

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2010 ～ 2012
 課題番号：22360334
 研究課題名（和文） 金属水酸化物を基盤とした高機能固体触媒および新触媒反応の開発
 研究課題名（英文） Development of High Performance Heterogeneous Catalysts and New Catalytic Reactions Based on the Properties of Metal Hydroxides
 研究代表者
 山口 和也（YAMAGUCHI KAZUYA）
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
 研究者番号：50334313

研究成果の概要（和文）：本提案研究では、金属水酸化物や酸化物の特徴を利用して高機能固体触媒の開発を行った。例えば、担持銅水酸化物触媒が、分子状酸素を酸化剤とする末端アルキンのホモカップリング反応、末端アルキンとアジドもしくはアゾメチンイミンの 1,3-双極子付加環化反応に対する優れた触媒となることを明らかにした。このときマンガン酸化物 OMS-2 が電子メディエーター担体として機能し、銅種の再酸化を促進することを見出した。また、OMS-2 を触媒、分子状酸素を酸化剤、アンモニアを窒素源としたアルコール、アミン、アルキルアレンからの酸化的アミド化反応などのいくつかの新反応の開発にも成功した。

研究成果の概要（英文）：In this project, high performance heterogeneous catalysts based on the properties of metal hydroxides and oxides have been developed. For example, supported copper hydroxides could act as efficient heterogeneous catalysts for aerobic oxidative homocoupling of terminal alkynes and 1,3-dipolar cycloaddition. In addition, several new catalytic transformations, e.g., oxidative amidations of alcohols, amines, and alkylarenes using OMS-2 as a catalyst, molecular oxygen as an oxidant and ammonia as a nitrogen source, have also been developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2011 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2012 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：金属水酸化物、固体触媒、有機合成、溶存状態制御、新反応開拓

1. 研究開始当初の背景

現在の高度な文明社会は化学技術のめざましい進歩の賜物であるが、化学産業を環境、資源利用効率、エネルギー効率的な観点から見ると大いに改善の余地が残されている。例えば、種々の有機基質の含酸素有機化合物へ

の変換と脱水素反応に代表される酸化的官能基変換は、実験室レベルの反応から医薬品やファインケミカルズの合成、さらに石油化学工業におけるバルクケミカルズの製造にいたるまで広く行われているが、含酸素有機化合物の合成にはいまだに量論量以上のク

ロム、マンガン、鉛等を含む重金属塩、次亜塩素塩、硝酸などの試薬が用いられているのが現状であり、毒性重金属塩の処理等の問題も抱えている。また、酸触媒反応では、塩酸、硫酸などの鉱酸が広く用いられ、酸反応後に塩基で中和するというように、本来相反する化学反応を繰り返すという無駄な過程が多い。物質・材料の合成を担う化学にはとりわけ量的拡大から質的向上への転換が迫られている。その実現に向けては、安全性と経済性の高い環境調和型の触媒的技術の開発が社会的に切望されている。これらの背景をもとに。本提案では、高機能固体触媒および新触媒反応の開発を行った。

2. 研究の目的

本提案では、構造の制御された高機能固体触媒の創製を行うことを目的とした。また、このようにして設計した触媒を用いたグリーン有機合成反応系の開発を目的とした。さらに、ただ単純に高機能な不均一触媒ができたからいいというだけではなく、本戦略によって創製した触媒でしか実現できないような新反応（例えば、アンモニアや尿素を窒素源とした、高原子効率 (>80%) の酸化的ニトリル・アミド合成および還元的アミン合成など) の開発も視野に入れて研究を行った。

3. 研究の方法

本提案研究では、主として以下の (i) および (ii) の順序に基づいた触媒設計を行い、構造の制御された均一な活性点を有する不均一系触媒を創出した。(i) 単核の金属水酸化物前駆体を調製し、それらを前駆体として、pH、濃度、温度、溶媒の種類、などを変えることで溶存種を単核からクラスターまでその数、(結合様式なども含め) 構造を厳密に制御し、(ii) 制御された溶存金属種からの固定化もしくは沈殿(共沈)法などのバルクでの構造制御、により構造の制御された金属水酸化物触媒を創出した。

4. 研究成果

代表者は、担持金属水酸化物を触媒としていくつかの高効率反応系の開発に成功している。例えば、銅水酸化物を TiO_2 上に固定化した触媒 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ は分子状酸素を酸化剤とするアルキンのホモカップリング反応に対して高い活性を示すことを見出している。分子状酸素を酸化剤とするアルキンのホモカップリング反応は高難度な酸化反応であり、固体触媒を用いた報告例はほとんどない。しかしながら、 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ では分子状酸素による $\text{Cu}(\text{I})$ 種の再酸化が遅いため触媒の失活が非常に速いため、触媒の再使用が困難であった。

本研究では、マンガン系酸化物、特に 2×2

hollandite 構造を有する OMS-2 (図 1) を担体として、担持水酸化銅触媒 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{OMS}-2$ を調製した。OMS-2 は、電子伝導性、酸素還元能を有し、その酸化還元電位が銅と酸素の間に位置することから担体兼レドックスメディエーターとして機能すると考えられる (図 2)。実際に $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{OMS}-2$ が分子状酸素を酸化剤とする種々のアルキンのホモカップリング反応に対して高い活性を示し、 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ は活性選択性を低下させることなく 10 回以上の再使用が可能であった。上で述べたように $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ では、 $\text{Cu}(\text{I})$ 種の再酸化が遅いためアルキンのホモカップリング反応触媒としては失活してしまう。その失活の要因は主として $\text{Cu}(\text{I})$ -アセチリド種の生成である。これを逆手にとれば、 $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ を $\text{Cu}(\text{I})$ -アセチリド種が鍵となる官能基変換反応に用いることができることになる。我々は $\text{Cu}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ を用いてアルキンと有機アジドおよびアゾメチンイミンの 1,3-双極子付加環化反応を行った (図 3)。本反応により得られる生成物は、染料、光安定剤、農薬、生化学品などに利用される重要な化合物である。

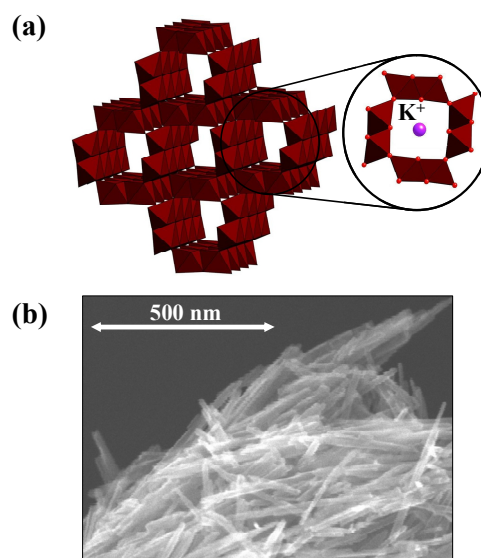


図 1. OMS-2 の(a)構造と(b)SEM像。

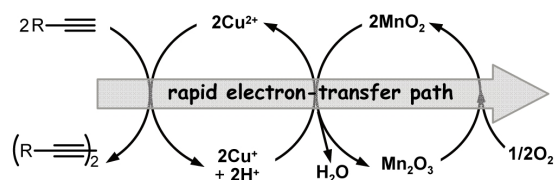


図 2. OMS-2 を電子メディエーターにした固体触媒設計戦略。

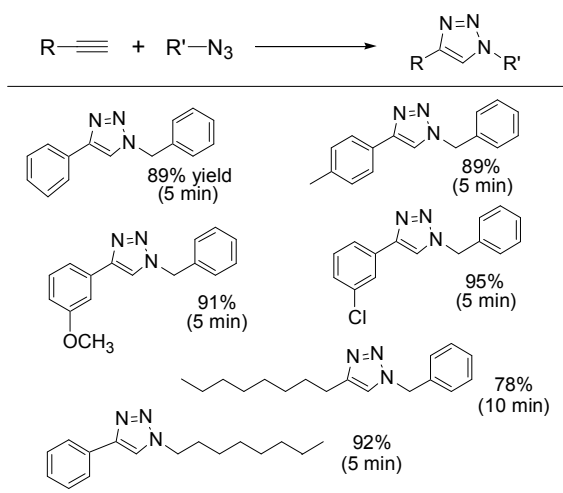


図3. $Cu(OH)_x/TiO_2$ による1,3-双極子付加環化反応.

また、銅水酸化物主が末端アルキンとアミドの酸化的クロスカップリングの効果的な固体触媒となることも最近見出している。

OMS-2 を担体として担持触媒を設計して種々の反応を行っている最中にアンモニア水共存下でもニトリルの水和反応が非常に効率よく進行することを発見した。マンガン系酸化物はアルコールの酸化反応にも高い活性を示すことは知られているが、OMS-2 がニトリルの水和反応に特異的に高い活性を示すことはこれまでに知られていなかった。OMS-2 はアルコールの酸化反応、ニトリルの水和反応にともに高い活性を示すことから図4に示すようなパスでアルコールのアミド化反応が実現できるのではないかと着想した。OMS-2 を触媒としてアルコールとアンモニア水を基質としたワンポット反応を行って見たところ、ベンジル型、アリル型、ヘテロ環式、脂肪族アルコールなどの様々な第一級アルコールから対応する第一級アミドを合成できた(図5)。 β - MnO_2 、スピネル型 Mn_3O_4 などの他のマンガン酸化物や、 CeO_2 や Co_3O_4 などの金属酸化物、OMS-2 の原料である $KMnO_4$ や $MnSO_4 \cdot H_2O$ を用いて同条件で反応を行ったが、アミドはほとんど得られなかった。OMS-2 と同じ原料を用いて調製したアモルファス MnO_2 は、OMS-2 よりも活性が低かった。

反応中にろ過により OMS-2 を除去すると、反応は直ちに停止した。また、反応液へのマンガン種の溶出がないことを ICP-AES 分析により確認した。したがって、反応は溶出したマンガンではなく OMS-2 の固体表面上で進行していることが明らかとなった。さらに、反応後回収した OMS-2 は、2-ピリジンメタノールの反応において活性の選択性をほとんど低下させることなく、10 回以上の再使用が可能であった。

アンモニア水を用いずにベンジルアルコールの反応を行ったところ、脱水素反応によりベンズアルデヒドが定量的に得られた。アンモニアの代わりにアミンを用いて反応を行ったが、対応するアミドは全く得られなかった。種々のアルデヒド、ニトリルを基質として図5に示す条件下で反応を行ったところ、対応する第一級アミドが高収率で得られた。したがって、本反応は予想通り図4に示すように、アルコールの脱水素反応、アルデヒドからヘミアミナル中間体を経て得られたアルドイミンの脱水素反応、続くニトリルの水和反応の反応経路で進行することが明らかとなった。また、OMS-2 は、アミンの酸化や、アルキルアレンからの酸化的アミド合成に対しても高い活性を示すことを見出した。アミンの酸化や、アルキルアレンからの酸化的アミド合成も図4と同様の反応パスで進行することが明らかとなった。

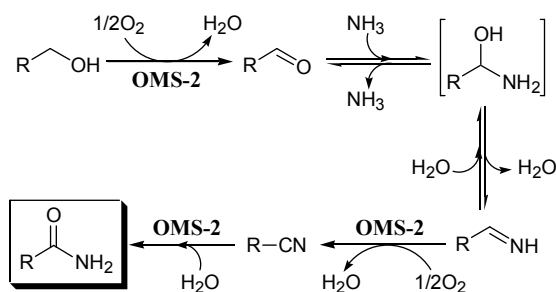


図4. OMS-2 による酸化的アミド化反応推定反応機構.

Substrate	Time [h]	Product	Yield [%]
	3		96
	3		97
	3		96
	3		98
	3		97
	3		95
	3		99
	3		87
	1		95
	24		65

図5. OMS-2 による酸化的アミド化反応.

その他、チオアミドの酸化脱硫によるニトリル合成、アルキンの水和反応やバイオマス転換反応に高活性を示すスズ-タングステン系複合酸化物固体触媒やポリオキソメタレート分子触媒の開発も行った。

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 11 件)

(1) Jinling He, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Selective Synthesis of Secondary Amines via *N*-Alkylation of Primary Amines and Ammonia with Alcohols by Supported Copper Hydroxide Catalysts, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1182-1183.

DOI: 10.1246/cl.2010.1182

(2) Xiongjie Jin, Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Heterogeneously Catalyzed Efficient Hydration of Alkynes to Ketones by Tin-Tungsten Mixed Oxides, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1261-1267.

DOI: 10.1002/chem.201002761

(3) Kazuaki Yoshimura, Takamichi Oishi, Kazuya Yamaguchi, and Noritaka Mizuno, An Efficient, Ligand-Free, Heterogeneous Supported Copper Hydroxide Catalyst for the Synthesis of *N,N*-Bicyclic Pyrazolidinone Derivatives, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3827-3831.

DOI: 10.1002/chem.201002793

(4) Kazuya Yamaguchi, Tomoaki Sakurada, Yoshiyuki Ogasawara, Noritaka Mizuno, Tin-Tungsten Mixed Oxide as Efficient Heterogeneous Catalyst for Conversion of Saccharides to Furan Derivatives, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 542-543.

DOI: 10.1246/cl.2011.542

(5) Kazuya Yamaguchi, Hiroaki Kobayashi, Takamichi Oishi, Noritaka Mizuno, Heterogeneously Catalyzed Synthesis of Primary Amides Directly from Primary Alcohols and Aqueous Ammonia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 544-547.

DOI: 10.1002/anie.201107110

(6) Ye Wang, Hiroaki Kobayashi, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Manganese oxide-catalyzed transformation of primary amines to primary amides through the sequence of oxidative dehydrogenation and successive hydration, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2642-2644.

DOI: 10.1039/C2CC17499E

(7) Kazuya Yamaguchi, Ye Wang, Hiroaki Kobayashi, Noritaka Mizuno, Efficient Hydration of Nitriles Promoted by Simple Amorphous Manganese Oxide Using Reduced Amounts of Water, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 574-576.

DOI: 10.1246/cl.2012.574

(8) Kazuya Yamaguchi, Ye Wang, Noritaka Mizuno, Manganese Oxide-catalyzed Additive- and Solvent-free Aerobic Oxidative Synthesis of Primary Amides from Primary Amines, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 633-635.

DOI: 10.1246/cl.2012.633

(9) Ye Wang, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Manganese Oxides Promoted Liquid-Phase Aerobic Oxidative Amidation of Methylarenes Using Ammonia Surrogates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7250-7253.

DOI: 10.1002/anie.201203098

(10) Kazuya Yamaguchi, Kazuhisa Yajima, Noritaka Mizuno, Facile synthesis of nitriles via manganese oxide promoted oxidative dehydrosulfurization of primary thioamides, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11247-11249.

DOI: 10.1039/C2CC36635E

(11) Kazuya Yamaguchi, Hiroaki Kobayashi, Ye Wang, Takamichi Oishi, Yoshiyuki Ogasawara, Noritaka Mizuno, Green oxidative synthesis of primary amides from primary alcohols or aldehydes catalyzed by a cryptomelane-type manganese oxide-based octahedral molecular sieve, OMS-2, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 318-327.

DOI: 10.1039/C2CY20178J

[学会発表] (計 9 件)

(1) Kazuya Yamaguchi, Development of Highly Active Heterogeneous Catalysts Based on the Properties of Metal Hydroxides, MICS2011, 2011/3/9, Chiba.

(2) 金雄傑, 大石高路, 山口和也, 水野哲孝, スズ-タングステン複合酸化物触媒によるアルキンのケトンへの高効率水和反応, 第 108 回触媒討論会, 2011 年 9 月 21 日, 北見.

(3) 山口和也, 固体触媒による高効率官能基変換反応, 触媒学会横浜地区講演会, 2012 年 1 月 24 日, 横浜.

(4) 山口和也, 小林弘明, 大石高路, 水野哲孝, マンガン酸化物 OMS-2 を用いたアンモニアと 1 級アルコールからの 1 級アミド合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 横浜.

(5) 山口和也, 王擘, 水野哲孝, 高表面積マンガン酸化物を用いたニトリルの水和反応, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 9 月 25 日, 福岡.

(6) 山口和也, 水野哲孝, マンガン酸化物 OMS-2 を用いたアルコールもしくはアミンからの酸化的アミド合成, 第 42 回石油・石油化学討論会, 2012 年 10 月 12 日, 秋田.

(7) 山口和也, 水野哲孝, マンガン酸化物を用いたアルコール、アミンおよびアルキルアレンからの酸化的アミド合成, 第 45 回酸化反応討論会, 2012 年 11 月 16 日, 名古屋.

(8) 山口和也, 水野哲孝, マンガン酸化物を用いた新しい酸化的官能基変換反応系の開発, 平成 24 年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 2013 年 2 月 1 日, 東京.

(9) 山口和也, 王暉, 水野哲孝, マンガン酸化物を用いたアルキルアレーンからの酸化的第一級アルコールからの 1 級アミド合成, 日本化学会第 93 春季年会, 2012 年 3 月 24 日, 滋賀.

[図書] (計 1 件)

水野哲孝, 山口和也 (分担執筆), (株) エヌ・ティー・エス, 触媒調製ハンドブック, **2011** (2 ページ) .

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/japanese/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 和也 (YAMAGUCHI KAZUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 50334313