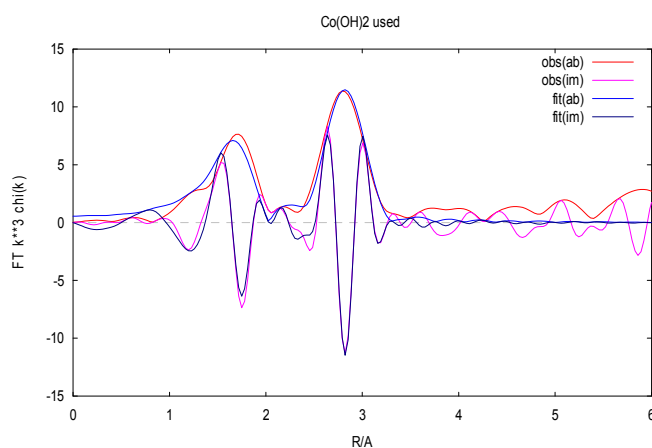


# コバルト含有酸化物の構造解析と ベンズイミダゾール誘導体合成の触媒作用 XAFS analysis on cobalt containing oxides and catalysis for benzimidazole derivatives

M.A.Chari, D. Shobha, 野口将希、栗木陽介、佐々木岳彦・東大院新領域

我々はコバルト酸化物・水酸化物のナノ粒子の構造制御や、骨格中にコバルト酸化物を組み込んだメソポーラスマテリアルの合成を行っている。これらの構造解析において、XAFS は重要な役割を果たしている。これらの研究を通して、コバルト酸化物・水酸化物がベンズイミダゾール誘導体の室温合成に活性な触媒であることを見いだしたので、構造解析と合わせてその触媒作用を報告する。ベンズイミダゾール誘導体は様々な薬理作用を示すために、重要な化合物群であり、これらの合成のために、様々な均一系・不均一系触媒が報告されている。通常採用されている反応条件は、90°C以上の還流条件で、数時間以上の反応時間を要する場合が多い。反応物として、1,2-フェニレンジアミンとベンズアルデヒド誘導体で、脱水・縮合環化が進行するのであるが、反応温度が高くと、副生成物の生成が無視できなくなる。この観点からも、より低温での反応条件が望ましい。今回、我々は、様々なコバルト酸化物・水酸化物、メソポーラスマテリアル中に調製したコバルト酸化物が室温条件で、1.5-3 時間の反応時間で、82-90%の高収率で反応が進行することを見いだした。また、これらの固体触媒は、反応後、回収、洗浄することで、高い再利用性を示している。図1に、コバルト水酸化物( $\text{Co}^{2+}$ )を反応させた後で回収して測定した Co k 端 EXAFS の測定(室温・透過測定)・解析結果を示す。解析には、FEFF8.4 と Feffit を用いた。kは3から12  $\text{\AA}^{-1}$ 、Rは1から3.2  $\text{\AA}$ の範囲



でフィッティングを行っている。二つのシェルに対して、コバルト水酸化物の結晶構造の Co-O (2.088  $\text{\AA}$ )、Co-Co (3.196  $\text{\AA}$ ) で R 因子 2.49% でフィッティングできた。反応前後での変化は見いだされず、水酸化物のバルク構造が保たれることが確認された。これは触媒が再利用可能であることと対応している。

図1 反応終了後に測定したコバルト水酸化物の Co-K 端 EXAFS 測定(フーリエ変換)、振幅、虚数部の測定値とフィッティング結果を示している。