

Fri. Nov 13, 2020

Room B

Fine chemicals

[2B16-20] Fine chemicals

Chair: Masazumi Tamura (Osaka City University)

3:00 PM - 4:15 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[2B16] Hydrodechlorination of 1,2-dichloro-1,1-difluoroethane (HCFC132b)

OTakuya Kawakami¹, Hiroki Takamiya², Kanji Sasaki¹,
Makoto Sano¹, Takanori Miyake¹ (1. Graduate School of
Science and Engineering, Kansai University, Functional
materials engineering lab, 2. Tosoh Finechem
Corporation, Research & Development Department, Fine
Chemicals Group)

3:00 PM - 3:15 PM

[2B17] Development of Highly Active Nano-alloy Catalyst
for Selective Nitrile Hydrogenation

OYoshihide Nishida¹, Chandan Chaudhari¹, Katsutoshi
Sato^{1,2}, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Department of
Chemical Systems Engineering, Graduate school of
Engineering, Nagoya University, 2. Elements Strategy
Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

[2B18] Development of composite solid catalysts of Ir
complexes and solid metal oxides for
dehydrogenation reactions

OKenji Wada¹, Daijiro Sorada², Qi Feng², Masaaki
Nishioka³, Ken-ichi Fujita³ (1. Faculty of Medicine,
Kagawa University, 2. Graduate School of Engineering,
Kagawa University, 3. Graduate School of Human and
Environmental Studies, Kyoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B19] Effect of metal-oxide modification on the
borylation of sp^3 C-O bond over supported Au
catalysts

OYohei Fukuta¹, Yuka Hachiya¹, Hiroki Miura^{1,2,3},
Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1. Tokyo Metropolitan
University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-
based Society, 3. ESICB, 4. Research Center for Gold
Chemistry)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B20] Aromatic sp^2 C-H silylation by supported Au
catalysts

ORyuji Hirata¹, Tomoya Toyomasu¹, Hiroki Miura^{1,2,3},
Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1. Tokyo Metropolitan

University, 2. Research Center for Gold Hydrogen
Energy-based Society, 3. ESICB, 4. Research Center for
Gold Chemistry)

4:00 PM - 4:15 PM

Fine chemicals

[2B16-20] Fine chemicals

Chair: Masazumi Tamura (Osaka City University)

Fri. Nov 13, 2020 3:00 PM - 4:15 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[2B16] Hydrodechlorination of 1,2-dichloro-1,1-difluoroethane (HCFC132b)

○Takuya Kawakami¹, Hiroki Takamiya², Kanji Sasaki¹, Makoto Sano¹, Takanori Miyake¹ (1.

Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, Functional materials engineering lab, 2. Tosoh Finechem Corporation, Research & Development Department, Fine Chemicals Group)

3:00 PM - 3:15 PM

[2B17] Development of Highly Active Nano-alloy Catalyst for Selective Nitrile Hydrogenation

○Yoshihide Nishida¹, Chandan Chaudhari¹, Katsutoshi Sato^{1,2}, Katsutoshi Nagaoka¹ (1.

Department of Chemical Systems Engineering, Graduate school of Engineering, Nagoya University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

[2B18] Development of composite solid catalysts of Ir complexes and solid metal oxides for dehydrogenation reactions

○Kenji Wada¹, Daijiro Sorada², Qi Feng², Masaaki Nishioka³, Ken-ichi Fujita³ (1. Faculty of

Medicine, Kagawa University, 2. Graduate School of Engineering, Kagawa University, 3. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2B19] Effect of metal-oxide modification on the borylation of sp^3 C-O bond over supported Au catalysts

○Yohei Fukuta¹, Yuka Hachiya¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1. Tokyo Metropolitan

University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, 3. ESICB, 4. Research Center for Gold Chemistry)

3:45 PM - 4:00 PM

[2B20] Aromatic sp^2 C-H silylation by supported Au catalysts

○Ryuji Hirata¹, Tomoya Toyomasu¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1. Tokyo Metropolitan

University, 2. Research Center for Gold Hydrogen Energy-based Society, 3. ESICB, 4. Research Center for Gold Chemistry)

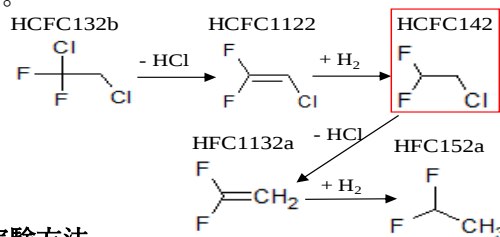
4:00 PM - 4:15 PM

1,2-Dichloro-1,1-difluoroethane (HCFC132b)の水素化脱塩素反応

(関大院理工*・東ソー・ファインケム(株)**)○川上 卓也*・高宮 裕樹**・佐々木 完治*
 佐野 誠*・三宅 孝典*

1. 緒言

ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)は、オゾン層の破壊や温室効果など環境問題に大きく関わる物質である。HCFCの一種であるHCFC132bの有効利用を目的とし、水素化脱塩素反応による1-chloro-2,2-difluoroethane (HCFC142)の合成を検討した。



2. 実験方法

2.1 触媒調製(含浸法)

脱塩化水素触媒: ZrO_2 (サンゴバン製, $S_{\text{BET}} = 103 \text{ m}^2/\text{g}$) 1.0 g に CsCl 水溶液 20 mL を加え、10 分攪拌、減圧乾燥の後、 450°C で 3 h 焼成して、10% CsCl/ZrO_2 を得た。

水素化触媒: SiO_2 (富士シリシア製, $S_{\text{BET}} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$) 1.0 g に Pd 担持率が 1% となるように $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 20 mL を加えた。また、第二元素として Ni が Pd に対してモル比で 3 倍になるように $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えた。1 h 攪拌、減圧乾燥後、窒素気流中で 400°C 、1 h 熱処理し、その後、室温まで降温後、 400°C 、1 h 水素還元して $\text{PdNi}_3/\text{SiO}_2$ 触媒を得た。

2.2 HCFC132b の水素化脱塩素反応

固定床常圧流通式反応装置を用いた。脱塩化水素触媒 0.40 g と水素化触媒 0.10 g をシリーズで充填し、 N_2 6.0 mL/min、 H_2 6.0 mL/min、1 h、脱塩化水素触媒は 300°C 、水素化触媒は 100°C で前処理した。 0°C に冷やした HCFC132b にバブラーで水素を流通し、反応管に供給した。反応後の気体の定性、定量には、それぞれ GC-MS、GC-FID を用いた。

3. 結果と考察

10% CsCl/ZrO_2 による HCFC132b の脱塩化水素反応では、 500°C で転化率、選択率ともに 90% を超え、安定して中間体の HCFC1122 が生成することが分かった。次に水素化触媒として Pd/SiO_2 触媒を組み合わせたと、目的物の HCFC142 が脱塩化水素され、さらに水素化された HFC1132a、HFC152a が得られた (Fig. 1)。Pd の脱塩化水素能と水素化能を調節する目的で Pd の合金化を検討した (Fig. 1)。PdNi₃/SiO₂ 合金触媒で 15% の HCFC142 の選択性が得られた。Fig. 2 に PdNi₃/SiO₂ 合金触媒での 230°C での経時変化を示した。目的物の選択率は時間の経過

とともに上昇し、約一時間で約 60% で一定となった。反応開始時は 0 価の Pd と Ni が存在するが、前段で生成した HCl により Ni が酸化され、目的物を生成する Pd と Ni から成る活性点が時間とともに増加したと推測した。水素還元を行わなかった PdNi₃/SiO₂ 触媒では目的物の選択性は低かったが、各生成物の変化の傾向は同じであった。合金化していない場合には、初め PdCl₂ と NiO が存在し、 H_2 と HCl により Pd と NiCl₂ に変化したと推測した。いまだ HFC1132a、HFC152a が多く副生しているため、Pd の脱塩化水素能をさらに低減する工夫が必要である。

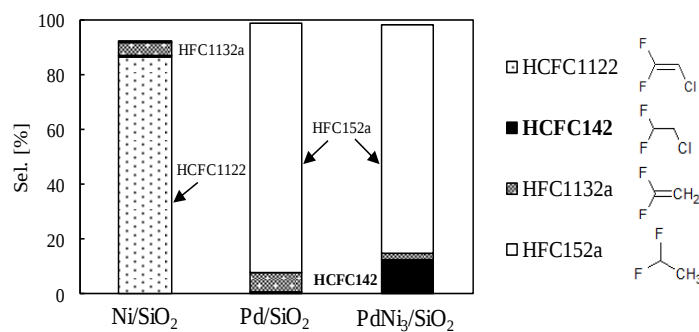


Fig. 1 Hydrodechlorination of HCFC132b on CsCl/ZrO_2 + various catalysts

HCFC132b: 1.90 mL/min, N_2 = 6.0 mL/min, H_2 = 6.0 mL/min (NTP)
 $W/F_{\text{Total}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ g-cat} \cdot \text{min/mL}$, Cat. 0.10 g, Temp. 230°C

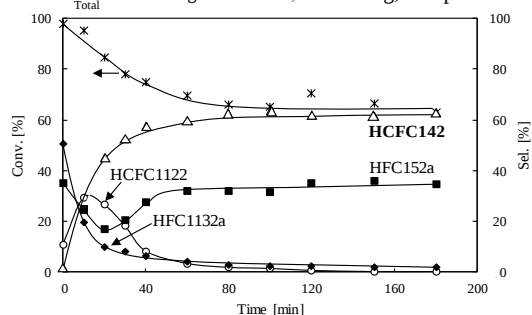


Fig. 2 Time-on-stream behavior of hydrodechlorination of HCFC132b on 10% CsCl/ZrO_2 + 1%PdNi₃/SiO₂

HCFC132b: 1.90 mL/min, H_2 = 18.0 mL/min (NTP)
 $W/F_{\text{Total}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ g-cat} \cdot \text{min/mL}$, Cat. 0.10 g, Temp. 230°C

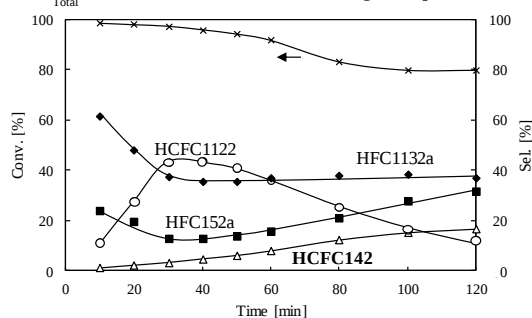


Fig. 3 Time-on-stream behavior of hydrodechlorination of HCFC132b on 10% CsCl/ZrO_2 + unreduced 1%PdNi₃/SiO₂
 Conditions: see Fig.2

ニトリルの選択的水素化反応に高い活性を示す ナノ合金触媒の開発

(名古屋大*, 京大触媒電池**)

にしだ よしひで
○西田 吉秀*, Chandan Chaudhari*, さとう かつとし
ながおか かつとし
佐藤 勝俊**, 永岡 勝俊*

1 緒言

アミンやイミン類は、有機合成における主要原料であり工業的にも広く用いられるため、その高効率な合成法の確立が求められている。アミンやイミンの合成法は複数報告されているが、我々は水素ガスによるニトリルの水素化反応に注目した。本反応の特徴として、原料が安価であり、原子効率が高いことが挙げられる。また、本反応では逐次的に 1 級アミン、2 級イミン、2 級アミンを得ることができるが、それらを選択的に合成することが難しく、これまでに様々な選択的合成用の触媒が開発されてきた。このような背景のもと、我々も高い活性と選択性を示す触媒の開発に取り組み、近年 2 級イミンの選択的合成に優れた性能を示す Rh ナノ粒子触媒を開発することに成功した¹。また、本 Rh 触媒の粒径を精密に最適化することで、常温常圧におけるニトリルからの 2 級イミン合成に世界で初めて成功した²。そこで本研究では、次なるターゲットプロダクトを 2 級アミンへ設定し、常温常圧で高い活性を示す金属ナノ粒子触媒の開発を行った。

2 実験

ワンポットの液相還元法により、ポリビニルピロリドン(PVP)で保護された金属ナノ粒子触媒を調製した。また 2 種の金属塩を使用することで触媒のバイメタル化を行った。

触媒評価には、バッチ式反応器を用いた。試験管に触媒粉末(1 mol%), ニトリル(1 mmol), ドデカン(内部標準)を取り、メタノール(0.5 mL)に分散させた。これに、水素ガスを充填したテドラバッグを接続し、ガスパージを行ってから常温常圧(25 °C, 1 bar H₂)で反応実験を行った。生成物の定性には GC-MS, 定量には GC-FID を用いた。

3 結果と考察

Table 1. Benzonitrile を用いた反応実験結果。

Metal	Size (nm)	PVP (wt%)	Conv. (%)	Yield (%)		
				(1)	(2)	(3)
Ru	3.2	81.8	0	0	0	0
Ir	1.8	78.7	5	0	0	3
Rh	5.0	82.0	21	0	13	0
Pd	4.9	82.0	12	9	0	1
Pt	4.3	71.7	13	0	1	9
PdPt	3.9	77.3	92	8	0	81
Pd+Pt	-	-	35	17	0	15

Table 1 に反応実験の結果を示す。活性金属として Pt を用いた場合、目的生成物である 2 級アミンが選択的に得られたが、その収率は僅か 9%であった。そこで活性の向上を目的に、金属の複合化を検討した。Ru, Rh, Pd, Ir, Pt から成るバイメタル触媒の活性評価を行ったところ、PdPt ナノ粒子が極めて高い転化率を示し、2 級アミンが選択的に得られることが分かった。一方、Pd と Pt モノメタルを物理混合しただけでは、それほど高い転化率は得られなかった。STEM-EDX 分析により PdPt ナノ粒子の構造を観察したところ(Fig. 1), Pd L と Pt L のマッピング像が綺麗に重なったことから、PdPt ナノ粒子は合金構造を有していると考えられ、合金構造の形成が活性向上に寄与したと予想される。

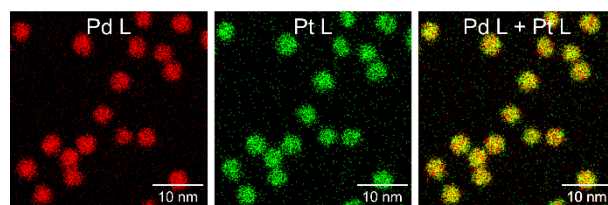


Fig. 1. PdPt ナノ粒子の EDX マッピング像。

References

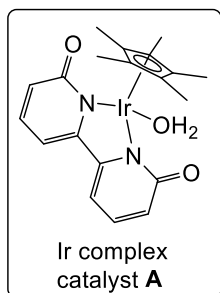
- 1). Y. Nishida et al., Chem. Lett., 47, 938 (2018)
- 2). Y. Nishida et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 62, 220 (2019)

イリジウム錯体と金属酸化物の複合による脱水素化用固体触媒の開発

(香川大医*・香川大院工**・京都大院人環***)^{わだ けんじ}○和田健司*・^{そらた だいじろう}空田大地郎**・
^{ひょうき}馮旗**・^{にしおかまさあき}西岡正明***・^{ふじた けんいち}藤田健一***

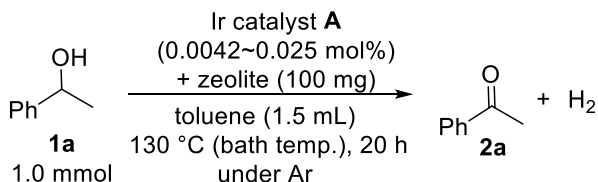
1. 緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は、現代化学の重要な課題の一つである。アルケンの脱水素シリル化反応に対して、イリジウム錯体と CeO_2 を組み合わせた触媒が、高選択的かつ再利用可能な触媒として機能することを報告した¹⁾。一方、アルコール等の脱水素は最も重要な合成反応の一つであり、藤田らは多様な脱水素反応に高活性を示すイリジウム錯体触媒を開発している^{2,3)}。そこで本研究では、Aqua(2,2'-bipyridine-6,6'-dionato)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium (III) (**A**)等のイリジウム錯体と NaY ゼオライト等の金属酸化物の複合による固体触媒開発を検討したので、報告する。



2. 実験方法

Pyrex 製 Schlenk 管 (内容積 20 mL) に所定量の Ir 錯体、ゼオライト (通常 100 mg)、基質および溶媒としてトルエンを加え、大気圧のアルゴン雰囲気下、バス温 130 °C において所定時間反応させた。なお、ゼオライトは触媒学会参照触媒を用いた。生成物の定性および定量分析は GC-MS, GC を用いて行った。



3. 実験結果および考察

種々の金属酸化物と Ir 錯体 **A** の共存下、1-フェニルエタノール (**1a**) の脱水素反応を検討した。高い基質/触媒比で NaY ゼオライトの添加が最も有効であり (表 1)、例えば、0.0042 mol%

以下の錯体 **A** のみを触媒とすると **2a** はほとんど得られないが、100 mg の NaY (触媒学会参照触媒 JRC-Z-Y5.3) 共存下では活性を維持した。なお、本条件下ではイリジウム錯体が存在しない場合には全く反応が進行しない。UV-Vis スペクトル等の検討結果から、イリジウム錯体のほぼ全量が NaY ゼオライトに速やかに吸着することを確認した。そこで、予め NaY に錯体 **3** を吸着させて固体触媒 (**A/Z-Y5.3** と表記) を調製したところ (Scheme 1)、錯体 **A** と NaY を混合した系をやや下回るものの、優れた活性を示した (表 1)。表面上のイリジウム種の状態の分光学的構造解析の結果と併せて報告する。

Scheme 1 吸着法による固体触媒の調製

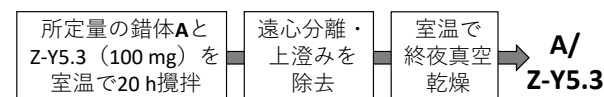


表 1 吸着法によって調製した固体触媒による 1-phenylethanol 脱水素反応

Entry	Catalyst (100 mg)	Complex A		Yield of 2a (%)
		(wt% as Ir)	(mol%)	
1	A/Z-Y5.3	0.050	0.025	>99
2		0.016	0.0084	76
3		0.0084	0.0042	34
4		0.0042	0.0021	19
5	A + Z-Y5.3		0.025	>99
6			0.0084	>99
7			0.0042	45

- 1) R. Kawahara, K. Fujita et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12790.
- 2) M. Shimizu, S. Inagaki, K. Fujita et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 2527.
- 3) S. Tsukada, K. Wada et al., *PCT/JP2015/053377*, *WO/2015/119244*.

金属酸化物修飾が担持 Au 触媒の sp^3 C-O 結合ボリル化に対する活性に与える影響

(都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***・京大 ESICB ****)

○福田 要平*・蜂屋 祐香*・三浦 大樹***・穴戸 哲也****

1. 緒言

アリルエステルのアリル位ボリル化は合成中間体として重要なアリルボロン酸誘導体を合成するための有用な手法である。これまでに、我々は担持金触媒が sp^3 C-O 結合のボリル化に高い活性を示し、アリルホウ素化合物を含む種々の有機ホウ素化合物をそれぞれ高収率で与えることを見出している¹⁾。そこで本研究では、Au 触媒上でのアリル位ホウ素化の反応機構解析に基づいて更なる触媒の高活性化を検討した結果、担持 Au 触媒に対して金属酸化物を修飾した触媒が sp^3 C-O 結合のボリル化反応に対してより高い活性を示すことを見出した。

2. 実験

担持 Au 触媒は析出沈殿法によって調製した。HAuCl₄ 水溶液を 70 °C に加温し、担体として TiO₂ を加えた。そこに 0.1 M の NaOH 水溶液加えて、溶液の pH を 7 に調整した。Au(OH)₃ が担体表面に析出した後、空気焼成、水素還元を行うことで、Au/TiO₂ 触媒を得た。続いて、所定量の各種金属前駆体水溶液を含浸担持し、300 °C で 1 時間空気焼成を行うことで金属酸化物修飾 Au 触媒(MxAu/TiO₂)とした。ここで x は Au に対する mol 比を表す。

3. 結果と考察

Au に対して mol 比 10%の金属酸化物を修飾した Au/TiO₂ 触媒を用いて、シンナミルアセテート(1a)のビス(ピナコラト)ジボロン(B₂pin₂; 2a)によるアリル位ボリル化反応を 40 °C で 15 min 検討した結果を Fig.1 に示す。V や Cr の金属酸化物を修飾した場合に、無修飾の触媒と比べて反応がより効率的に進行することがわかった。一方、修飾する金属種によっては顕著な活性の低下が確認された。

次に、V 酸化物を修飾した触媒について、V/Au 比の検討を行ったところ(Table 1)、目的生成物の収率は V/Au 比に対して、火山型のプロットを示し、Au に対して 10%の V を修飾した際に活性が最も高くなることがわかった。一方、V が過剰に含まれる触媒を用いた際に活性が大幅に低下したことから、過剰の V の修飾は活性点である Au の被覆をもたらすことが示唆された。

アリルエステルのボリル化の反応機構解析を行ったところ、カルボカチオン形成を経て反応が進行していること、また反応速度が B₂pin₂ 濃度に依存する

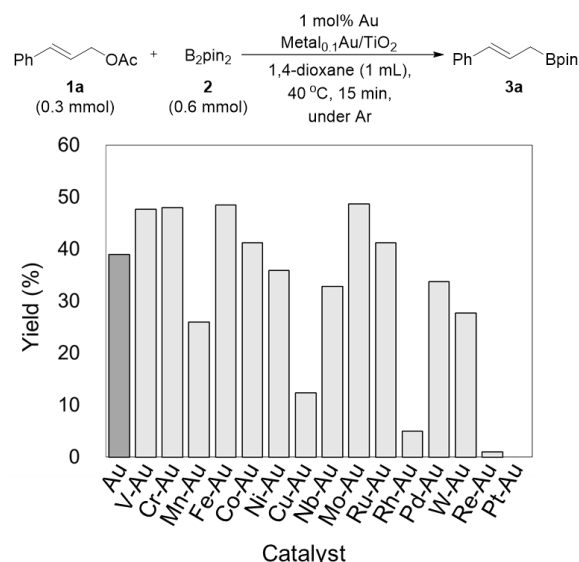


Fig.1 Effect of metal modification to Au/TiO₂ catalyst

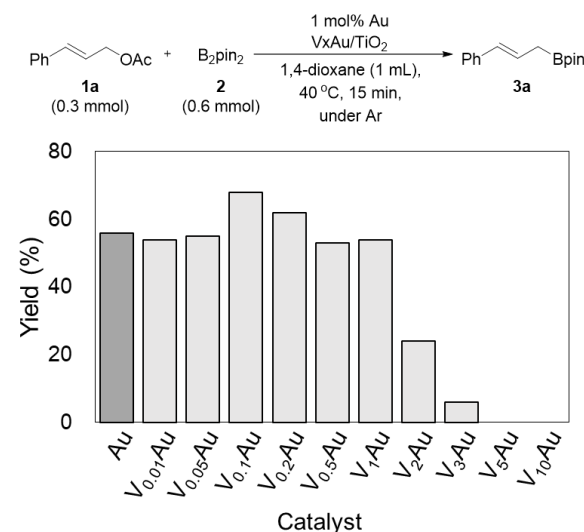


Fig.2 Effect of V/Au ratio

ことがわかった。このことから、触媒の酸性質による B₂pin₂ の活性化が効率的な反応の進行の鍵となっていることが示唆された。以上より、V 酸化物修飾による活性向上は Lewis 酸性質を持つ金属酸化物を Au ナノ粒子表面あるいはその周辺に配置することで B₂pin₂ の活性化が促進され、反応がより効率よく進行したものと推測した。

[1] H. Miura, Y. Hachiya, H. Nishio, Y. Fukuta, K. Kobayashi, Y. Masaki, T. Shishido, Submitted for publication.

担持 Au 触媒を用いた芳香族 sp^2 C-H 結合のシリル化

(都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***

・京大 ESICB ****)

ひらた りゅうじ とよます ともや みうら ひろき ししど てつや
○平田 竜士*・豊増 智也*・三浦 大樹*、*、*、*、*、*・空戸 哲也*、*、*、*、*、*、*、*、*、*、*

1. 緒言

有機分子中に多く存在する C-H 結合の直接的な官能基化は、様々な機能性材料の合成工程を短縮化できることから有用な手法とされている。特にアリアルシランは、医薬や農薬の優れた合成中間体として広く利用されていることから、近年芳香族 sp^2 C-H 結合のシリル化に関する研究が盛んに行われている。しかし、これまでの報告例はいずれも均一系触媒によるものであり、環境負荷の低減が可能な不均一系触媒を用いた反応開発が求められている。一方で近年、アルコールや末端アルキンのシリル化が、酸素雰囲気下において担持 Au 触媒により効率的に進行することが報告されている^[1,2]。本研究では、担持 Au 触媒を用いるアレーンの sp^2 C-H シリル化反応に分子状酸素の存在が必須であり、分子状酸素の存在下で目的生成物が高収率で得られることを見出した。

2. 実験

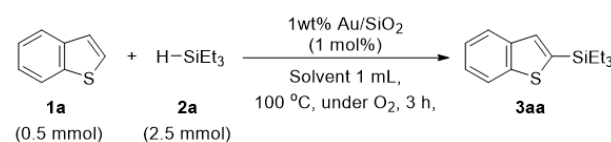
担持 Au 触媒は析出沈殿法によって調製した。蒸留水に金の前駆体($\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$, HAuCl_4), 各種担体を加え, NaOH を用いて pH を 7 もしくは 10 に調整し, 70°C にて 2 h 攪拌した。その後, 分離, 洗浄, 乾燥し, 500°C にて 1 h 焼成, 水素還元を行うことで担持 Au 触媒を得た。生成物の定性・定量には GC, GC-MS, NMR を用いた。

3. 結果と考察

Benzothiophene(**1a**)と triethylsilane(**2a**)の反応を酸素雰囲気下, dibutyl ether 溶媒中にて担持 Au 触媒を用いて検討したところ, 反応が効率的に進行し, benzothiophene の C2 位が選択的にシリル化された生成物(**3aa**)が収率 52 %で得られた(Table 1, entry 1). 一方で, SiO₂ 以外の担体に担持させた Au 触媒では低収率に留まった(Table 1, entries 2-4). Ar 雰囲気下では全く反応が進行せず, また Ar 雰囲気下で水素アクセプターとして cyclohexene を加えても反応が進行しなかったことから(Table 1, entries 5-6), 分子状酸素が基質の活性化に寄与していることが示唆された. 本反応はエーテル系溶媒を用いた場合に効率よく進行し(Table 1, entries 7-8), 特に diglyme を溶媒に用いた際に収率が 97%まで向上した. 次に, アレーンの基質適用範囲の検討を行ったところ, benzofuran や 1-methyl indole などの含酸素あるいは含素芳香族化合物に対してもシリル化反応が効率的に進行した. さらに, 1,4- dimethoxybenzene などの単純芳香族

化合物のシリル化反応に対しても本触媒系が有効であることが分かった (Table 2). 速度論的解析によりエーテル系溶媒、分子状酸素存在下という特徴的な条件で進行する本反応の反応機構を考察した. 基質の反応次数は **1a** が -0.4 次, **2a** が 0.3 次であるのに対し, O_2 の反応次数が 1 次と最も大きくなったことから, 本反応の律速段階には分子状酸素の関与する過程が含まれると考えられる.

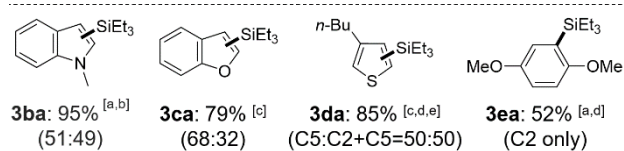
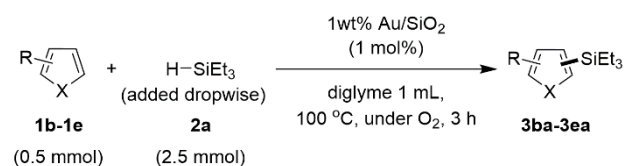
Table 1. Optimization of reaction conditions.



Entry	Catalyst	Solvent	Yield [%] ^[a]
1	Au/SiO ₂	dibutyl ether	52
2	Au/TiO ₂	dibutyl ether	4
3	Au/Al ₂ O ₃	dibutyl ether	21
4	Au/CeO ₂	dibutyl ether	10
5 ^[b]	Au/SiO ₂	dibutyl ether	0
6 ^[c]	Au/SiO ₂	dibutyl ether	0
7	Au/SiO ₂	toluene	9
8	Au/SiO₂	diglyme	97

[a] Determined by GC. [b] Under Ar. [c] Cyclohexene (2.5 mmol) was added under Ar.

Table 2. Scope of substrates.



Isolated yields were given. C2:C3 ratio is showed in the brackets. [a] GC yield. [b] Solvent: dibutyl ether. [c] At 85 °C. [d] At 120 °C. [e] For 24 h.

- [1] T. Mitsudome et al., *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14398-14402.
[2] K. Yamaguchi et al., *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 5737-5740