

Thu. Nov 11, 2021

Room-E

Fine chemicals

[1E01-04] Fine chemicals

Chair: Kiyoshi Kanie (Tohoku Univ.)

9:15 AM - 10:15 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E01] Constructing photoredox system with platinum nanoparticles of pyruvate conversion to lactate and revealing the reaction mechanism

OYu Kita¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1E02] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of benzoxazoles via dehydrogenative or hydrogen transfer pathways

Han Yu¹, OKenji Wada¹, Feng Qi¹ (1. Kagawa University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1E03] Preparation of silica supported Pt nanoparticles using immobilized platinum complex on silica

OToshiki Nishitoba¹, Yusuke Ishizaka², Kazuhiro Matsumoto¹, Katsuhiko Takeuchi¹, Choi Jun-Chul^{1,2} (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba.)

9:45 AM - 10:00 AM

[1E04] Scale-up of Amberlyst A26-Catalyzed Aldol Condensation of α -Tetralone with Benzaldehyde under Continuous-Flow Conditions

OYasukazu Kobayashi¹, Yasuharu Morii³, Teruhiko Tanaka¹, Nagatoshi Koumura¹, Hajime Kawanami¹, Koichiro Masuda¹, Shun-ya Onozawa¹, Kazuhiko Sato¹, Shū Kobayashi^{2,1} (1. Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 3. EYELA)

10:00 AM - 10:15 AM

Fine chemicals

[1E01-04] Fine chemicals

Chair: Kiyoshi Kanie (Tohoku Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 9:15 AM - 10:15 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E01] Constructing photoredox system with platinum nanoparticles of pyruvate conversion to lactate and revealing the reaction mechanism

○Yu Kita¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

9:15 AM - 9:30 AM

[1E02] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of benzoxazoles via dehydrogenative or hydrogen transfer pathways

Han Yu¹, OKenji Wada¹, Feng Qi¹ (1. Kagawa University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1E03] Preparation of silica supported Pt nanoparticles using immobilized platinum complex on silica

○Toshiki Nishitoba¹, Yusuke Ishizaka², Kazuhiro Matsumoto¹, Katsuhiko Takeuchi¹, Choi Jun-Chul^{1,2} (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba.)

9:45 AM - 10:00 AM

[1E04] Scale-up of Amberlyst A26-Catalyzed Aldol Condensation of α -Tetralone with Benzaldehyde under Continuous-Flow Conditions

○Yasukazu Kobayashi¹, Yasuharu Morii³, Teruhiko Tanaka¹, Nagatoshi Koumura¹, Hajime Kawanami¹, Koichiro Masuda¹, Shun-ya Onozawa¹, Kazuhiko Sato¹, Shū Kobayashi^{2,1} (1. Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 3. EYELA)

10:00 AM - 10:15 AM

白金微粒子を触媒とした ピルビン酸光還元系の構築および乳酸生成機構

(大阪市大) ○紀太^{きた} 悠・東^{ゆう ひがし} 正信・天尾^{まさのぶ あまお} 豊^{ゆたか}

1. 緒言

近年、環境問題の一つであるプラスチック汚染が生態系に深刻な影響を及ぼし、その解決策として生分解性高分子が注目されている。再生可能エネルギーである太陽光と地球温暖化の原因物質である CO₂ から生分解性高分子を合成することができれば、新たな CO₂ 利用技術および生分解性高分子合成法の確立につながる。そこで本研究は、生分解性高分子の一つであるポリ乳酸を CO₂ と光エネルギーからピルビン酸、乳酸を経てポリ乳酸の合成を目的とした。本発表は、その過程の中のピルビン酸光還元に基づく乳酸生成に関する研究を報告する。ピルビン酸の光還元には、可視光駆動型水素発生系で用いられる可視光増感剤、電子伝達体およびポリビニルピロリドンで分散した白金ナノ微粒子 (Pt-PVP) からなる光酸化還元系¹⁾を適用した (図 1)。

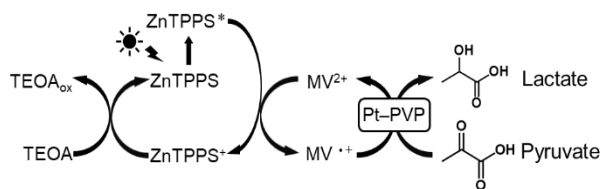


図 1. 電子供与体にトリエタノールアミン (TEOA), 可視光増感剤に亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (ZnTPPS), 電子伝達体にメチルビオローゲン (MV), 触媒に Pt-PVP を用いた可視光駆動型選択的ピルビン酸還元系

2. 実験

TEOA (0.20 M), ZnTPPS (17 μM), MV (1.0 mM), Pt-PVP (白金換算 ; 160 μM) およびピルビン酸 Na (0 ~10 mM) を含む反応溶液にハロゲンランプを光源に用い可視光を照射することで反応を開始した。原料であるピルビン酸および生成した乳酸はイオンクロマトグラフィーにより定量した。

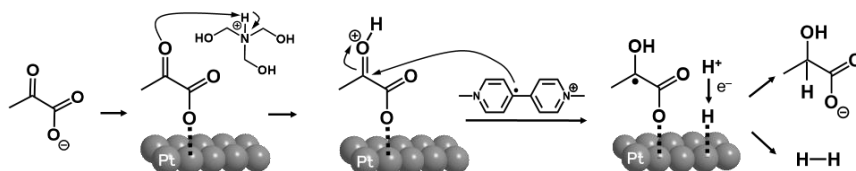


図 2. 推定乳酸生成機構

3. 結果と考察

TEOA, ZnTPPS, MV, Pt-PVP およびピルビン酸 Na (2 mM) を含む反応溶液に可視光を 24 時間照射した結果、光照射時間とともに定常的に乳酸が生成し、ピルビン酸の約 40%が乳酸へと還元された²⁾。

この反応系では、乳酸生成に加え水素生成が同時に進行し、水素は溶媒中のプロトンが白金に吸着して発生したと考えられる。乳酸および水素生成は競争的に進行しており、ピルビン酸初濃度を高くすることで水素生成を抑制し、乳酸生成のみ促進することに成功した。

次に、ピルビン酸光還元系に対する pH の影響を調べた。塩基性条件では乳酸および水素生成の両者ともが抑制された。これは乳酸および水素生成にはどちらもプロトンを必要とするため、プロトン濃度の低い塩基性条件では両者とも抑制されたと考えられる。これに対し酸性条件では、プロトン濃度が高いにも関わらず、水素生成は抑制され乳酸生成のみ促進された。この現象を明らかにするために、プロトン化された TEOA 濃度 ([TEOAH⁺]) および乳酸生成の相関関係を調べた。その結果、[TEOAH⁺]が高くなるにつれて乳酸生成が増加した。酸性条件下では TEOA の大部分が TEOAH⁺として存在しており、ピルビン酸のカルボニル基のプロトン化を促進することが示唆された。したがって、[TEOAH⁺]の高い酸性条件では乳酸生成が促進されたと考える。

これらの結果を踏まえ、ピルビン酸光還元系に基づく乳酸生成機構を推定した (図 2)。

1) Y. Amao, *ChemCatChem*, **3**, 458 (2011) .

2) Y. Kita, Y. Amao, *New J. Chem.*, **45**, 11461 (2021) .

脱水素および水素移動型ベンゾオキサゾール合成に有効な担持イリジウム触媒の開発

(香川大院工*・香川大医**) 余 涵*・ 〇 和田健司**・ 馮 旗*

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。我々はベンゾイミダゾール等の種々の含窒素有機化合物の脱水素型および水素移動型合成反応や、アンモニア水等のN-アルキル化反応に有効な、担持イリジウム触媒を開発した¹⁾。本研究では、2-アミノフェノールあるいは2-ニトロフェノールと、第一級アルコール間の反応によるベンゾオキサゾール類合成に対して、優れた活性を有する担持イリジウム触媒を開発したので、報告する²⁾。

2. 実験方法

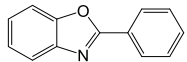
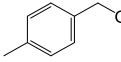
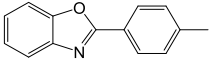
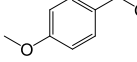
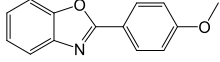
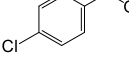
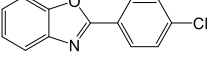
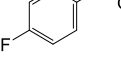
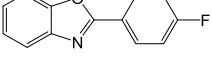
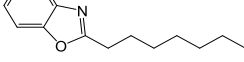
酸化チタン担持触媒は、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod; 1,5-cyclooctadiene) の THF 溶液に、触媒学会参照触媒 (JRC) 酸化チタン等の担体を含浸・乾燥後、水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管 (内容積 20 mL) を用いた。所定量の Ir 触媒、2-アミノフェノールあるいは2-ニトロフェノール、および第一級アルコールを加え、大気圧のアルゴン雰囲気下、冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物はカラムクロマトグラフィーで分離精製し、定性および定量分析は NMR, GC-MS, GC を用いて行った。

3. 実験結果および考察

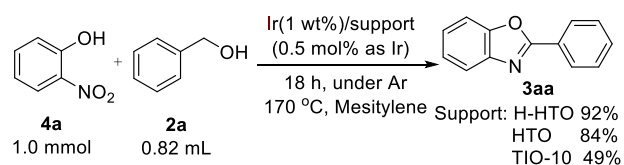
種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下、2-アミノフェノール (**1a**) とベンジルアルコール (**2a**) 間の反応を検討したところ、特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示した。触媒活性は、チタニア担体、イリジウム前駆体およびイリジウム担持量に依存し、特に $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) をイリジウム前駆体とする JRC (触媒学会参照触媒) -TIO-10 担持触媒が最も高活性を示した。本触媒は多様な第一級アルコールに適用可能で、それぞれ対応するベンゾオキサゾールが良好な収率で得られた。また、本触媒は容易に回収・再利用可能であり、反応加熱時ろ過試験等の結果から不均一系触媒として機能してい

ることが示された。有効な触媒の表面には直径 2 nm 未満の高度に分散し容易に還元可能なイリジウム種が形成されており、優れた触媒活性の要因であると推察される。

Table 1. Scope of primary alcohols for the acceptor-less dehydrogenative synthesis of benzoxazoles.

$\text{1a} + \text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{170 } ^\circ\text{C, Mesitylene}]{\text{Ir(2 wt\%)/TIO-10 (1.0 mol\% as Ir), 20 h, under Ar}} \text{3a}$		
Substrate	Product	Yield (%)
 2a	 3aa	81
 2b	 3ab	68
 2c	 3ac	99
 2d	 3ad	90
 2e	 3ae	99
 2f	 3af	40

一方、2-ニトロフェノール (**4a**) を原料とする水素移動型反応には、層状チタン酸 (HTO) を担体前駆体として用いて調製したイリジウム触媒が特に有効であった。



- For example, K. Wada, H. Yu et al., Chin. Chem. Lett. 31, 605 (2020); H. Yu, K. Wada et al., Catal. Today 375, 410 (2021); H. Yu, K. Wada et al., ChemCatChem 13, 3588 (2021).
- H. Yu, K. Wada et al., J. Jpn. Petro. Inst. 64, 271 (2021).

シリカ固定化白金ジシリケート錯体を前駆体とした担持 Pt ナノ粒子の調製

(産総研*・筑波大**) ○西鳥羽 俊貴*・石坂 悠介**・松本 和弘*
 ・竹内 勝彦*・ちゅう じゅんちゅうる*・ちゅう じゅんちゅうる*

1. 緒言

担持 Pt ナノ粒子は、水素化反応、酸化反応などの触媒として幅広く利用されており、盛んに研究されている。金属担持触媒の調製では含浸法がよく用いられているが、非晶質担体上への担持を行う場合、担持金属種は多様な表面状態を取り、生成した Pt 種の均一化が困難だと言われている。¹⁾ 本研究では、白金ジシリケート錯体をシリカに固定化し、ここから担持白金ナノ粒子を調製することで、調製時の凝集や非晶質シリカ担体由来の不均一性の影響を取り除いた Pt ナノ粒子の調製を行い、その触媒特性を明らかにした。

2. 実験

白金ジシリケート錯体の合成、および担体であるフュームドシリカ Aerosil-200 への固定化は既報に従って行い、3wt%の白金を固定化したシリカ固定化白金ジシリケート錯体を調製した。²⁾ その後、酸素雰囲気下、所定温度で2時間処理し、シリカ担持 Pt ナノ粒子(3wt% Pt/Silica-A) を調製した。また、比較として 3wt%の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 錯体を前駆体とし、含浸法により担持したシリカ担持 Pt ナノ粒子(3wt% Pt/Silica-B) の調製もおこなった。調製した Pt 粒子の粒子径、粒度分布を STEM 画像により、触媒活性をシクロオクテンの水素化反応により評価した。

3. 結果および考察

図1には 300℃ で焼成したときの各試料の STEM 画像および粒度分布を示しており、どちらの試料においても Pt 粒子の生成が確認された。試料の粒子径を比較したところ、3wt%Pt/Silica-A は 3wt%Pt/Silica-B よりも平均粒子径が小さいことがわかった。これは、白金ジシリケート錯体を固定化することにより、焼成前段階においてあらかじめ Pt 種が高分散化されていたためだと考えられる。³⁾ Fig. 2 には 150、300、450℃ で焼成・還元を行った試料のシクロオクテン

の水素化反応結果を示した。3wt% Pt/Silica-A は、焼成・還元温度にほとんど依存せず、90%以上の収率を示しており、3wt% Pt/Silica-B よりも高活性を示した。シクロオクテンの水素化活性は表面 Pt 粒子数に依存することが知られていることから、⁴⁾ 3wt% Pt/Silica-A の粒子径が小さいことが支持された。

これらの結果から、白金ジシリケート錯体固定化シリカを経由し、ナノ粒子担持シリカを調製することで、低温での Pt 種の粒子化や熱安定性の向上が実現されるものと期待される。当日発表では、これら高活性の要因についても報告する。

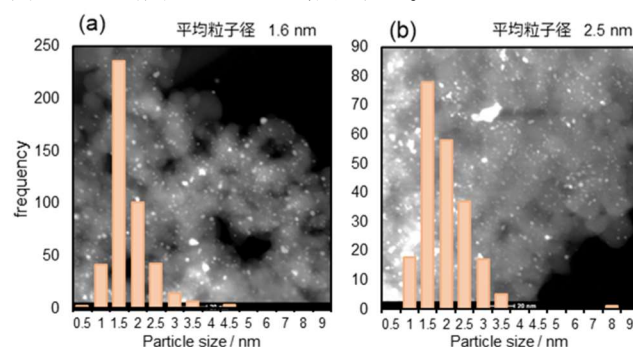


図1 Pt ナノ粒子担持シリカの STEM 像と粒度分布 (a) 3wt%Pt/Silica-A、(b) 3wt%Pt/Silica-B

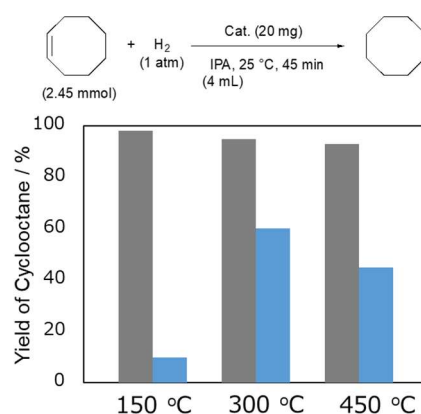


図2 シクロオクテン水素化活性と焼成・還元温度の関係
 ■: 3wt% Pt/Silica-A、■: 3wt% Pt/Silica-B

- 1) C. S. Ewing et al., *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 2503
- 2) Y. Ishizaka et al., *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 12069
- 3) P. Laurent et al., *Dalton Trans.* 42 (2013) 238
- 4) M. Boudart et al., *J. Mol. Catal.* 30 (1985) 27

ベンチスケールレベルのフロー有機合成装置を用いた アルドール縮合反応の評価

(産総研*・東京理化学器械**・東京大***) の ^{こばやしやすかず}小林靖和*・^{もりいやすはる}森井康晴**・^{たなかてるひこ}田中輝彦*・
^{こうむらながとし}甲村長利*・^{かわなみはじめ}川波肇*・^{ますだこういちろう}増田光一郎*・^{おのざわしゅんや}小野澤俊也*・^{さとうかずひこ}佐藤一彦*・^{こばやししゅう}小林修*,***

1. 緒言

従来のバッチ法と比較して、フロー法は生産性が高く、かつ、廃棄物の排出が抑えられる点や操作性向上の利点があり、バッチ法からフロー法への代替が望まれる。共同研究先の東京大学小林研究室ではごく最近、連続フロー条件下でのアルドール縮合反応において、アンバーリスト A26 が触媒として高い活性と安定性を示すことを見出している¹⁾。本発表では、開発したベンチスケールレベルのフロー有機合成装置を用いて当該反応のスケールアップを検討した内容を発表する。また、バッチ反応とフロー反応において速度定数(k)と活性化エネルギー(Ea)を取得し、比較することで反応様式の違いを考察した。

2. 実験

市販の小型フロー装置（～10mL/min）および今回新たに開発した大型の固定床流通式反応装置（～100mL/min）を用いて反応を評価した。まず、小型装置には5gの、大型装置においては223gの洗浄したアンバーリスト A26 を触媒カラムに充填し、反応器に設置した。次にトルエン/エタノール(=9/1)溶媒を0.15 mL/min または 6.7 mL/min で流通させながら 60 °C に昇温した。温度が安定化した後に流通液を溶媒から α -tetralone (1a) と benzaldehyde (2a) を含む基質溶液(0.1 M)に切替え反応を開始した。触媒層内部は、熱電対を挿入して反応中の内部温度変化を常時記録した。反応後の基質と生成物(3a)の定量分析には、GC-FID を用いた。

フローとバッチの反応様式を議論するために、k と Ea の算出を行った。バッチ反応において、基質濃度 0.05 M を一定のまま、反応温度(40/50/60°C)と触媒使用量(2/5/10 g)を変化させて k を算出した。フロー反応において、基質濃度 0.05 M と触媒重量 5 g を一定のまま、反応温度(40/50/60°C)と基質溶液の流通速度(1.0/2.0/3.5/5.0 mL/min)を変化させて k を算出した。両様式において、Ea はアレニウスプロットにより算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、小型装置および大型装置を用いて得られた収率の経時変化を示す。反応装置の大小によらず、およそ 80% の安定した収率を得た。小型装置と大型装置の生産速度はそれぞれ 0.2 g/h と 8 g/h であった。反応中の内部温度変化をモニタリングした結果、装置によらず、 ± 2 °C 以内の温度分布と温度変動が得られた。これらの結果より、大型装置を用いたスケールアップ検討において、安定した温度制御のもと約 40 倍の生産速度が得られることを実証した。

Table 1 に得られた k と Ea を示す。両様式の Ea に大きな差異は見られなかった。一方、フロー反応の k 値はバッチ反応の 5.1-5.9 倍であった。このことから、バッチ反応と比較してフロー反応ではより効率的に反応が進行する優位性が示された。

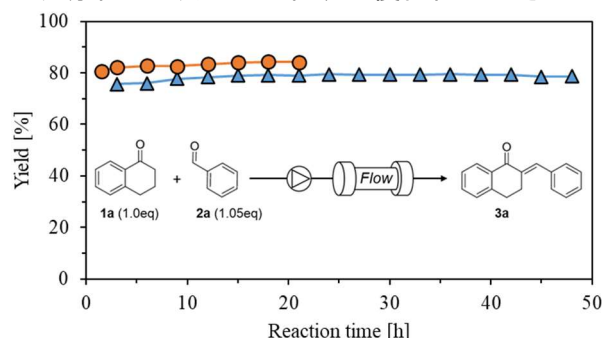


Fig. 1 収率の時間変化

△: 小型装置 (0.1 M, 0.15 mL/min, 60 °C, 5 g-cat)
○: 大型装置 (0.1 M, 6.7 mL/min, 60 °C, 223 g-cat)

Table 1. バッチとフローにおける k と Ea の比較

Temp [°C]	Batch mode		Flow mode	
	k [L ² /mol/kg/s]	Ea [kJ/mol]	k [L ² /mol/kg/s]	Ea [kJ/mol]
60	0.042	55.6	0.216	48.1
50	0.024		0.141	
40	0.012		0.071	

謝辞：この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られた。

1) B. Laroche, Y. Saito, H. Ishitani and S. Kobayashi, Org. Process Res. Dev., 23(5), 961–967 (2019).