

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：16201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630366

研究課題名(和文)欠陥導入型金属酸化物の特異な担体機能を活かした物質変換触媒の創製

研究課題名(英文)Development of catalysts for organic transformations utilizing defect-rich metal oxide supports

研究代表者

和田 健司(Wada, Kenji)

香川大学・医学部・教授

研究者番号：10243049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属酸化物担体の機能を活かした新規有機合成用固体触媒の開発を試み、o-フェニレンジアミンと第一級アルコールからの脱水素型ベンゾイミダゾール類の合成反応に有効な金属酸化物担持イリジウム触媒を開発した。本触媒の活性は顕著に担体に依存し、酸化チタン担持触媒が特に有効であった。従来の金属錯体触媒では200℃程度の反応温度を要するのに対し、本触媒を用いた場合には120℃あるいはそれ以下の低温度領域で円滑に反応が進行する。高分散した2 nm以下のゼロ価イリジウムナノ粒子の形成が、高活性の原因と推察される。さらにソルボサーマル法によって六方晶希土類鉄複合酸化物を調製した。

研究成果の概要(英文)：In the present work, solid catalysts for organic transformations have been developed using metal oxide supports with characteristic properties. Titania-supported iridium catalysts showed excellent activities for the dehydrogenative synthesis of benzimidazoles from primary alcohols and phenylenediamine derivatives under mild reaction conditions. With our catalysts, benzimidazole derivatives were selectively produced at 120 °C or lower temperatures, while the reactions with conventional ruthenium complex catalysts require a higher temperature, 200 °C. Highly-dispersed iridium nanoparticles (< 2 nm) formed on the surface of metal oxide supports are considered to be responsible for the excellent activity. In addition, hexagonal modified REFeO₃ has been successfully prepared by a solvothermal method.

研究分野：工学

キーワード：グリーンケミストリー イリジウム 酸化セリウム 酸化チタン 格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

近年、グリーン・サステナブル・ケミストリーの観点から、錯体触媒と比べて飛躍的な環境負担低減が期待できるシンプルな固体担持触媒の有機合成反応への適用が試みられている。しかし、適用できる反応の範囲が限られており、特に選択性の自在制御は一般に極めて困難であった。一方、研究代表者らは、多様な反応に優れた活性を示す酸化セリウム(セリア)担持ルテニウム触媒等の開発に至った¹⁾。さらに最近、特異な触媒担体機能を有する欠陥導入型金属酸化物等を活かすことで、ジオールと第1級アミン間の反応に対して、従来の固体触媒とは異なる選択性を示す固体触媒を見出した²⁾。

2. 研究の目的

本研究では、これらの成果をもとに、種々の金属酸化物の特異な担体機能を活かすことで、これまでの触媒では達成できない特異な活性・選択性を有し、かつ高い環境対応性能を有する固体触媒開発の方法論を見出すことを目的として、主に第一級アルコールとフェニレンジアミン誘導体からのベンゾイミダゾール類合成反応に有効な触媒の開発を検討した。

3. 研究の方法

触媒反応の検討に用いる担持触媒は、特に記載のない限り、酸化チタンをはじめとする種々の酸化物担体に Ir(acac)₃ (2.0 wt% as Ir, acac = acetylacetonate)等の金属錯体の溶液を室温で含浸担持、空气中で焼成し、さらに水素雰囲気下、150~700 °Cで還元して調製した。触媒反応には還流冷却装置を装着したホットスターラーおよび 20 cm³ Pyrex 製 Schlenk 管を使用し、生成物は GC-MS、NMR、FAB-MASS 等によって同定し、GLC 内部標準法で定量した。触媒は窒素吸着、XRD、FTIR、NMR、XPS および XAFS 等によって解析した。

希土類鉄複合酸化物の調製は、1, 4-ブタンジオールを溶媒とするソルボサーマル法 (315 °C、2 h) によって行った。

4. 研究成果

格子欠陥を有する金属酸化物担体の開発を検討する過程で、脱水素環化芳香族化によるベンゾイミダゾール合成反応に対して、酸化チタン担持イリジウム触媒が特に優れた活性を有することを見出した。

ベンゾイミダゾール類は、アンジオテンシン受容体阻害薬をはじめとする医薬原料として有用である。フェニレンジアミン類と第一級アルコールからの脱水素環化反応は、その高効率な合成法の一つであり、これまでに例えば、Ru 錯体触媒を用いた合成の報告例があるが、オートクレーブの使用が必要であり、かつ 200 °C 程度の高い反応温度を必要とする等の問題がある³⁾。不均一系触媒を用いた報告例として、酸素雰囲気化で行う固体

触媒を用いた酸化型のイミダゾールの合成が検討されており⁴⁾、紫外光照射下での合成例も報告されているが⁵⁾、官能基耐性や製造コスト等を考慮すると、光照射を必要としない脱水素型のイミダゾール合成反応を温和な条件下で可能にする固体触媒の開発が望ましい。

o-フェニレンジアミン **1** (1.0 mmol) とベンジルアルコール **2** (2.0 mmol) との反応を、種々の酸化物担持 Ir 触媒存在下、メシチレン (1.0 mL) 溶媒中 120 °C で 18 時間行った (Table 1)。本反応に対する触媒担体の影響は顕著であり、特に Ir/TiO₂ 触媒が高活性を示し、2-フェニルベンゾイミダゾール **3** が収率 97% で得られた (表 1、entry 2)。

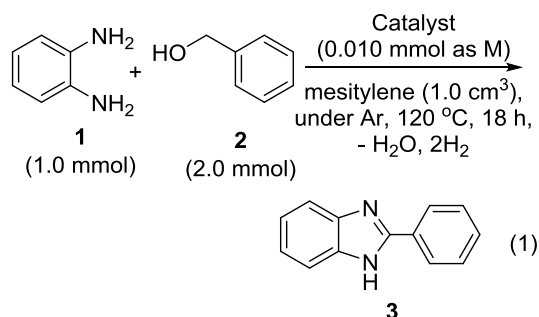
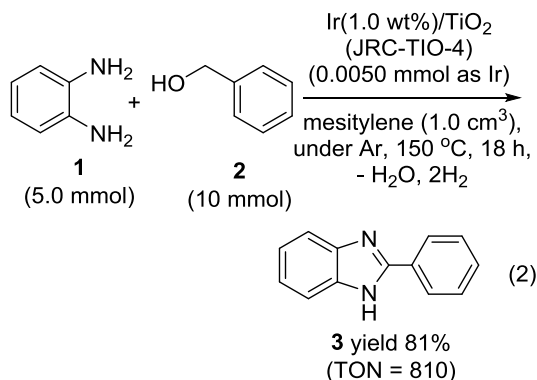


Table 1 Effects of supports on the activity of the Ir catalysts

Entry	Catalyst	Yield of 3 (%) ^b
1	None	Trace
2	Ir/TiO ₂ (JRC-TIO-4)	97
3	Ir/ZrO ₂	74
4	Ir/Al ₂ O ₃	69
5	Ir/CeO ₂	13
6	Ir/MgO	13
7	Ir/SiO ₂	1

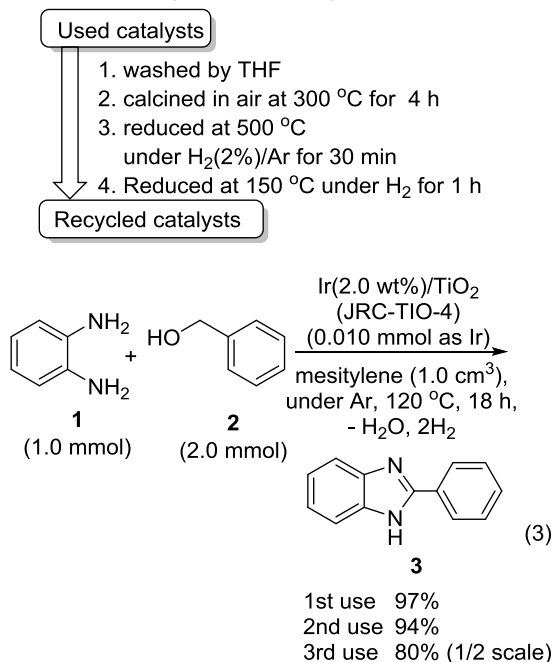
なお、触媒の還元前処理は活性に大きく影響を及ぼし、還元処理を施さなかった Ir/TiO₂ 触媒は、本反応にほとんど活性を示さなかった。ZrO₂ および Al₂O₃ に担持した Ir 触媒は中程度の活性を示したが (entries 3, 4)、CeO₂、SiO₂、MgO 担持触媒は低活性にとどまった (entries 5-7)。[Cp*IrCl₂]₂ (Cp* = pentamethylcyclopentadienyl)、Ir(acac)₃ 等の Ir 錯体を均一系触媒として用いた場合には、本条件下ではほとんど反応が進行しなかった。なお、本反応において生成する 2-フェニルベンゾイミダゾール **3** はメシチレン溶媒への溶解度が低く、反応後は固体として析出する。この固体をジエチルエーテルとヘキサンとの混合溶媒で洗浄し、さらにテトラヒドロフラン (THF) で抽出することで、純度の高い生成物 **3** が単離収率 89% で得られた。また基質/触媒比を 10 倍に上げて本反応を検討したところ、**3** が

収率 81% で得られ、触媒全 Ir 基準の触媒回転数 (TON) は 810 に達した(式 2)。



Ir/TiO₂ 触媒の再生利用を検討した。反応終了後に固体触媒を回収、THF で洗浄し、空气中 300 °C で 4 時間焼成後、再度 H₂/Ar(2%) 気流中 500 °C で還元して触媒反応に用いたところ、わずかに **3** の収率が低下するものの優れた活性を示し、再生利用可能であることが示された(Scheme 1、式 3)。また、反応後の溶液に含まれる Ir 量を ICP 発光分析で定量したところ、触媒中に含まれる Ir 量の 0.22% と極めて少量であり、反応中に Ir 種はほとんど溶出しないことが示された。さらに、加熱反応中の懸濁液から、反応開始 3 h に触媒を熱時濾過し、再度濾液を加熱したところ、*o*-フェニレンジアミン **1** のさらなる反応は完全に抑制された。これらの結果から、本反応は固体触媒から溶出した種によって触媒されるのではなく、固体触媒表面上で進行することが強く示唆された。

Scheme 1 Recycle of the catalysts



上記のように、本触媒の活性は水素還元温度の影響を顕著に受ける。そこで、150 °C および 500 °C で還元処理を施した Ir/TiO₂ 触媒について XAFS 測定を行い、Ir の価数の変化を解析した。すると、500 °C で還元処理を施

した Ir/TiO₂ 触媒の方がよりゼロ価 Ir が占める割合が大きいことが確認できた。この結果から、150 °C で還元処理を施した場合には担体上の Ir 種表面はゼロ価まで還元されるが、内部までは十分に還元されないのに対して、500 °C で還元処理を施すことにより Ir 内部まで還元されると考えられる。これらの結果より、本反応の触媒活性種はゼロ価 Ir であり、Ir の内部まで還元されることで反応速度が増加したと考えられる。

さらに、高活性を示した Ir/TiO₂ 触媒を対象に TEM 観察を行ったところ、TiO₂ 担体上の Ir 種の粒系は 2 nm 以下であり、非常に小さい粒子が高分散していることが明らかとなり、これが触媒担体上の Ir 種が高分散していることも本触媒が高い活性を示す 1 つの要因であると推察できる。

本反応はまず還元処理により形成されたゼロ価の Ir 種による第 1 級アルコールからアルデヒドの酸化によって開始し、生成したアルデヒドは *o*-フェニレンジアミンと直ちに脱水反応を起こし、イミンが生成すると考えられる。そしてこのイミンの分子内脱水素反応によりイミダゾールが生成すると考えられる。この際、フェニレンジアミンに対して二当量の水素が生成するが、反応後の気体に含まれる水素をガスクロマトグラフィにより分析したところ、*o*-フェニレンジアミンほぼ二当量に相当するの水素の生成が確認できたことから、本反応は脱水素型の反応で進行していることが示された。

本反応における基質適応範囲の探索を行った結果、4-メチル-*o*-フェニレンジアミンや 4-メトキシ-*o*-フェニレンジアミン等の適用が可能であった。一方、CF₃ 基を有するベンジルアルコールを用いた場合には反応は進行しなかったものの、電子供与基を有するベンジルアルコール誘導体を用いても反応は円滑に進行し、対応するベンゾイミダゾールが高い収率で得られた。その他、2-フェニルエタノールや 2-(4-クロロフェニル)エタノールに加えて、脂肪族アルコールを用いた場合も、ほぼ量論量の対応するベンゾイミダゾールが生成しており、幅広い基質が適用可能であることが示された。

さらに結晶形や比表面積の異なる多様な酸化チタンを担体として担持イリジウム触媒を調製し、活性に及ぼす影響を検討した。特に、昭和電工セラミックス社から提供された、各種ルチル型、およびアナターゼ型酸化チタン(表 2 参照)を担体として検討したところ、反応温度 100 °C、反応時間 18 h においては、中程度の比表面積を有するルチル型酸化チタン(昭和電工セラミックス F-1R)を担体とする触媒が比較的高い活性を示し、F2 等の中程度の表面積のアナターゼも有効であった。一方、低比表面積のルチル(G-1 等)は担体として有効ではなかった。XPS 測定、および水素昇温還元(TPR)測定の結果、ルチル型酸化チタン上の Ir 酸化物種の還元は

アナターゼ担体を用いた場合よりも低温領域で進行することが示唆された。一方、高比表面積の酸化チタンを担体として用い、高い温度領域で水素還元した場合には、低活性にとどまった。こうした結果から、SMSI 効果を抑えつつ、高分散ゼロ価イリジウム種ナノクラスターを形成できる担体の選択と還元条件の設定が活性向上の鍵となると推察された。

Table 2 Properties of Showa Denko's titanias

Name	Major crystalline structure	BET S. A. of Ir(2.0wt%)/TiO ₂ catalysts (m ² g ⁻¹)
F-1	anatase	22
F-2	anatase	30
F-6	anatase	95
F-10	rutile	12
F-1R	rutile	18
G1	rutile	6

Table 3 Activities of Ir(2.0 wt%)/TiO₂ catalysts for the synthesis of **3** from **1** and **2** at 100 °C

Entry	Catalyst	Yield of 3 (%)
1	Ir/F-1	6
2	Ir/F-2	31
3	Ir/F-6	22
4	Ir/F-10	29
5	Ir/F-1R	32
6	Ir/G-1	6

2) 希土類鉄複合酸化物の調製⁶⁾

触媒担体としての活用を目的として、種々の希土類鉄系複合酸化物の調製を試みた。その結果、ソルボサーマル法によって、従来法で調製した酸化物よりも比表面積が大きく、*c*軸方向への結晶成長が抑制された特異な構造を有する六方晶 Mn 修飾 YbFeO₃を得た。引き続き、これらの触媒担体機能の開発を進めている。

(参考文献)

- 1) K. Wada, H. Miura, S. Hosokawa, M. Inoue, *J. Jpn. Petro. Inst.* **2013**, 56, 69–79.
- 2) K. Wada, K. Tateyama, S. Hosokawa, M. Inoue, R. Abe, *Novel Designed Surface and Catalysis for Greener Future: C&FC Pre-Symposium in Himeji*, OP-1, Nov. 28 - 29, 2013 (Nov. 28, 2013), Himeji Egret, Himeji.
- 3) T. Kondo, S. Yang, K. Huh, M. Kobayashi, S. Kotachi, Y. Watanabe *Chem. Lett.* **1991**, 7, 1275–1279.
- 4) J. W. Kim, J. He, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Chem. Lett.*, **2009**, 920–921.
- 5) Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Tanaka and T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1656–1660.
- 6) S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 874–876.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) Catalytic Properties of Mn-modified Hexagonal YbFeO₃: Noble-metal-free Combustion Catalysts, Hosokawa, S.; Masuda, Y.; Nishimura, T.; Wada, K.; Abe, R.; Inoue, M. 査読有、*Chem. Lett.* **2014**, 43, 874-876. DOI:10.1246/cl.140141

[学会発表] (計 4 件)

- 1) イリジウム触媒による脱水素型ベンゾイミダゾール合成反応における担体の効果 柳 岡川、馮 旗、和田健司, 日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
- 2) 脱水素型ベンゾイミダゾール合成反応における担持金属触媒の効果, 柳 岡川、馮 旗、和田健司, 第 21 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国、平成 26 年 11 月 15 日、島根大学総合理工学部 (島根県・松江市)
- 3) 六方晶 YbFeO₃ 担持 Mn 触媒の炭化水素燃焼特性, 細川三郎・西村達也・和田健司・井上正志・阿部 竜, 第 112 回触媒討論会、2G09、平成 25 年 9 月 19 日、秋田大学手形キャンパス (秋田県・秋田市)
- 4) Development of supported iridium catalysts for green synthesis of nitrogen-containing chemicals, Wada, K.; Tateyama, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M.; Abe, R., Novel Designed Surface and Catalysis for Greener Future: C&FC Pre-Symposium in Himeji, OP-1, Nov. 28 - 29, 2013 (Nov. 28, 2013), Himeji Egret, Himeji (Japan)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 健司 (Wada, Kenji)

香川大学医学部・教授

研究者番号: 10243049

(2) 研究分担者

(該当なし)

(3) 連携研究者

細川 三郎 (Hosokawa, Saburo)

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定講師

研究者番号: 90456806