

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656510

研究課題名（和文） 固体表面と金属錯体のシナジーを活かした高度触媒機能の創発

研究課題名（英文） Preparation of Highly Active Catalysts Utilizing Synergetic Effects between Solid Surfaces and Metal Complexes

研究代表者

和田 健司 (WADA Kenji)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10243049

研究成果の概要（和文）：より環境負荷やエネルギー消費の小さな有機合成プロセス開発の鍵となる環境対応型の新触媒の開発は、重要な課題である。本研究では、第一級アミンと 1,4-ブタンジオール等のジオール類間のモノアミノ化反応による直鎖アミノアルコール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。一方、チタン含有シルセスキオキサンとシリカを組み合わせた触媒が、<sup>t</sup>BuOOH を酸化剤とするシクロオクテンエポキシ化反応に優れた活性を示すことを見出した。シルセスキオキサン配位子とシリカ表面のシラノール基間での配位子交換によってシリカ表面にチタン種が固定化され、これが高い触媒活性を示すと推察される。

研究成果の概要（英文）：The development of novel catalysts for environmentally benign, energy-efficient organic synthetic processes is of great importance. In the present study, solid metal oxide-supported catalysts having excellent activities for the selective monoamination of 1,4-, 1,5-, and 1,6-diols by primary amines to give linear *N*-(hydroxyalkyl)amines have been developed. On the other hand, silicas as additives strongly promoted the epoxidation of cyclooctene by <sup>t</sup>BuOOH in the presence of Ti-silsesquioxane (Ti-POSS), where Ti species were found to be bound to the silica surface through the ligand exchange. Furthermore, highly-active silica-supported Ti catalysts were prepared by the thermal treatment of mixtures of Ti-POSS and silica.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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：グリーンケミストリー・イリジウム・チタン

## 1. 研究開始当初の背景

より環境負荷やエネルギー消費の小さな有機合成プロセス開発と、その鍵となる環境対応型触媒の開発は重要な課題である<sup>1)</sup>。特に、耐久性が高く生成物への金属種の混入の回避や触媒の再利用等の点で有利な固体触媒が注目されている<sup>2)</sup>。研究代表者らは優れた環境対応性能を有する固体触媒の開発に注力し、安定な C-H 結合や C-C 結合の選択的活性化を経る反応等に対して有効な固体酸化物系触媒 (Ru/CeO<sub>2</sub> 触媒) を世界で最初

に見出しているが<sup>3-5)</sup>、これら固体触媒の開発過程において、担体表面と表面に吸着した金属錯体の機能の相乗効果を活かすことによって想定外の高い触媒機能が創発出来ると着想した。

## 2. 研究の目的

上述の背景に基づき、本研究では、表面と金属錯体のシナジーを活かすことによる特異的触媒機能の創発メカニズムを系統的に検討し、活性・選択性の支配因子を解明する

ことで、従来の均一系錯体触媒や固体触媒とは異なる触媒活性・選択性を有する環境対応型固体触媒の開発を検討した。

### 3. 研究の方法

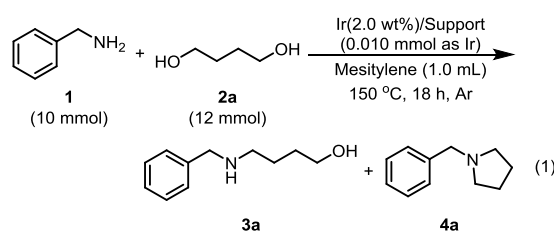
担持イリジウム触媒は、特に記載のない限り、種々の酸化物担体に Ir(acac)<sub>3</sub> (2.0 wt% as Ir, acac = acetylacetonate) の THF 溶液を室温で含浸担持し、空气中 400 °C で 30 min 焼成し、さらに水素雰囲気下、150 °C で 1 時間加熱して調製した。Ti 含有シルセスキオキサンは既法に基づいて合成した<sup>6)</sup>。触媒反応には還流冷却装置を装着したホットスターラーおよび 20 cm<sup>3</sup> Pyrex 製 Schlenk 管を使用し、生成物は GC-MS、NMR、FAB-MASS 等によって同定し、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。

### 4. 研究成果

#### 1) ジオール類の選択的モノアミノ化反応に有効な金属酸化物担持 Ir 触媒の開発

*N*-アルキル化反応医薬品原料やポリマー添加剤等として有用なアミノアルコール類の合成法の一つに、第一級アミンのジオールによる *N*-アルキル化反応が挙げられる。ルテニウムやイリジウム等の錯体触媒存在下でジオールと第一級アミン間の反応を行うと、通常はピロリジン等の環状脂肪族アミン誘導体が生成し<sup>7, 8)</sup>、ピンサー型配位子を有する均一系ルテニウム錯体触媒等の限られた触媒を用いた場合のみ、鎖状のアミノアルコールの選択的な生成が報告されている<sup>9)</sup>。そこで、生成物からの分離・回収が容易であり、かつアミノアルコール類の高選択的合成反応に対して均一系錯体触媒に匹敵あるいはこれらを上回る高活性・高選択性を有する金属酸化物担持触媒の開発を検討した。

表 1 に種々のイリジウム触媒存在下、ベンジルアミン **1a** (10 mmol) と 1,4-ブタンジオール **2a** (12 mmol) 間の反応 (式 1) を、150 °C で 18 時間行った結果を示した。検討した触媒の中では 150 °C で還元前処理を行った Ir/CeO<sub>2</sub> 触媒が有効であり、4-ベンジルアミノ-1-ブタノール **3a** が収率 43 % で得られ、*N*-ベンジルピロリジン **4a** の生成は 4 % にとどまった (entry 1)。また反応温度を 160 °C に上げると活性はさらに向上し、**3a** が収率 53 % で得られ (entry 2)、TON (触媒回転数) は 500 以上に達した。一方、還元前処理を施さない場合には触媒活性は大きく低下した (entry 3)。また、担体としては CeO<sub>2</sub> が有効であり、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO に担持した Ir 触媒は低活性にとどまった。さらに、[Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を均一系触媒として用いた場合には **4a** が主生成物となった。



**Table 1.** Performance of supported Ir catalysts for *N*-alkylation of benzylamine with 1,4-butanediol (Eq. (1))

Entry	Catalyst <sup>a</sup>	Yield of <b>3a</b> (%) <sup>b</sup>	Yield of <b>4a</b> (%) <sup>b</sup>
1	Ir/CeO <sub>2</sub>	43	4
2	Ir/CeO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	53	6
3	Ir/CeO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	10	2
4	Ir/ZrO <sub>2</sub>	8	trace
5	Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	trace
6	Ir/TiO <sub>2</sub>	7	trace
7	Ir/MgO	4	0
8	Ir/SiO <sub>2</sub>	0	0
9	Ir(acac) <sub>3</sub> <sup>e</sup>	9	17
10	[Cp*IrCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>e, f</sup>	19	52
11	CeO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	0	trace
12	None	0	0

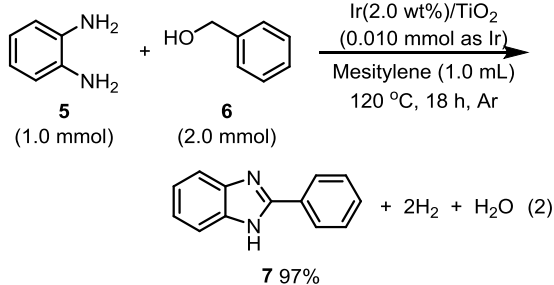
<sup>a</sup> Pretreated under H<sub>2</sub> at 150 °C for 1 h. <sup>b</sup> Based on 1, determined by GLC. <sup>c</sup> Reaction at 160 °C. <sup>d</sup> Without pretreatment. <sup>e</sup> Homogeneous catalyst.

<sup>f</sup> Cp\* = pentamethylcyclopentadienyl.

適用できるジオールの範囲を検討した結果、炭素鎖が 4 以上のジオールでは円滑に進行したのに対して、炭素鎖が 3 以下のジオールでは目的生成物は全く得られなかった。

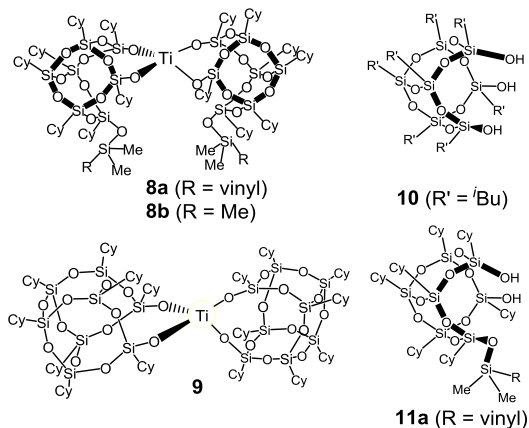
CeO<sub>2</sub> 担持触媒を、反応開始 3 時間に熱時ろ過し、ろ液を再度加熱したところ、反応は全く進行しなかったことから、本反応は固体触媒の表面で進行していると推察される。さらに、反応後の溶液に含まれる Ir 種の量を ICP 発光分析測定により定量したところ、Ir 種はほとんど溶出していないことが判明した。また、反応に用いた触媒を回収して焼成・還元処理し、再度反応に用いたところ活性はほぼ維持されていたことから、本触媒は再生利用可能であることが示された。なお、予備的な H<sub>2</sub>-TPR、および XRD 測定の結果から、水素還元処理段階で触媒担体表面に酸素欠陥が構築され、これが基質のジオールの水酸基を効率的に捕捉することでモノアミノ化が選択的に進行した可能性が示されている。

また、予備的な検討によって、フェニレンジアミン類と第一級アミンからの脱水素型のベンズイミダゾール類合成<sup>10)</sup> に有効な Ir 触媒の候補を見出した (式 2)。



## 2) チタン含有シルセスキオキサンを活用したシリカ担持触媒の調製とアルケンのエポキシ化活性<sup>11)</sup>

金属含有かご状シルセスキオキサンは、ゼオライト骨格に類似した部分構造を有する興味深い化合物である<sup>12)</sup>。研究代表者らはこれまでに、Ti 含有かご状シルセスキオキサン (Ti-POSS) を活用して、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応に対して優れた活性を示すシリカ固定化不均一系触媒<sup>13)</sup>、およびゲル触媒を開発している<sup>14)</sup>。そこで本研究では、Ti-POSS とシリカ表面間の相互作用を活かした高活性シリカ担持触媒の開発を試みた。



Scheme 1. Ti-POSSs and silanols (Cy = *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)

Ti-POSS とシリカ表面間の相互作用が触媒活性に及ぼす影響を検討するため、Ti-POSS (8a、スキーム 1 参照) を均一系触媒とするシクロオクテンのエポキシ化反応に対して、シリカ等の各種酸化物 (90 mg) の添加効果を検討した (式 3 および表 2 参照)。8a のみを均一系触媒として用いた場合のエポキシド収率は 31% であったが、Cabosil および触媒学会参照触媒シリカを加えたところ、エポキシド収率が大きく向上した。特に Cabosil を添加した場合には反応条件によっては 800 を超える TON が達成されている。一方、細孔径約 2.6 nm の MCM-41 には触媒活性の向上効果は僅かであり、Ti-POSS のメソ細孔内への拡散が触媒活性向上に関与していると推察される。また、マグネシア、ジルコニア、

セリアには添加効果はほとんど認められず、チタニアおよびアルミナを添加するとエポキシド収率が大きく低下した。このように比較的径の大きなメソ細孔を有するシリカを添加した場合にのみ、顕著な収率の向上が認められた。

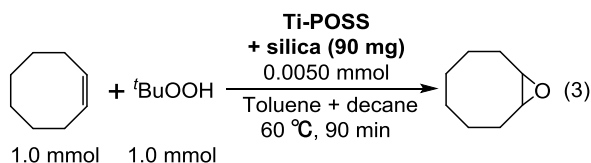


Table 2. Effects of oxide additives on the epoxidation of cyclooctene catalyzed by Ti-POSS with silica<sup>a</sup>

Entry	Ti-catalyst and additive	BET S. A. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Mean pore diameter (nm)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	8a	-	-	31
2	8b	-	-	(33)
3	9	-	-	(51)
4	8a + Cabosil	320	11	78
5	Cabosil	-	-	(0)
6	8a + JRC-SIO-8	316	10	79
7	8b + JRC-SIO-8	-	-	(90)
8	9 + JRC-SIO-8	-	-	(84)
9	JRC-SIO-8	-	-	0
10	8a + SBA-15 <sup>c</sup>	940	6.0	75
11	8a + MCM-41 <sup>c</sup>	1400	2.6	42
12	8a + MgO	63	21	35
13	8a + CeO <sub>2</sub>	76	9.3	30
14	8a + ZrO <sub>2</sub>	69	4.6	32
15	8a + TiO <sub>2</sub> (JRC-TIO-4)	57	8.8	17
16	8a + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JRC-ALO-8)	161	25	14

<sup>a</sup> Cyclooctene 1.0 mmol (0.66 M in toluene), TBHP 1.0 mmol (0.83 M in decane), Ti catalyst 0.0050 mmol, silica 90 mg, 90 min, 60 °C. <sup>b</sup> Yield of cyclooctene oxide determined by GLC, figures in the parenthesis show yields after 4 h of the reaction. <sup>c</sup> 50 mg.

さらに、8a に加えて、8b、あるいは 9 を触媒とするエポキシ化反応においても、JRC-SIO-8 等の添加による顕著な活性向上効果が認められた。

そこで、8a および Cabosil 存在下でエポキシ化反応を行った後の Ti 種の行方を ICP 測定によって検討したところ、当初加えた 8a の 90% に相当する Ti 種が Cabosil 表面に保持されていることが判明した。さらに、Ti-POSS のシリカ表面への固定化機構を検討するため、シリカ表面のモデル物質としてシラノール基を有する不完全縮合シルセスキオキサンを用いて、Ti-POSS との反応を溶液 NMR

によって追跡した。**8a** は *d* 化トルエン中、120 °C で終夜加熱しても全く変化しないが、弱い酸性を示すシラノール (**10**) を加えると、室温で直ちに **8a** からシルセスキオキサシラノール (**11a**) が脱離することが判明した。さらに 120 °C で加熱すると、**5a** の脱離がさらに進行し、シラノール (**10**) との配位子交換反応がほぼ完了した。すなわち、Ti-POSS とシリカ上のシラノール間の配位子交換反応によって、シリカ表面上に Ti-POSS 種等の Ti 種が固定化されることが示された。

こうした結果を受け、**8a** または **9** (0.050 mmol) を各種のシリカ (1.0 g) 共存下、トルエン還流下で 2 日間加熱攪拌し、トルエンで繰り返し洗浄後、減圧乾燥してシリカ担持触媒を調製した。なお、**9** を用いた場合には Ti 担持量が他と比較して少量であったが、NMR における検討で **9** とシラノール (**10**) との配位子交換反応がほとんど進行しなかったという結果と合致する。Ti 量一定の条件下でこれら担持触媒の活性を検討したところ、Ti-POSS を均一系触媒として用いた場合や、常法による Ti/SiO<sub>2</sub> 触媒よりも高い活性を示した。なお、ICP 発光分析の結果、いずれのシリカ担持触媒からも溶液への Ti 種の溶出は認められなかった。さらに **8a**/JRC-SIO-8 触媒について、高い基質/触媒比における初期活性を検討したところ、反応開始 30 分において 300 程度の高い TON を達成し、かつ活性を失うことなく再利用可能であった (表 3、entries 5, 6)。

**Table 3.** Catalytic activity of silica-supported Ti-POSS catalysts

Entry	Ti catalyst	Ti loading (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Yield (%) <sup>b</sup>
Condition A <sup>c</sup>			
1	<b>8a</b> /Cabosil	0.045	70
2	Ti/Cabosil <sup>d</sup>	0.050	46
3	<b>8a</b> /JRC-SIO-8	0.044	75 (90 <sup>e</sup> )
4	<b>9</b> /JRC-SIO-8	0.009	(90 <sup>e</sup> )
Condition B <sup>f</sup>			
5	<b>8a</b> /JRC-SIO-8	0.044	21
6 <sup>g</sup>	<b>8a</b> /JRC-SIO-8	0.044	24

<sup>a</sup> Measured by ICP-AES analysis. <sup>b</sup> Determined by GLC. <sup>c</sup> Cyclooctene 1.0 mmol (0.66 M in toluene), TBHP 1.0 mmol (0.83 M in decane), Ti catalyst 0.0050 mmol, silica 90 mg, 60 °C, 90 min. <sup>d</sup> Prepared by an impregnation method using Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>4</sub>. <sup>e</sup> 4 h, <sup>f</sup> Cyclooctene 6.0 mmol (3.0 M in toluene), TBHP 11 mmol (5.5 M in decane), silica 50 mg, Ti catalyst 0.0044 mmol, 60 °C, 30 min. <sup>g</sup> Reused catalyst.

[引用文献]

- 1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York **1998**.
- 2) 例えば Kaneda, K. *Synlett* **2007**, 999–1015.
- 3) Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M. *Catal. Surveys Asia* **2011**, *15*, 1–11.
- 4) 三浦大樹; 和田健司, *機能材料* **2011**, *31*, 27–34.
- 5) Wada, K.; Miura, H.; Hosokawa, S.; Inoue, M. *J. Jpn. Petr. Inst.* **2013**, *56*, 69–79.
- 6) Sakugawa, S.; Wada, K.; Inoue, M. *J. Catal.* **2010**, *275*, 280–287.
- 7) Tsuji, Y.; Huh, K.; Ohsugi, Y.; Watanabe, Y. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1365–1370.
- 8) Fujita, K.; Fujii, T.; Yamaguchi, R. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3525–3528.
- 9) Abbenhuis, R.; Boersma, J.; van Koten, G. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4282–4290.
- 10) Kondo, T.; Yang, S.; Huh, K.; Kobayashi, M.; Kotachi, S.; Watanabe, Y., *Chem. Lett.* **1991**, *7*, 1275–1279.
- 11) Wada, K.; Sakugawa, S.; Inoue, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7991–7993.
- 12) 例えば Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara A.; Suzuki, T., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409–1430.
- 13) Wada, K.; Watanabe, N.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 4917–4923.
- 14) Wada, K.; Hirabayashi, K.; Watanabe, N.; Yamamoto, S.; Kondo, T.; Mitsudo, T.; Inoue, M. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 693–698.

#### 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) Facile Preparation of Silica-supported Ti Catalysts Effective for the Epoxidation of Cyclooctene using Ti-bridged Silsesquioxanes, K. Wada, S. Sakugawa, M. Inoue, *Chem. Commun.* 査読有, **2012**, *48*, 7991–7993. DOI: 10.1039/C2CC33571A

[学会発表] (計 11 件)

- 1) イリジウム触媒による C-N 結合生成反応における金属酸化物担体の影響、建山佳祐・三浦大樹・和田健司・細川三郎・井上正志・阿部竜、第 11 回触媒討論会、平成 25 年 3 月 26 日、関西大学千里山キャンパス (吹田市)
- 2) Selective Monoamination of Diols with Primary Amines Promoted by Metal Oxide-Supported Iridium Catalysts, K. Tateyama, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, R. Abe, and M. Inoue, International Symposium on Rare Earths

2012 in Okinawa for the 30th Anniversary of The Rare Earth Society of Japan、平成 24 年 11 月 8 日、沖縄ハーバービューホテル (那覇市)

3) 酸化担持 Ir 触媒を用いたジオールによる第 1 級アミンの選択的 *N*-アルキル化反応、建山佳祐、三浦大樹、和田健司、細川三郎、阿部竜、井上正志、第 2 回キャラクターゼーション講習会、平成 24 年 10 月 12 日、大阪大学豊中キャンパス (豊中市)

4) 金属酸化担持 Ir 触媒を用いたフェニレンジアミンと 1 級アルコールからのベンズイミダゾールの合成、建山佳祐・三浦大樹・和田健司・細川三郎・阿部竜・井上正志、第 110 回触媒討論会、平成 24 年 9 月 26 日、九州大学伊都キャンパス (福岡市)

5) Synthesis of Benzimidazoles from Phenylenediamine and Primary Alcohols Promoted by Metal Oxide-Supported Iridium Catalysts、建山佳祐、三浦大樹、和田健司、細川三郎、阿部竜、井上正志、(一社) 触媒学会西日本地区第 3 回触媒科学研究発表会、平成 24 年 6 月 29 日、関西大学千里山キャンパス (吹田市)

6) *N*-Alkylation of Primary Amines with Diols Promoted by Metal Oxide-Supported Iridium Catalysts、K. Tateyama, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2011)、平成 23 年 12 月 5 日、奈良新公会堂 (奈良市)

7) 金属酸化担持 Ir 触媒を用いた第一級アミンのジオールによる選択的 *N*-アルキル化反応、建山佳祐、三浦大樹、和田健司、細川三郎、井上正志、第 41 回石油・石油化学討論会、平成 23 年 11 月 11 日、山口県教育会館 (山口市)

8) チタン含有シルセスキオキサンを活用したシリカ担持触媒の調製とアルケンのエポキシ化活性、和田健司、佐久川周子、井上正志、第 41 回石油・石油化学討論会、平成 23 年 11 月 11 日、山口県教育会館 (山口市)

9) CeO<sub>2</sub> 担持 Ir 触媒を用いたベンジルアミンのジオールによる *N*-アルキル化反応、建山佳祐、三浦大樹、和田健司、細川三郎、井上正志、第 4 回触媒表面化学研究発表会【優秀研究賞受賞発表】、平成 23 年 11 月 4 日、関西大学千里山キャンパス (吹田市)

10) *N*-Alkylation of Primary Amines with Diols Promoted by Metal Oxide-Supported Iridium Catalysts、K. Tateyama, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, The 13th Korea - Japan Symposium on Catalysis、平成 23 年 5 月 23 日、KAL Hotel Seogwipo (韓国・済州島)

11) CeO<sub>2</sub> 担持 Ir 触媒を用いた第一級アミンのジオールによる *N*-アルキル化反応、建山佳祐・三浦大樹・和田健司・細川三郎・井上正志、第 16 回 JPIJS ポスターセッション P09、平成 23 年 5 月 19 日、タワーホール船堀 (東

京都)

〔図書〕 (計 1 件)

『触媒の設計・反応制御 事例集』(分担執筆) かご状シルセスキオキサンを活かした固体触媒の調製と高活性化、和田健司、技術情報協会、2013 年 4 月、330—334.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

第 4 回触媒表面化学研究発表会 (平成 23 年 11 月 4 日、関西大学千里山キャンパス (吹田市)) において優秀研究賞等を受賞した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 健司 (WADA KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10243049