

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

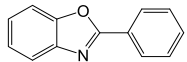
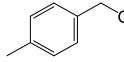
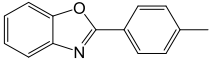
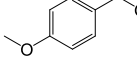
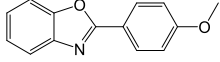
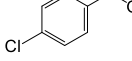
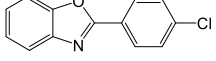
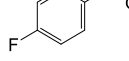
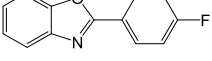
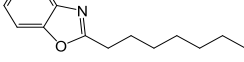
酸化チタン担持触媒は、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod; 1,5-cyclooctadiene) の THF 溶液に、触媒学会参照触媒 (JRC) 酸化チタン等の担体を含浸・乾燥後、水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管 (内容積 20 mL) を用いた。所定量の Ir 触媒、2-アミノフェノールあるいは2-ニトロフェノール、および第一級アルコールを加え、大気圧のアルゴン雰囲気下、冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物はカラムクロマトグラフィーで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

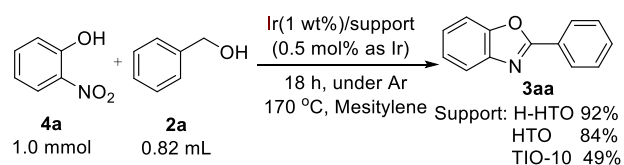
種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下、2-アミノフェノール (**1a**) とベンジルアルコール (**2a**) 間の反応を検討したところ、特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示した。触媒活性は、チタニア担体、イリジウム前駆体およびイリジウム担持量に依存し、特に $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) をイリジウム前駆体とする JRC (触媒学会参照触媒) -TIO-10 担持触媒が最も高活性を示した。本触媒は多様な第一級アルコールに適用可能で、それぞれ対応するベンゾオキサゾールが良好な収率で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