

銀アルミナ触媒の脱水素・水素化能を利用した One-pot C-C,C-N 結合形成反応
(名古屋大) 清水研一・佐藤 涼佑・西村 雅翔・薩摩 篤

低活性な sp³ 炭素やアミン中の窒素原子へのアルキル化反応はハロゲン化物を経由する多段階法が一般的であるが、有害な廃棄物を副生するうえに、単離・精製プロセスを繰り返すため合成収率・原子利用効率が低い。我々は既に、銀アルミナ触媒が酸化剤非存在下でアルコール脱水素能を示すことを見出している。本研究では銀アルミナ触媒が塩基性または酸性助触媒の共存下で、アルコールをアルキル化剤とする (1)C-C 結合形成反応 (1 級アルコールと 2 級アルコールの C-C カップリング反応, (2)C-N 結合形成反応 (アルコールによるアミンの N-アルキル化) に活性を示すことを見出した。図 1 に示すように、反応(1)はアルコールの脱水素(ステップ 1), 交差アルドール縮合による C-C 結合形成 (ステップ 2), 縮合生成物中の C=C 結合の水素化 (ステップ 3) により進行する。ステップ 1, 3 は銀クラスターとアルミナ担体の酸塩基点が、ステップ 2 は塩基性助触媒 (炭酸セシウム) が担う。反応(2)においても、アルコールの脱水素, C-N 結合形成, 中間体 (イミン) の水素化の 3 ステップがワンポット (中間生成物の単離・精製を行わずに一気に目的化合物を合成する手法) で進行し、銀クラスター、担体の酸塩基点、酸性助触媒の共同効果が重要な役割をこなう。

これまで、この種の反応には白金族の原子を有機分子 (配位子) で安定化させた分子 (錯体) を溶媒に溶かした触媒が研究されてきたが、実用性の向上のためには安価かつ分離回収の容易な固体触媒による代替化が必須であった。銀は安価ではあるが、触媒としての反応性は白金族に劣るとされてきた。本研究の成果は、高価な白金族元素や有機配位子を用いなくても、白金族錯体に匹敵する有機合成用固体触媒が設計できることを示しており、今後、化学合成プロセスにおける触媒の低コスト化につながる可能性がある。

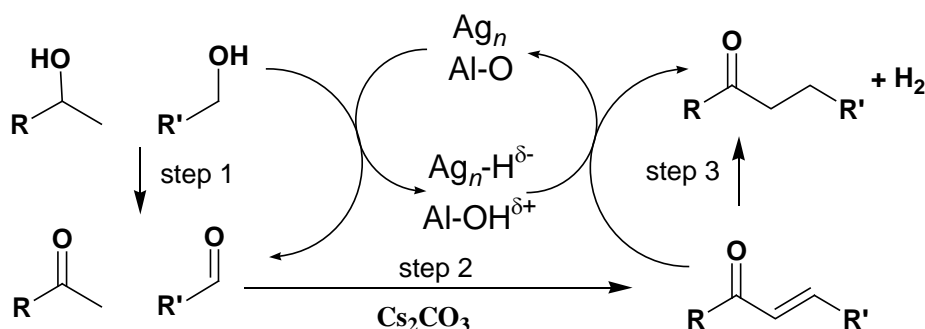
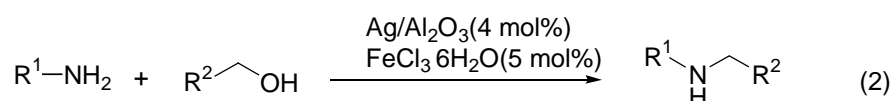
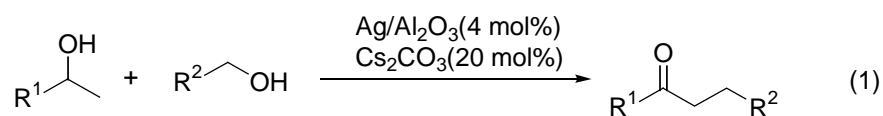


図 1 C-C 結合形成反応(1)の反応機構