

# メソポーラスシリカ細孔内での Pd 錯体の協奏的触媒作用によるアリル化反応の促進

(東工大) 本倉健・池田まりか・南保雅之 (国際基督教大) 田旺帝  
(北大) 中島清隆 (産総研) 田中真司

## 1. メソポーラスシリカ内部での Pd 錯体 - アミン協奏効果の増幅

求核剤のアリル化反応では、Pd 錯体による  $\pi$ -アリルパラジウム形成と塩基による求核剤の活性化を協奏的に進行させることで、効率よく目的のアリル化生成物が得られる。当研究室ではこれまでに、同一固体表面上に Pd 錯体と有機塩基を固定した触媒が、このアリル化反応に高活性を示すことを見出してきた<sup>1)</sup>。

発表では、Pd 錯体とアミノ基のメソポーラスシリカ細孔内への固定による、協奏効果の大幅な増幅を報告する(図 1)<sup>2)</sup>。メソポーラスシリカを担体とすることで、細孔をもたないシリカ担体と比べて、Pd 基準の触媒回転数は 4 倍程度まで増加した。細孔径が小さくなるに従って、反応速度の向上が確認された。メソポーラスシリカ担体の場合、触媒活性は表面の Pd 錯体とアミノ基の密度には単純に依存しておらず、両者の三次元的な近接が高活性の発現に寄与していると考えられる。

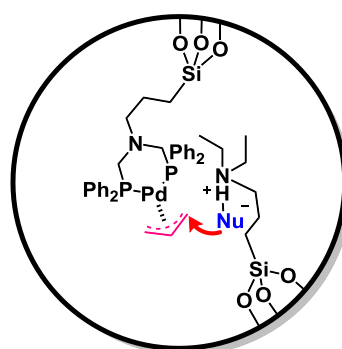


図 1. 細孔内での Pd 錯体-アミノ基の協奏効果

## 2. 表面シラノール基によるアリルアルコールを用いる反応の促進

アリル化剤には一般的に、ハロゲン化アリル・アリルメチルカーボネート・酢酸アリル等が用いられる。これらのアリル化剤は反応性が高い反面、反応後に当量の副生成物が生成する。そこで、反応後の副生成物が水のみとなるアリルアルコールの利用が注目されている。これまでの反応系では、反応性の低いアリルアルコールを活性化するため、Pd 種に加えて、アリルアルコールの水酸基と水素結合を形成する化合物が添加剤として用いられている。

発表では、Pd 錯体の担体であるメソポーラスシリカ表面のシラノール基 (Si-OH) によるアリルアルコールの活性化について報告する(図 2)<sup>2)</sup>。アリルアルコールを用いる反応では、均一系の前駆体 Pd 錯体と比較して、メソポーラスシリカ固定化触媒の触媒回転数は 9 倍程度まで増加した。さらに、焼成やキャッピング反応によって表面のシラノール基量を低下させると、触媒活性は著しく低下した。以上の結果から、シラノール基が反応に関与している可能性が極めて高い。

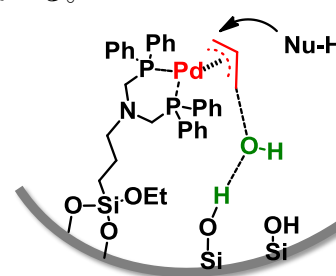


図 2. 表面シラノール基によるアリルアルコールの活性化

## 文献

- 1) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 8017 (2012).
- 2) K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, S. Tanaka, *ChemCatChem*, **9**, 2924 (2017)