

酸化セリウムを触媒としたアミド合成

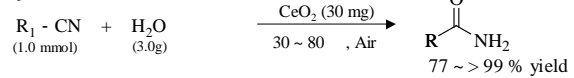
(名古屋大*1・北海道大*2) 田村正純*1・若杉浩子*1・殿村拓也*1・清水研一*2・薩摩篤*1

アミド合成反応(ニトリルの水和反応, アミド交換反応, ニトリルからのone-potアルキルアミド化反応)は一般的に, 強酸等を用いた多段階合成や高温条件で行われており, さらに, 反応と共に有害な廃棄物を副生する. そのため, 高活性かつ環境負荷の少ない触媒の開発が求められている. そのような触媒の中でも, 回収再利用可能な環境負荷の低い固体触媒の開発が望まれる.

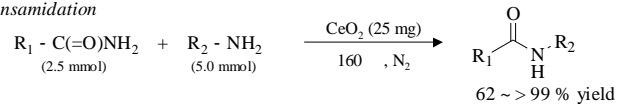
本研究では, 各種金属酸化物を用い検討を行った結果, CeO_2 がアミド合成反応(ニトリルの水和反応, アミド交換反応, ニトリルからのone-potアルキルアミド化反応)に高活性, 高選択性を示すことを見出した (Scheme 1).

注目すべき点として, ニトリルの水和反応において, 結核用医薬品である pyrazinecarboxamideの合成原料である

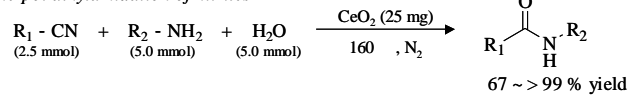
Hydration of nitriles



Transamidation



One-pot alkylamidation of nitriles



Scheme 1 Amide syntheses by CeO_2 catalyst

pyrazinecarbonitrileに非常に高い水和活性を示した (反応温度100℃, 反応速度1001 mmol g⁻¹ h⁻¹). 本活性は酵素などの既存触媒の活性を遥かに上回ることがわかった. さらに, CeO_2 を3回回収再利用して反応を行ったところ, 活性, 選択性の低下はほとんど見られなかったことから, 再利用可能な触媒であることもわかった. 基質適応性について検討を行った結果, ニトリルのα位にヘテロ原子を有する基質において選択的(基質特異的)に反応が進行することがわかった. 基本的な検討により, 本系における基質特異的ニトリル水和の反応機構を提案した(下図).

