

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 27 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810108

研究課題名(和文) 酸素を酸化剤とする選択酸化およびC-H官能基化を可能にする固体触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Heterogeneous Metal Catalysts for Selective Oxidation and C-H Functionalization using Molecular Oxygen

研究代表者

石田 玉青 (Ishida, Tamao)

首都大学東京・都市環境科学研究科・特任教授

研究者番号：90444942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子内C-H/C-Hカップリング反応において、酸化ジルコニウム担持水酸化パラジウム触媒が最も高い触媒活性を示した。一方、分子間C-H/C-Hホモカップリング反応では、フタル酸ジメチルから対応するビアリール誘導体への変換について検討を行った。その結果、酸化コバルトおよび酸化ジルコニウム担持金ナノ粒子触媒が最も高い触媒活性を示した。更に、本反応では目的とする対称ビアリール誘導体が配位子や助触媒の添加なしに高い位置選択性で得られることを見出した。また、アンモニアと酸素を用いたシクロアルカノンのアンモオキシム化反応では酸化チタン担持金ナノ粒子が最も高い触媒活性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Zirconia supported palladium hydroxide showed the highest catalytic activity for intramolecular C-H/C-H coupling of diphenylamine to carbazole.

In contrast, cobalt oxide and zirconia supported gold nanoparticle catalysts exhibited the highest catalytic activity for intermolecular C-H/C-H coupling of dimethyl phthalate to give the corresponding biaryl dimers using molecular oxygen as a sole oxidant. Gold catalysts also showed excellent regioselectivity to the symmetrical biaryl derivatives without the addition of ligands and co-catalysts. Substrate scope and kinetic studies revealed that the oxidative coupling proceeded via a nucleophilic aromatic substitution reaction. Gold nanoparticles act not only as catalytic active species but also as bulky ligands to control the regioselectivity of products.

For ammoxidation of cycloalkanones using ammonia and molecular oxygen, titania supported gold catalysts showed the highest catalytic activity to give the corresponding cycloalkanoneoximes.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：金属ナノ粒子 C-H官能基化 カップリング 金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

石油精製や多くのバルクケミカル製造プロセスでは、高効率な固体触媒反応プロセスが確立されている。しかし精密化学品や一部のバルクケミカル製品は、量論酸化剤が用いられていたり、均一系触媒が用いられていたり、未だに原子利用効率の低い反応プロセスで精算されている化学品も存在する。特に生産量が多い化学品に着目し、これらの製造プロセスを固体触媒に転換し、酸素を酸化剤とする環境調和型の反応プロセスに転換することができれば、廃棄物やエネルギーを大幅に削減することが可能になる。

2. 研究の目的

ビアリール誘導体は医薬品や有機電子材料などの骨格に含まれる重要な中間体である。これらは工業的には、鈴木-宮浦クロスカップリング反応に代表される遷移貴金属触媒反応で合成されている。しかし、有機ハロゲン化物や有機金属化合物を用いるため原子利用効率が高い。近年では C-H 結合を直接官能基化する触媒反応が、その原子利用効率の高さから盛んに研究されているが、均一系触媒が主であり、配位子や塩基、助触媒などを添加する必要がある。一方、固体触媒ではカップリングパートナーとして有機ハロゲン化物(C-X 結合)を用いる反応や基質に反応性の高いフェノール類を用いるものにほぼ限定されている。そこで本研究では、酸素のみを酸化剤として用い、C-H 結合同士のカップリング反応を進行させる固体触媒の開発を行った。

また、シクロヘキサノンオキシムはナイロンの原料であるε-カプロラクタムの中間原料であるが、従来の反応では硫酸アンモニウムが大量に副生する。これを回避するために固体触媒による NH₃/H₂O₂ を用いた気相オキシム合成が工業化され、現在でも活発に研究が行われている。しかし、H₂O₂ は工業的には高価な量論酸化剤であり、NH₃/O₂ でアンモオキシム化反応が進行すれば、より環境調和型の反応プロセスに転換できる。そこで本研究では、NH₃/O₂ を用いた固体触媒によるアシクロヘキサノンのアンモオキシム化反応の検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 固体触媒による C-H 結合官能基化

まずジフェニルアミン、ジフェニルエーテルの分子内 C-H/C-H カップリング反応によるカルバゾール、ジベンゾフランの合成について、検討を行った。次に、フタル酸ジメチルの分子間 C-H/C-H ホモカップリング反応によるビアリール誘導体の合成について検討し、その他の基質を用いたビアリール誘導体についても反応性、生成物の位置選択性について検討を行った。それぞれの反応で高活性が得られた触媒について、X 線吸収分光法(XAFS)、電子顕微鏡(HAADF-STEM)等により

構造解析を行った。

(2) シクロアルカノンのアンモオキシム化反応

基質にシクロヘキサノン、シクロドデカノンを用い、種々の固体触媒をスクリーニングした後、反応条件の最適化を行った。

4. 研究成果

(1) 分子内 C-H/C-H カップリングによる複素環化合物の合成

ジフェニルアミンからカルバゾールへの変換反応では、種々の固体触媒のスクリーニングの結果、酸化ジルコニウムに担持した水酸化パラジウム(Pd(OH)₂/ZrO₂)が最も高い触媒活性を示し、酸化パラジウムや0価パラジウムではカルバゾール収率が低下することが明らかになった。また、同じ Pd(II)であっても酢酸パラジウム(Pd(OAc)₂)を ZrO₂ に担持した触媒では大きくカルバゾール収率が低下したことから、Pd(II)の配位子として水酸基が配位していることが触媒活性に重要な役割を果たすと考えられる。また、反応後の触媒について XAFS 測定を行った結果、反応後では Pd(II)が一部 Pd(0)に還元されているものの、ほとんどは Pd(II)のまま存在していることが明らかになり、三回の触媒再利用にも耐えられた。

(2) 分子間 C-H/C-H ホモカップリングによるビアリール誘導体の合成

フタル酸ジメチルの酸化的ホモカップリングで得られるビアリールテトラカルボン酸エステルは高耐熱性樹脂の原料として重要な中間体である。特に 3,3',4,4'-位にエステルが置換した対称ビアリールは他の位置異性体である非対称ビアリールよりも耐熱性に優れた樹脂に誘導できることから、位置選択的な合成が重要になっている。

本反応について酸化剤に酸素のみを用い、種々の固体触媒をスクリーニングした結果、上述の分子内カップリング反応で高活性を示した担持 Pd(OH)₂ 触媒よりも、酸化コバルトおよび酸化ジルコニウム担持金ナノ粒子触媒が高い触媒活性を示すことを見出した。均一系 Pd 触媒では三量化などの副反応を防ぐために低転化率で反応を停止する必要がある他、嵩高い配位子を添加することで目的の対称ビアリール誘導体を選択的に合成する手法が取られている。一方、金触媒では配位子や助触媒を一切添加することなく、90%以上の位置選択性で目的の対称ビアリール誘導体を合成できることを明らかにした。また、反応条件を最適化することにより、Au/ZrO₂ を用いた場合に対称ビアリール選択率 95%で二量体収率を 73%まで向上させることができた。

Au/Co₃O₄ を用いてこの反応を窒素雰囲気で行うと、XAFS 測定より反応後の触媒では Co(III)が Co(II)に還元されることが分かっ

た。このことから、易還元性の金属酸化物担体が金ナノ粒子の触媒反応に協同的に作用していることが明らかになった。更に in-situ XAFS 測定より、反応中の金の価数は 0 価を維持していたことから、本反応の触媒活性種は 0 価の金であると考えられる。基質適用範囲と反応機構に関する検討を行った結果、本反応は芳香族求電子置換的に反応が進行し、金ナノ粒子が嵩高い配位子としても機能することにより、高位置選択的にピアリアル誘導体が得られると考えられる。

(3) シクロアルカノンのアンモオキシム化反応

NH₃/O₂ 加圧条件下でのシクロヘキサノンからシクロヘキサノンオキシムへの変換反応について、固体触媒のスクリーニングを行った。その結果、酸化チタン担持金ナノ粒子触媒(Au/TiO₂)で本反応が進行することが明らかになった。その後の検討の結果、酸化チタン単独でも反応が進行するものの、金の担持効果があることが分かった。Au/TiO₂ 触媒で反応条件を最適化した結果、シクロヘキサノンオキシムが収率 47%で得られた。シクロドデカノンオキシムの場合は収率 30%で得られた。本反応では、イミン中間体が二量化したアジンとシクロアルカノンが酸化開裂したジカルボン酸が副生することから、アジンの副生を防ぐ目的で、シクロドデカノン基質にシクロヘキサノンオキシムを犠牲剤として加えてアンモオキシム化反応を行ったところ、目的のオキシム収率が 64%まで向上した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

- 1) Z. Zhang, T. Hashiguchi, T. Ishida, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, “Aerobic oxidation of cyclohexanones to phenols and aryl ethers over supported Pd catalysts”, *Org. Chem. Front.* **2015**, DOI: 10.1039/c4qo00354c.
- 2) T. Ishida, S. Aikawa, Y. Mise, R. Akebi, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Tsuji, Y. Yamamoto, M. Miyasaka, T. Yokoyama, M. Tokunaga, “Direct C–H Arene Homocoupling over Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides”, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 695–701. DOI: 10.1002/cssc.201402822.
- 3) R. Tomita, K. Mantani, A. Hamasaki, T. Ishida, M. Tokunaga, “Homogeneous Pd-Catalyzed Transformation of Terminal Alkenes into Primary Allylic Alcohols and Derivatives”, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9914–9917. DOI: 10.1002/chem.201403373.
- 4) T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, M. Tokunaga, “Formation of Gold Clusters on La-Ni Mixed Oxides and Its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes”, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1368–1370. DOI: 10.1246/cl.140369.
- 5) T. Ishida, Y. Onuma, K. Kinjo, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Akita, T. Yokoyama, M. Tokunaga, M. Haruta, “Preparation of microporous polymer-encapsulated Pd nanoparticles and their catalytic performance for hydrogenation and oxidation”, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6150–6155. DOI: 10.1016/j.tet.2014.04.049.
- 6) T. Takei, J. Suenaga, T. Ishida, M. Haruta, “Ethanol Oxidation in Water Catalyzed by Gold Nanoparticles Supported on NiO Doped with Cu”, *Top. Catal.* **2015**, *58*, 295–301. DOI: 10.1007/s11244-015-0370-4.
- 7) K. Sakata, H. Koga, T. Ishida, J. Aimoto, M. Tokunaga, M. Okumura, “Theoretical investigation for isomerization of allylic alcohols over Au₆ cluster”, *Gold Bull.* **2015**, DOI: 10.1007/s13404-015-0157-1.
- 8) T. Ishida, R. Tsunoda, Z. Zhang, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, “Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C–H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans”, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *150–151*, 523–531. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.12.051.
- 9) A. Hamasaki, Y. Yasutake, T. Norio, T. Ishida, T. Akita, H. Ohashi, T. Yokoyama, T. Honma, M. Tokunaga, “Cooperative catalysis for formylation of aryl iodides under syngas atmosphere”, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *469*, 146–152. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.09.043.
- 10) H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji, Y. Kobayashi, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, “Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au–Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols”, *J. Catal.* **2013**, *307*, 254–264. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.07.027.
- 11) X. Liu, A. Hamasaki, Y. Yamane, S. Aikawa, T. Ishida, M. Haruta, M. Tokunaga, “Gold nanoparticles assisted formation of cobalt species for intermolecular hydroaminomethylation and intramolecular cyclocarbonylation of olefins”, *Catal. Sci. Tech.* **2013**, *3*, 3000–3006. DOI: 10.1039/c3cy00336a.
- 12) 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, “金ナノ粒子による担体還元促進作用と新たな触媒機能”, *触媒* **2013**, *55*, 195–200.

[学会発表](計 66 件)

- 1) T. Ishida, “Gold-Catalyzed Selective Oxidation in Liquid Phase”, Kick-Off Workshop for Research Center for Gold Chemistry, Tokyo Metropolitan University,

- Tokyo, 2014.5.15. (Invited)
- 2) T. Ishida, S. Aikawa, Y. Mise, R. Akebi, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Tsuji, M. Miyasaka, Y. Yamamoto, T. Yokoyama, M. Tokunaga, "Direct C-H/C-H Homocoupling Catalyzed by Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides", 14th Tateshina Conference on Organic Chemistry, Nagano, 2014.11. 8.
 - 3) 明日亮太, 石田玉青, 三瀬喜之, 相川翔平, 濱崎昭行, 宮坂 充, 山本祥史, 辻 哲郎, 徳永 信, "酸化物担持金ナノ粒子を用いる芳香族化合物の酸化的カップリング反応とその機構", 日本化学会第95春季年会, 千葉, 2015.3.28.
 - 4) 張 振中, 石田玉青, 濱崎昭行, 藤谷忠博, 徳永 信, "担持パラジウム触媒を用いる末端アルケンから第一級アリルアルコールへの酸化反応", 日本化学会第95春季年会, 千葉, 2015.3.26.
 - 5) 橋口大真, 張 振中, 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, "担持パラジウム触媒を用いたワッカー酸化", 第115回 触媒討論会, 東京, 2015.3.23.
 - 6) 平田大地, 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, "金ナノ粒子触媒によるシクロアルカノンの液相アンモオキシム化反応", 第47回酸化反応討論会, 熊本, 2014.11.15.
 - 7) 三瀬喜之, 石田玉青, 相川翔平, 明日亮太, 濱崎昭行, 本間徹生, 大橋弘範, 横山拓史, 宮坂 充, 山本祥史, 辻 哲郎, 徳永 信, "金属酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いたC-H 活性化を経るピフェニル化合物の合成", 第61回有機金属化学討論会, 福岡, 2014.9.25.
 - 8) 張 振中, 石田玉青, 角田亮介, 橋口大真, 濱崎昭行, 徳永 信, "担持パラジウム触媒と酸素を用いる酸化的カップリング反応と選択的酸化反応の開発", 第61回有機金属化学討論会, 福岡, 2014.9.25.
 - 9) T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, M. Tokunaga, "Clusters on La-Ni Mixed Oxides and its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes", 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), Fukuoka, 2014.9.9.
 - 10) Y. Mise, S. Aikawa, T. Ishida, R. Akebi, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Tsuji, Y. Yamamoto, M. Miyasaka, T. Yokoyama, M. Tokunaga, "Gold Nanoparticle-Catalyzed C-H Bond Functionalization for Biaryl Synthesis", 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC-XVII), Fukuoka, 2014.9.11.
 - 11) 橋口大真, 張 振中, 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, "担持パラジウム触媒を用いたシクロヘキサノンからのアリールアルキルエーテル類の合成", 第51回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2014.6.28.
 - 12) 三瀬喜之, 相川翔平, 石田玉青, 濱崎昭行, 宮坂 充, 山本祥史, 辻 哲郎, 徳永 信, "酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いるフタル酸ジメチルの酸化的カップリング反応", 分子活性化-有機分子触媒合同シンポジウム, 札幌, 2014.6.20.
 - 13) Z. Zhang, T. Hashiguchi, H. Ohashi, T. Yokoyama, T. Honma, A. Hamasaki, T. Ishida, M. Tokunaga, "Aerobic Oxidation of Cyclohexanones to Cyclic Enones, Phenols, and Phenyl Ethers over Supported Palladium Catalysts", TOCAT7 KYOTO2014, Kyoto, 2014.6.5.
 - 14) 橋口大真, 張 振中, 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, "担持パラジウム触媒を用いたシクロヘキサノンからのアルコキシベンゼンの合成", 第113回触媒討論会, 豊橋, 2014.3.27.
 - 15) 平田大地, 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, "金触媒を用いたシクロアルカノンのアンモオキシム化反応", 第113回触媒討論会, 豊橋, 2014.3.27.
 - 16) 石田玉青, 相川翔平, 三瀬喜之, 濱崎昭行, 宮坂 充, 山本祥史, 辻 哲郎, 徳永 信, "金ナノ粒子触媒によるC-H 結合活性化を経るピフェニル化合物の合成", 第113回触媒討論会, 豊橋, 2014.3.27.
 - 17) 相川翔平, 三瀬喜之, 石田玉青, 濱崎昭行, 宮坂 充, 山本祥史, 辻 哲郎, 徳永 信, "酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒を用いたフタル酸ジメチルの酸化的カップリング反応", 日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014.3.29.
 - 18) 三瀬喜之, 相川翔平, 石田玉青, 濱崎昭行, 宮坂 充, 山本祥史, 辻 哲郎, 徳永 信, "金属酸化物担持金ナノ粒子触媒を用いた芳香族化合物の酸化的カップリング反応", 日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014.3.29.
 - 19) 張 振中, 橋口大真, 石田玉青, 濱崎昭行, 徳永 信, "担持パラジウム触媒を用いるシクロヘキサノンから環状エノン、フェノール、およびフェニルエーテルへの酸化反応", 日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014.3.30.
 - 20) H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji, Y. Kobayashi, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, "Preparation of Au-Ni Alloy Catalysts and its Catalytic Performance for Hydrogenolysis of Benzylic Alcohols", The 3rd International Conference on the MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, Synergy of Theory and Molecular Transformation, Fukuoka, 2014.1.11.
 - 21) 石田玉青, "金ナノ粒子触媒の有機合成への応用と展開", CREST「ナノ界面技術の基盤構築」研究領域第3回公開シンポジウム「ナノ界面が生み出す次世代機能」,

東京, 2013.12.16.

- 22) T. Ishida, “Supported Palladium Hydroxide-Catalyzed C–H Bond Functionalization for Synthesis of Carbazoles and Dibenzofurans”, The 21st Joint Seminar of KB-CSJ and BB-KCS, Busan (Korea), 2013.6.13. (Invited)

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 徳永 信、石田玉青、伊藤芳雄、内田竜也、大石 徹、川東利男、末永正彦、「基幹教育シリーズ 化学 有機物質化学」学術図書出版社, pp.97–114, 2013

〔産業財産権〕

○出願状況(計 5 件)

- 1) 名称: 後周期遷移金属微粒子担持体の製造方法
発明者: 徳永 信, 石田玉青, 山本裕典, 長谷川貴之, 大橋弘範, 横山拓史, 奥村光隆
権利者: 九州大学, 大阪大学
種類: 特許
番号: 特願 2015-037905
出願年月日: 2015. 2. 27
国内外の別: 国内
- 2) 名称: 飲料中の含硫黄化合物の除去方法
発明者: 徳永 信, 石田玉青, 山本裕典, 長谷川貴之, 磯谷敦子, 藤井 力
権利者: 九州大学, 酒類総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2015-037904
出願年月日: 2015. 2. 27
国内外の別: 国内
- 3) 名称: アリルアルコール類の製造方法
発明者: 徳永 信, 石田玉青, 張 振中, 井澤雄輔
権利者: 三菱化学株式会社, 九州大学
種類: 特許
番号: 特願 2015-025722
出願年月日: 2015.2.12
国内外の別: 国内
- 4) 名称: Method for producing multisubstituted biphenyl compound and solid catalyst to be used therein
発明者: T. Ishida, M. Tokunaga, A. Hamasaki, S. Aikawa, Y. Mise, T. Tsuji, Y. Yamamoto, M. Miyasaka
権利者: 九州大学, 宇部興産
種類: 特許
番号: PCT/JP2013/077530 (出願), WO 2014/057992 A1 (国際公開)
出願年月日: 2013.10.9
国内外の別: 国際
- 5) 名称: Method for producing unsaturated primary alcohol or unsaturated ether having allyl site
発明者: M. Tokunaga, T. Ishida, A. Hamasaki, S. Maruta, R. Tomita, K. Mantani
権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/068055 (出願), WO 2014/003195 A1 (国際公開)

出願年月日: 2013.7.1

国内外の別: 国際

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.haruta-masatake.ues.tmu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 玉青 (ISHIDA, Tamao)

首都大学東京・大学院都市環境科学研究科・特任教授

研究者番号: 90444942