義弘¹・谷田部 孝文¹・松山 剛大¹・山口 和也¹

Selective hydrogenation of nitriles to primary amines by a CeO₂-supported Ni nanoparticle catalyst (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yoshihiro Sasaki, Takafumi Yatabe, Takehiro Matsuyama, Kazuya Yamaguchi

Hydrogenation of nitriles is important for the synthesis of primary amines in high atom efficiency, which are widely utilized as intermediates in the industry like pharmaceutical fields¹⁾. However, it is difficult to control the product selectivity among primary amines, secondary imines formed by condensation of primary amines and imine intermediates, and secondary amines formed by hydrogenation of secondary imines. Therefore, in general, the addition of bases such as NH₃ and/or high pressure of H₂ are necessary in the reaction by non-noble metal catalysts with comparatively low hydrogenation activity²⁻⁴⁾. Thus, a novel catalytic system applicable to selective hydrogenation of a variety of nitriles without NH₃ under mild conditions is desired. In this study, we have successfully developed selective hydrogenation of various nitriles to primary amines without NH₃ addition under ambient H₂ pressure by using a CeO₂-supported nickel nanoparticle catalyst (Ni/CeO₂). In this presentation, we will also discuss the substrate scope, catalyst effect, and so on in detail.

Keywords: Ni nanoparticles; Nitriles; Hydrogenation; Supported Nanoparticle Catalyst; Primary Amines

ニトリルの水素化反応は、医薬品合成などの重要な中間体である第一級アミンを高い原子効率で合成する反応として注目されている¹⁾。しかし、反応中間体であるイミンと生成物の第一級アミンの縮合により生成する第二級イミンおよびその水素化を経て生成する第二級アミンが副生するため、選択性の制御が課題となる。そのため、一般的に貴金属触媒と比べて水素化が遅い非貴金属触媒を用いた反応系では、NH₃などの塩基の添加や高圧のH₂が必要である²⁻⁴⁾。そのため、NH₃を添加しないより温和な条件でのニトリルの選択的な水素化反応が望まれる。本研究では、CeO₂ 担持 Ni ナノ粒子触媒 (Ni/CeO₂) を用いることで、常圧 H₂ 雰囲気において、NH₃ を用いないニトリルの第一級アミンへの選択的な水素化反応の開発に成功した。本発表においては、基質適用性や触媒効果等についても詳細に議論する。



1) J. A. Garduño, J. J. García, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8012.

2) Q. Lu, J. Liu, L. Ma, *J. Catal.* **2021**, *404*, 475.

3) S. Yamaguchi, D. Kiyohira, K. Tada, T. Kawakami, A. Miura, T. Mitsudome, T. Mizugaki, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303573.

4) H. Jiang, D. Deng, Y. Kita, M. Hattori, K. Kamata, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 20919.

動的な軸不斉を有する cis 型芳香族ウレアを骨格とした不斉有機触媒の創製

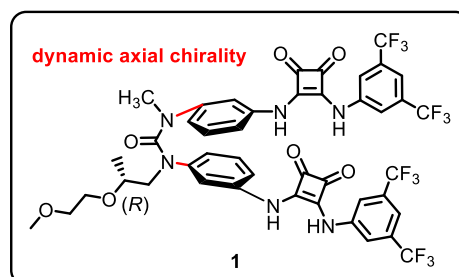
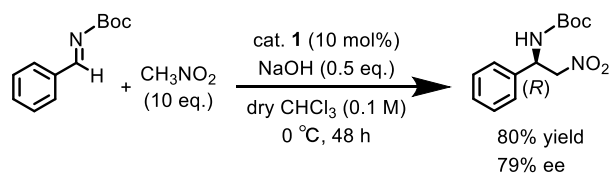
(お茶大¹・群馬高専²・東農工大³・東農大⁴・東京科学大⁵) ○武田 史¹・小倉 麻珠華¹・工藤 まゆみ²・折原 弥生³・小田木 陽⁴・長澤 和夫³・影近 弘之⁵・棚谷 綾¹
 Development of Asymmetric Organocatalyst Based on Cis Conformational Aromatic Urea with Dynamic Axial Chirality (¹*Ochanomizu Univ.*, ²*Gunma National College of Technology*, ³*Tokyo Univ. of Agriculture and Technology*, ⁴*Tokyo Univ. of Agriculture*, ⁵*Institute of Science Tokyo*)
 ○Fumi Takeda,¹ Mamika Ogura,¹ Mayumi Kudo,² Yayoi Orihara,³ Minami Odagi,⁴ Kazuo Nagasawa,³ Hiroyuki Kagechika,⁵ Aya Tanatani¹

Asymmetric organocatalysts generally have rigid chiral backbones which would fix the substrate-recognition sites at the appropriate position and orientation. On the other hand, there are only a few asymmetric organocatalysts with flexible chiral backbones, which would cause to change enantioselectivity in response to external stimuli, such as temperature and solvent property. In this work, we designed and synthesized cis conformational aromatic urea derivatives which have dynamic axial chirality as asymmetric organocatalyst candidates, and analyzed their conformations and the ability as asymmetric organocatalysts.

Cis conformational aromatic urea derivatives with chiral side chain, and thioureas or squaramides as the substrate-recognition sites acted as asymmetric organocatalysts in aza-Henry reaction using *N*-Boc-imines and nitromethane. The catalytic function of these compounds depended on the length of chiral side chain and the number of the recognition sites. **Keywords** : *Asymmetric Organocatalyst; Axial Chirality; Cis Conformational Aromatic Urea*

不斉有機触媒は、一般的に基質認識部位が剛直な不斉骨格に結合していることで、不斉反応を進行させる。一方で、柔軟性のある不斉骨格を導入することで、温度や溶媒などの外部環境に応答して立体選択性が変化する特徴的な触媒となる例が、少数ではあるが報告されている¹⁾。本研究では、動的な軸不斉を有する cis 型芳香族ウレア誘導体が不斉有機触媒として機能するかを明らかにすることを目的として、不斉有機触媒 **1** 等を設計、合成し、立体構造や触媒機能を探究した。

キラル側鎖を有する cis 型芳香族ウレアに、基質認識部位としてチオウレア基またはスクアルアミド基を導入した化合物群 (**1** 等) は、*N*-Boc イミンとニトロメタンとの aza-Henry 反応において不斉有機触媒として機能した。cis 型芳香族ウレア誘導体の触媒機能は、キラル側鎖の長さや、基質認識部位の個数により変化した。



1) Y. Sohtome, S. Tanaka, K. Takada, T. Yamaguchi, K. Nagasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9254.

フッ化物触媒とシリコン粉末を用いるニトロ基選択的還元反応

(横国大理工) ○新木 桃、白下 拓哉、長谷川 慎吾、本倉 健

Chemoselective reduction reactions of nitro group with silicon powder and fluoride catalyst
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University)

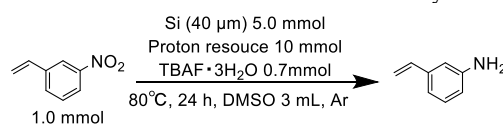
○Momo Araki, Takuya Shiroshita, Shingo Hasegawa, Ken Motokura

We have previously reported the synthesis of formic acid and formamide from CO₂ using silicon powder as a reducing agent in the presence of fluoride catalyst. In this study, we found that the reduction reaction with silicon powder and fluoride catalyst was also applicable to selective reduction of nitro groups. As a result of screening of reaction conditions for the reduction of 3-nitrostyrene by silicon powder, 3-aminostyrene was obtained with a yield of 76% by using tetrabutylammonium fluoride (TBAF) and acetic acid as catalyst and proton source, respectively (**Table 1**). It was found that the reaction rate was largely influenced by the type of proton source; reactions with water, ethanol, or methanol instead of acetic acid resulted in the significantly decreased conversion and product yield. Furthermore, the reaction proceeded without TBAF catalyst at 100 °C in DMSO to give 3-aminostyrene in 85% yield.

Keywords : hydrogenation; silicon; reduction reaction

我々はこれまでに、フッ化物触媒存在下 CO₂ をシリコン粉末によって還元することでギ酸¹⁾およびアミド²⁾が得られることを報告している。本研究では、フッ化物触媒とシリコン還元剤を用いる反応系を拡張し、ニトロ基の選択的還元に取り組んだ。シリコン粉末を用いる 3-ニトロスチレンの還元反応について反応条件を検討した結果、フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) を触媒、酢酸をプロトン源とし、ジメチルスルホキシド溶媒中・Ar 雰囲気・80 °C・24 h の条件において 3-アミノスチレンが収率 76%で得られることが分かった (**Table 1**)。水・エタノール・メタノールをプロトン源として用いた場合、転化率・収率は大きく減少し、プロトン源の種類が反応速度に大きな影響を与えることが見出された。さらに、反応温度を 100 °C とすることで、TBAF 触媒を用いなくとも反応が進行し、3-アミノスチレンが収率 85%で得られた。

Table 1 Selective reduction of 3-nitrostyrene



Proton resource	Conversion (%)	Yield (%)
H ₂ O	8	6
EtOH	18	8
MeOH	17	11
AcOH	100	76

1) K. Motokura, K. Nakao, Y. Manaka, *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, 11, e202200230.

2) R. Wang, K. Nakao, Y. Manaka, K. Motokura, *Commun. Chem.*, **2022**, 5, 150.

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

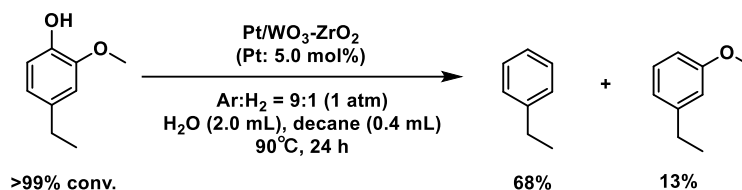
Hydrogenolysis of phenols is an important reaction for the conversion of biomass such as lignin into aromatic hydrocarbons, which is of great importance as fundamental chemicals and as fuels^[1]. However, in many of existing catalyst systems in which supported metal catalyst is used, high temperature (> 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:H₂ = 9:1) by using Pt/WO₃-ZrO₂ as the catalyst and water/decane as the biphasic solvent system. For example, the hydrogenolysis of 4-ethylguaiacol under Ar:H₂ = 9:1 (1 atm) at 90°C for 24 h gave 4-ethylbenzene and 4-ethylanisole 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(PO₃)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 ~ 150°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/WO₃-ZrO₂ 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-ethylguaiacol の加水素分解反応を Ar:H₂ = 9:1 (1 atm)、90°C で 24 時間行くと、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.

Pt/Al(PO₃)₃ 触媒による環状炭化水素を水素源としたフェノール類の移動加水素分解反応

(東大院工¹) ○押田 憲人¹・金 雄傑¹・野崎 京子¹

Pt/Al(PO₃)₃-catalyzed transfer hydrogenolysis of phenols using cyclic hydrocarbon as hydrogen source (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Kento Oshida,¹ Xiongjie Jin,¹ Kyoko Nozaki¹

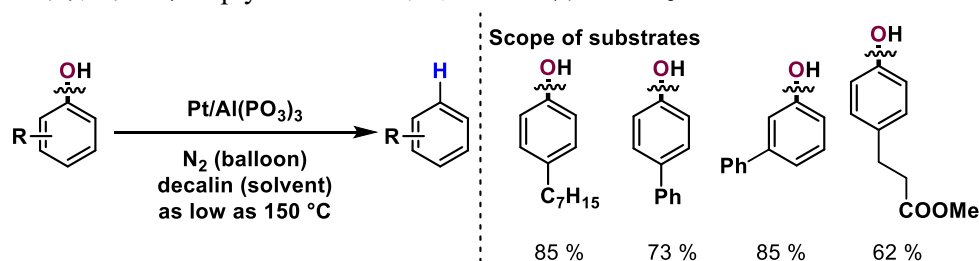
Hydrodeoxygenation of phenols is an important reaction for conversion of lignin-derived oxygenates to aromatic hydrocarbons. In particular, transfer hydrogenolysis directly using cyclic hydrocarbons as the hydrogen source is of importance because they are widely utilized as hydrogen carrier, which enables avoiding the energy-consuming hydrogen liberation procedures from hydrocarbons.^[1] However, the transfer hydrogenolysis of phenols using hydrocarbons as hydrogen source requires high temperature (>275 °C) in existing catalyst systems,^{[2][3]} and improving catalyst activity and selectivity is highly desirable.

In this study, we developed the transfer hydrogenolysis of phenols to arenes using cyclic hydrocarbons such as decalin as hydrogen source and Pt nanoparticles supported on aluminum metaphosphate (Pt/Al(PO₃)₃) as the catalyst. For example, when the transfer hydrogenolysis of 4-heptylphenol was carried out in decalin solvent under 1 atm of N₂ atmosphere at 150 °C for 30 hours, heptylbenzene was obtained in 85% yield.

Keywords : *Transfer hydrogenolysis; Phenols; Heterogenous catalyst; Aluminum metaphosphate; Platinum*

フェノールの水素化脱酸素反応は、リグニン由来の含酸素化合物を芳香族炭化水素に変換するうえで重要な反応である。特に、水素キャリアとして広く利用されている環状炭化水素を水素源として利用する移動加水素分解は、炭化水素から分子状水素を取り出す手間を省くことができ、反応プロセスのエネルギー消費を削減できる^[1]。しかし、既存の触媒系は 275 °C 以上の高温条件を必要とし^{[2][3]}、触媒の活性・選択性の向上が切望されている。

本研究では、デカリンなどの環状炭化水素を水素源とし、メタリン酸アルミニウム担持 Pt ナノ粒子 (Pt/Al(PO₃)₃) を触媒として用いることで、フェノール類からアレーンへの移動加水素分解反応が効率よく進行することを見出した。例えば、4-heptylphenol の移動加水素分解反応をデカリン溶媒中、1 気圧の窒素雰囲気下、150 °C で 30 時間行くと、heptylbenzene が収率 85% で得られた。



[1] D. J. Jones *et al.* *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4660–4680. [2] R. J. Gorte *et al.* *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 913–921. [3] W. M. A. W. Daud *et al.* *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *65*, 91–100.

ゼオライト溶解ゲル骨格補強法を用いて調製した新しい階層構造触媒による LDPE の接触分解反応

(三重大院工¹・三重県工研²) 光岡駿真¹・田中柊真¹・中嶋梨乃¹・松浦真也²・橋本忠範¹・○石原 篤¹

Catalytic cracking of LDPE using novel hierarchical catalyst prepared by zeolite-dissolving gel skeletal reinforcement method (*Graduate School of Engineering, Mie University*¹, *Mie Prefecture Industrial Research Institute Ceramic Science Branch*²) Shunma Mitsuka¹, Shuma Tanaka¹, Rino Nakajima¹, Shinya Matsuura², Tadanori Hashimoto¹, ○Atsushi Ishihara¹

A zeolite-dissolving gel skeletal reinforcement method was investigated to prepare a hierarchically structured catalyst in which mesopore silica was formed around the zeolite by mixing and heating the mixture composed of zeolite and a gel skeletal reinforcing reagent of hexamethyldisiloxane-acetic anhydride. From the results of XRD measurements, it was confirmed that when the treating temperature was the same and the processing time was extended, mesopores developed. From the results of nitrogen adsorption and desorption measurements, it was found that when the processing temperature was high and the treatment time was long, the micropores decreased and the mesopores developed. As a result of investigating catalytic cracking of low-density polyethylene using the Curie Point Pyrolyzer method,¹⁾ it was confirmed that when a catalyst prepared at the same treatment temperature had a long treatment time, the catalyst had mesopores and showed the improved activity. Among the catalysts examined, the highest conversion of 57% was shown for the catalysts of 200 (72h). **Keywords :** Zeolite-dissolving gel skeletal reinforcement; Hierarchical catalyst; Catalytic cracking; Low-density polyethylene; Curie point pyrolyzer

ゼオライトとヘキサメチルジシロキサンー無水酢酸から成るゲル骨格補強剤を混合・加熱することにより、ゼオライトの周囲にメソ孔シリカを形成させた階層構造触媒を調製するゼオライト溶解ゲル骨格補強法を検討した。XRD 測定の結果から、処理温度が同じ場合、処理時間を延長するとメソ孔が発達したことが分かった。窒素吸脱着測定の結果から、処理温度が高く、処理時間が長い場合に、ミクロ孔が減少し、メソ孔が発達することが分かった。低密度ポリエチレンの接触分解をキュリー・ポイント・パイロライザー法で検討した結果、同じ処理温度で調製した触媒では処理時間が長く、メソ孔が発達した触媒を用いた場合に転化率の向上が確認できた。検討した触媒の中で、200(72h)の触媒で最も高い 57% の転化率を示した。

1) Effect of Silica-Alumina Ratio on Catalytic Cracking of Polyethylene over Mesoporous Silica-Zeolite Hierarchical Catalysts Produced by Gel Skeletal Reinforcement, T. Yoshimura, A. Ishihara, et al., *Energy Fuels* **2025** in press, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04786>.

2) Estimation of catalytic cracking of vacuum gas oil by ZSM-5- and β -zeolite-containing two-layered and novel three-layered hierarchical catalysts using Curie point pyrolyzer, T. Yoshimura, A. Ishihara, et al., *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2024**, 182, 106621, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106621>.

酸化マンガンナノクラスター触媒を用いたアルコール酸化的脱水素反応における担体の効果

(千葉大院工¹⁾) ○橋本 拓哉¹・原 孝佳¹・一國 伸之¹

Effect of support on manganese oxide nanocluster catalysis of alcohol oxidative dehydrogenation reaction (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Hashimoto Takuya,¹ Takayoshi Hara,¹ Nobuyuki Ichikuni¹

Catalyst supports play an important role in solid catalysis because it not only highly disperses the active species, but also can have an interaction with the active species to promote the catalysis. Manganese oxide nanocluster catalysts are known to be active in the oxidative dehydrogenation of 1-phenylethanol¹⁾, and the catalyst can be further functionalized by the successful use of a support. In this study, MnO_x nanocluster catalysts were prepared using various supports. The catalytic activity varied depending on the type of support, and was found to be particularly high when Mg(OH)₂ support was applied. The Mn K-edge XANES analysis revealed that tetravalent Mn species formed on Mg(OH)₂ and Al₂O₃ support, and hence the high activity was obtained. The catalytic activity decreased by the addition of CO₂, so it might be said that the basic site of the support promoted the reaction.

Keywords : Manganese oxide nanocluster catalysts; Catalyst support; Alcohol oxidative dehydrogenation; XAFS

固体触媒における担体は活性種を高分散に固定できるだけでなく、その化学的な性質により活性種との相互作用を生み出し反応促進のキーフaktorとなりえる。酸化マンガンナノクラスター触媒は 1-フェニルエタノールの酸化的脱水素反応に活性が示すことが知られている¹⁾ため、担体を吟味することで、さらなる高機能化が期待できる。

本研究では、種々の担体を用いて MnO_x ナノクラスター触媒を調製したところ、担体の種類により触媒活性は異なり、特に Mg(OH)₂ 担体を用いた場合に高い活性を示すことを見出した (Table 1)。Figure 1 に示す Mn K-edge XANES から Mn 種の酸化状態を解析したところ、Mg(OH)₂ や Al₂O₃ 担体を用いた場合には 4 価の Mn 種が形成されていることがわかり、このため高い活性を示したと考えられる。また、MnO_x/Mg(OH)₂ では CO₂ 被毒後にアセトフェノン収率が 19 %まで低下したことから、担体の塩基点が反応をアシストし、反応速度が向上したものと考えられる。

1) K. Nakamura, N. Ichikuni, T. Hara, T. Kojima, S. Shimazu, *Catal. Today*, 352, 250-254 (2020).

Table 1 Oxidation of 1-phenylethanol^a

Catalyst	Yield (%) ^b
MnO _x /Mg(OH) ₂	65
MnO _x /Al ₂ O ₃	43
MnO _x /SiO ₂	10

^aReaction condition : 1-phenylethanol (1 mmol), catalyst (0.1 g), p-xylene, O₂ atmosphere, temperature (373 K), 6 h. ^bAcetophenone yield.

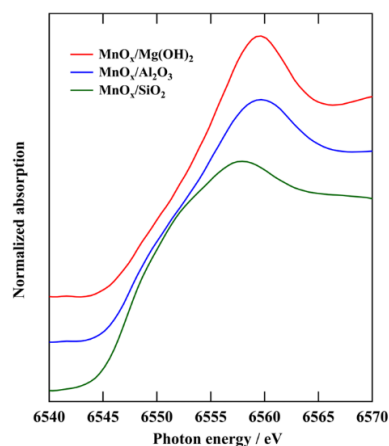


Figure 1 Mn K-edge XANES spectra of catalysts.

チオール末端ホスホリルコリンを保護剤とするルテニウムナノ粒子の合成および触媒反応への応用

(関西大化学生命工¹・阪大産研²・北大触媒研³・工学院大⁴・JASRI⁵) ○谷岡 悠貴¹・山本 真菜¹・宮本 紗己子¹・藤澤 瑞穂¹・永田 達己¹・木村 祐貴¹・田原 一輝¹・井口 穂南¹・鈴木 健之²・鳥屋尾 隆³・前野 禅⁴・清水 研一³・渡辺 剛⁵・岩崎 泰彦¹・大洞 康嗣¹

Synthesis of ruthenium nanoparticles using thiol-terminated phosphorylcholine as a protective agent and its application to catalytic reactions (¹*Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University,* ²*SANKEN,* ³*Institute for Catalysis, Hokkaido University,* ⁴*Kogakuin University of Technology & Engineering,* ⁵*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Yuuki Tanioka¹, Mana Yamamoto¹, Sakiko Miyamoto¹, Mizuho Fujisawa¹, Tatsuki Nagata¹, Yuki Kimura¹, Kazuki Tabaru¹, Honami Iguchi¹, Takeyuki Suzuki², Takashi Toyao³, Zen Maeno⁴, Ken-ichi Shimizu³, Takeshi Watanabe⁵, Yasuhiko Iwasaki¹, and Yasushi Obora¹

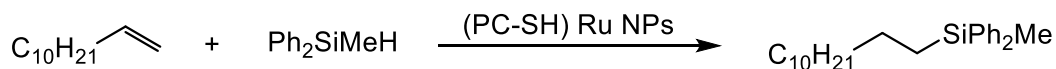
2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) is a hygroscopic monomer with high biocompatibility and high hydrophilicity. Additionally, PC-SH, a thiolated derivative of MPC, is used as a stabilizer for metal nanoparticles¹. So far, silver nanoparticles have been synthesized using PC-SH as a protective agent, and there have been reports of their use in the field of biomedicine². Furthermore, metal nanoparticles with PC-SH sites are expected to be used as catalysts for organic synthesis reactions that leverage their characteristics.

Therefore, we synthesized PC-SH-protected nanoparticles using ruthenium as a precursor and applied them to the hydrosilylation reaction as a catalytic reaction. We also evaluated the compounds using instrumental analysis such as XAS and TEM measurements. In this presentation, we will report on the application to the hydrosilylation reaction and its instrumental analysis.

Keywords : MPC, PC-SH-protected nanoparticles, Hydrosilylation, X-ray Absorption Fine Structure (XAFS), Transmission Electron Microscope (TEM)

2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)は吸湿性モノマーであり、高い生体適合性を有する。MPCの末端をチオール化したPC-SHは金属ナノ粒子の保護剤として用いられている¹⁾。これまでに、PC-SHを保護剤とした銀ナノ粒子などを合成し、これらの生体分野での利用例を報告している²⁾。また、PC-SH部位を有する金属ナノ粒子は、その特徴を活かし、有機合成反応触媒としての応用が期待される。

本研究では、塩化ルテニウムを前駆体を用いたPC-SH保護ルテニウムナノ粒子の合成を行い、ヒドロシリル化反応の触媒として利用した。また、XAS, TEM測定などの機器分析を用いた化合物評価をおこなった。本講演では、ヒドロシリル化反応の触媒活性評価と機器分析結果による解析の結果について報告する。



1)R. Matsuno, K. Takami, K. Ishihara, *Langmuir*, **2010**, 26, 13028.

2)A. Sangsuwana, H. Kawasaki, Y. Iwasaki, *Colloids Surf., B*, **2016**, 140, 128.

モリブデン担持酸化チタン触媒へのピリジン配位子の添加効果

(同志社大院理工¹) ○内田 昇希¹・人見 穰¹

Effect of Pyridine Ligand Addition on Titanium Oxide-Supported Molybdenum Oxide Catalysts (¹Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University) ○Shoki Uchida,¹ Yutaka Hitomi¹

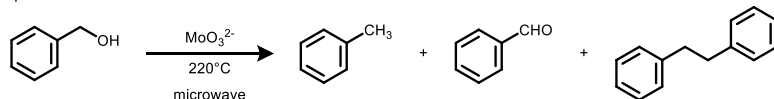
Fristrup and colleagues have reported that benzyl alcohol can be converted into toluene (28%), benzaldehyde (39%), and dibenzyl (6%) using $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ as a catalyst under conditions of 220°C, 15 bar, and microwave irradiation [1]. This reaction is believed to proceed through a conjugated process involving the deoxygenation and dehydrogenation of benzyl alcohol, facilitated by the molybdenum catalyst. In our study, we found that using molybdenum-supported titanium oxide as a catalyst enables the disproportionation of benzyl alcohol to occur efficiently at 190°C and atmospheric pressure, producing toluene, dibenzyl, and benzaldehyde. Additionally, dibenzyl ether was identified as a byproduct in this reaction. This presentation will also explore the effect of adding pyridine ligands on the reaction when using molybdenum-supported titanium oxide as the catalyst.

Keywords : Molybdenum, Titanium Dioxide, Pyridine

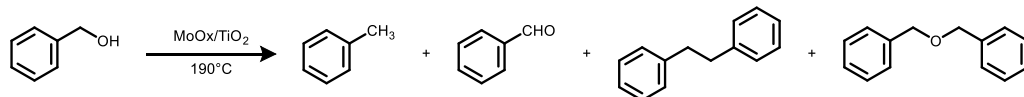
Fristrup らは、 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ を触媒として、220°C、15 bar、マイクロ波を用いる条件において、ベンジルアルコールが、トルエン (28%)、ベンズアルデヒド (39%)、ジベンジル (6%) へと変換できることを報告している[1]。本反応は、モリブデン触媒の作用により、ベンジルアルコールの脱酸素反応と脱水素反応が共役して進行した結果と考えられる。

本研究では、モリブデン担持酸化チタンを触媒として使用した場合、190°C、1 気圧の条件でベンジルアルコールの不均化反応が進行し、トルエン、ジベンジルおよびベンズアルデヒドが高効率に進行することを見出した。本反応では副生成物として脱水生成物であるジベンジルーエーテルも生成した。本発表では、モリブデン担持酸化チタンへのピリジン配位子の添加により、不均化反応の効率を低下せずに、脱水生成物であるジベンジルーエーテルの生成を抑制できることを見出したので報告する。

Fristrup's work



this work



- 1) D. B. Larsen, A. R. Petersen, J. R. Dethlefsen, A. Teshome, P. Fristrup, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16621.

インジウム触媒によるエーテル C–O 結合開裂を伴う芳香族アルキル化

(東京都立大) ○北原宗一郎・三浦大樹・宍戸哲也

Indium-catalyzed aromatic alkylation via the cleavage of ether C–O Bonds

○Soichiro Kitahara, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido

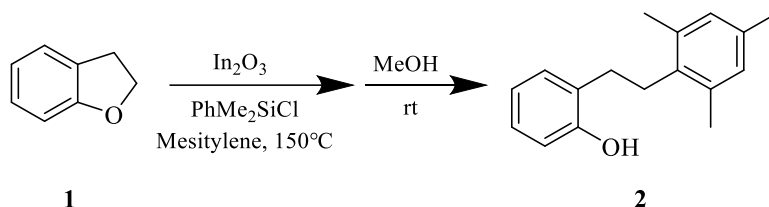
To achieve carbon neutrality, the development of an advanced carbon circular system is required. Biomass-derived compounds, which are expected to be a sustainable carbon resource, contain numerous C–O bonds in their frameworks. Therefore, the efficient transformation of C–O bonds in ethers is of great significance to synthesize value-added chemicals. In this study, we found that indium catalysts promoted the aromatic alkylation via the cleavage of the C–O bond of ethers.

The reaction of 2,3-dihydrobenzofuran (**1**) and an equimolar amount of dimethylphenylchlorosilane in the presence of a catalytic amount of In_2O_3 at 150°C in mesitylene promoted aromatic alkylation (Scheme 1). The addition of methanol to the reaction mixture, followed by stirring at room temperature, gave **2** in a good yield. Moreover, the presence of chlorosilane was essential for the reaction to proceed.

Keywords : indium, C–O bond cleavage, aromatic alkylation

カーボンニュートラルの実現に向け、高度な炭素循環系の構築が求められている。その中心的炭素資源として期待されるバイオマス由来化合物には多くの C–O 結合が含まれるため、その効率的な変換による有用化成品合成は、持続的社会的実現のために極めて重要である。本研究ではインジウム触媒によりエーテル化合物に含まれる C–O 結合が開裂するとともに芳香族アルキル化が効率的に進行することを見出した。

触媒量の In_2O_3 の存在下で 2,3-ジヒドロベンゾフラン(**1**) と 1 等量のジメチルフェニルクロロシランの反応をメシチレン溶媒中、 150°C で検討したところ、 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}$ 結合の開裂と続くメシチレンのアルキル化が効率的に進行した(Scheme 1)。さらに反応後の溶液にメタノールを加えて室温で攪拌することでアルキル化体(**2**)が良好な収率で得られた。本反応にはクロロシランの存在が不可欠であり、その原因についても詳細に検討した。



Scheme 1. Indium-catalyzed aromatic alkylation via the cleavage of ether C–O Bonds

担持金触媒を用いるエステルとケトンの還元的クロスカップリング

(東京都立大学¹) ○清水美月¹・三浦 大樹¹・宍戸 哲也¹

Reductive cross-coupling between esters and ketones by supported Au catalysts (¹Tokyo Metropolitan University) ○Mizuki Shimizu,¹ Hiroki Miura,¹ Tetsuya Shishido¹

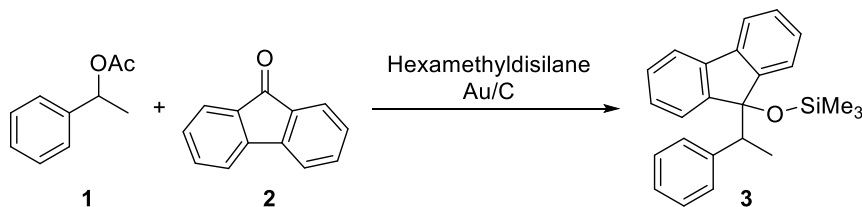
Since a variety of organic compounds, including biomass and plastic wastes, have C–O bonds, the transformation of stable C–O bonds in alcohols and their derivatives, such as esters and ethers, is crucial for realizing carbon neutrality. In this study, we demonstrated that supported gold catalysts enabled the efficient reductive cross-coupling between alkyl acetates and ketones.

The cross-coupling reaction between 1-phenylethyl acetate (**1**) and 9-fluorenone (**2**) took place in the presence of hexamethyldisilane as an electron source and supported Au catalysts to give the product (**3**) in a good yield. Furthermore, several C–O electrophiles other than alkyl acetates could also be used in the supported Au catalytic system. In addition, aldehydes in place of ketones were also applicable to the Au-catalyzed reductive cross-coupling.

Keywords : Reductive Cross-Coupling, Supported Au Catalysts

カーボンニュートラルの実現に向けて、バイオマスや廃プラスチックの活用が望まれている。それらは骨格内に多くの C–O 結合を含むことから、アルコールや、その誘導体であるエステル、エーテルが有する安定な C–O 結合の効率的な変換は極めて重要である。本研究では、優れた 1 電子移動能を示す担持金触媒を用いることで、ジシランを電子源とする酢酸エステルとケトンの還元的クロスカップリングが効率的に進行することを明らかにした。

担持金触媒存在下で 1-phenylethyl acetate (**1**) と 9-fluorenone (**2**) の反応を、hexamethyldisilane を電子源に用いて検討したところ、効率的に還元的な C–C 結合形成反応が進行し、目的のクロスカップリング体 (**3**) が良好な収率で得られた (Scheme 1)。本反応系は、酢酸エステル以外の C–O 求電子剤も適用可能であり、優れた基質適用性を示すことがわかった。加えて、アルデヒドもケトンに代わるカルボニル化合物として、本反応系に適用可能であることも明らかとなった。



Scheme 1. Reductive cross-coupling between alkyl acetate and ketone by supported Au catalyst