

固体表面の多機能触媒作用による環境調和型ファインケミカルズ合成 Multifunctional Catalytic Surface for Environmentally-benign Fine Chemicals Synthesis

本倉 健

MOTOKURA, K.

226-8502 横浜市緑区長津田町 4259 G1-19 東京工業大学 物質理工学院

TEL: +81-45-924-5569, FAX: +81-45-924-5569, E-mail: motokura.k.ab@m.titech.ac.jp

Multiactive site catalysts have been developed for environmentally-benign organic synthetic reactions. Silica surface with a metal complex and organic functionality enabled highly efficient carbon-carbon/carbon-heteroatom bond-forming reactions. Cooperativity between surface Pd complex and silanol groups realized allylation reaction with allylic alcohol. The catalyst design concept has also been applied to transformation of carbon dioxide to cyclic carbonate and reduced products.

固体表面へ複数の機能を付与した多機能触媒を開発し、環境調和型のファインケミカルズ合成を実現した。一般的に、均一系で用いられる活性種を担体表面に固定すると、表面の立体障害や固定化による構造変化によって触媒活性が低下すると考えられてきた。筆者らは金属錯体や有機分子触媒など、複数の活性種を導入した固体表面による協奏的触媒作用を活用することで、固定化触媒であるにもかかわらずファインケミカルズ合成に極めて高活性を示す種々の触媒開発に成功した。具体的には、(i) 触媒金属量を大幅に低減した炭素-炭素/ヘテロ原子結合形成反応、(ii) 水のみを副生成物とするアリル化反応、(iii) 二酸化炭素の変換反応、を実現した。

固体酸であるシリカ-アルミナ等に塩基性のアミノ基を導入することで、両者が協奏的に機能し求核付加型の反応が加速される^{1,2}。この現象は、酸・塩基だけでなく、金属錯体を活性種とする反応にも応用することができる³。例えば、Rh 錯体とアミノ基を同一固体表面に共存させると、Rh 錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応が加速されることを見出した^{4,5}。この反応における Rh 基準の触媒回転数は 170 万回に達することが分かった。固体表面での協奏的触媒作用を活用することで、貴金属触媒使用量の大幅な低減が可能となる。

シリカ表面に Pd 錯体を導入した触媒では、担体表面に残存したシラノール基 (Si-OH) と基質であるアリルアルコールが水素結合を形成するこ

とで、Pd 錯体とアリルアルコールとの反応が加速されることが分かった⁶。求核剤のアリル化反応にこの触媒を適用することで、水のみを副生成物とする反応系を実現した。

協奏的活性化の概念を CO₂ の変換反応へと展開した。シリカ表面に第 4 級アンモニウム塩を固定した触媒では、担体表面 Si-OH 基とアンモニウム塩の Lewis 塩基性によって、エポキシドと CO₂ からの環状カーボネート合成が加速された⁷。さらに、Cu 錯体触媒⁸やアルキルアンモニウム塩触媒^{9,10}が CO₂ とヒドロシランとの反応に高活性を示す分子触媒となることを見出し、一部の触媒に関しては固定化にも成功し¹¹、ワンポットでのシリルカーボネート合成へと展開した¹²。

文献, References

- 1) K. Motokura, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9540.
- 2) K. Motokura, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7944.
- 3) H. Noda, K. Motokura, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 8017.
- 4) K. Motokura, et al. *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4637.
- 5) K. Maeda, K. Motokura, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 14556.
- 6) K. Motokura, et al. *ChemCatChem*, 2018, **10**, 4536.
- 7) K. Motokura, et al. *Green Chem.*, 2009, **11**, 1876.
- 8) K. Motokura, et al. *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 10030.
- 9) R. A. Pramudita, K. Motokura, *Green Chem.*, 2018, **20**, 4834.
- 10) K. Motokura, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 11056.
- 11) R. A. Pramudita, K. Motokura, et al. *Chem. Lett.* 2019, **48**, 1417.
- 12) K. Usui, K. Motokura, et al. *Org. Lett.*, 2019, **21**, 937