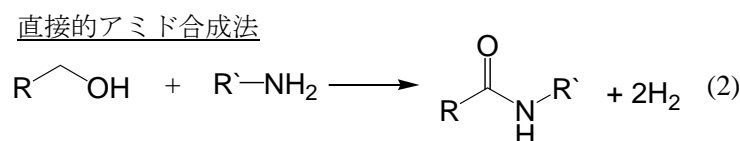
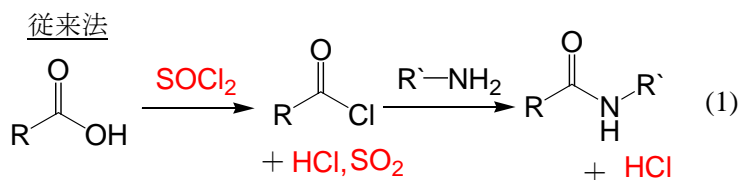


# Ag/アルミナ触媒を用いたアルコールとアミンからの直接的アミド合成における活性種

(名古屋大) ○大島啓一郎・清水研一・薩摩 篤

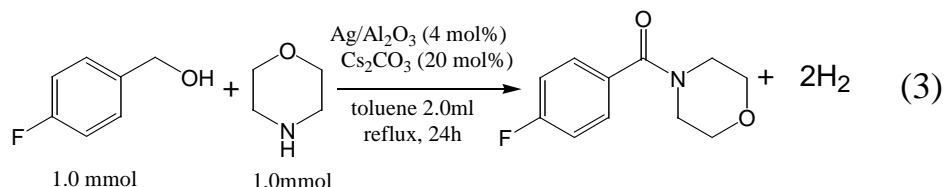
有機合成、化成品合成において有用なアミドの合成は多量の廃棄物を生じる点が問題であり、グリーンケミストリーの観点から改善の余地がある。例えば、酸塩化物を用いる従来法(式1)では、毒性の試薬(SOCl<sub>2</sub>)を使った多段階反応であり、反応後に化学量論量の塩酸や二酸化硫黄などの有害廃棄物が生じる。これに対し、触媒を用いてアルコールとアミンから一段階でアミドを合成するプロセスは副生成物が水素のみであるため、原子利用率が極めて高い(式2)。本反応の報告例は2例あるが、いずれも白金族錯体を用いたものである。経済性・環境調和性の観点から、より安価な固体触媒の開発が望まれる。

我々は非白金族系固体触媒である Ag/アルミナ触媒と炭酸セシウム存在下、アルコールとアミンを反応させることによりアミドが効率的に得られることを見出した<sup>1)</sup>。本研究では Ag の粒子径や担体の酸塩基性が反応の活性に与える影響を検討した。



Ag の平均粒子径を変化させた Ag/アルミナ触媒を用いて

アミド合成(式3)を行ったところ、表面 Ag あたりの活性は粒子径の減少に伴い



増加した。本反応の活性種は配位不飽和な Ag サイトであることが示唆される。

粒径の近い Ag 微粒子を種々の担体に担持した Ag 触媒を用いてアミド合成反応を行ったところ、酸性担体(SiO<sub>2</sub>)や塩基性担体(MgO)に比べ酸塩基両性担体(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が最も高い速度を与えた。本反応には担体の酸点、塩基点の両方が必要である。

以上の結果より、配位不飽和 Ag サイト、担体の酸・塩基点、塩基性助触媒(炭酸セシウム)の共同効果により触媒的なアミドの直接合成が進行することが明らかになった。

## 参考文献

1) K. Shimizu, K. Ohshima, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.*, **2009**, in press.