

ハイドロタルサイトおよびモンモリロナイトを不均一系触媒とする効率的 one-pot 反応

(阪大院・基礎工) 本倉健・藤田紀輝・森浩亮・水垣共雄・海老谷幸喜・金田清臣*

one-pot 合成は従来の他段階を経る合成法と比べ、煩雑な中間体の単離操作を省き、反応に必要な時間、エネルギー、試剤などを最小化できる利点をもつため、近年、環境調和型の合成法として注目を集めている。one-pot 合成は複数の反応を同一反応器内で行うため、複数の触媒活性種が必要であるが、活性種同士の反応による失活や、各反応における溶媒・温度など最適条件の違いから、現行の化学プロセスでの実現例は極めて少ない。

当研究室ではこれまでに、塩基性粘土鉱物ハイドロタルサイト(HT)や酸性粘土鉱物モンモリロナイト(mont)を用いて種々の触媒を設計・開発し、精密有機合成反応へ展開してきた。本研究では、これら層状粘土鉱物の特徴を活かした (i)Ru表面固定化HT(Ru/HT)を多機能触媒とするone-pot合成、および(ii)HTとTi交換mont (Ti^{4+} -mont)を用いる不均一系酸塩基連続反応に関して報告する。

HTは表面吸着能を有しており、種々の金属種を表面へ容易に固定化できる。例えば、表面に単核 Ru^{4+} 種をもつRu/HTは $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中にHTを加え攪拌することで得られる。本Ru/HT触媒はHT特有の表面塩基性も持ち合わせており、Ru種による酸化還元作用と塩基点による炭素-炭素結合形成反応を組み合わせ、 α -アルキル化ニトリル化合物およびキノリン誘導体をone-potで合成できた(Figure 1)。

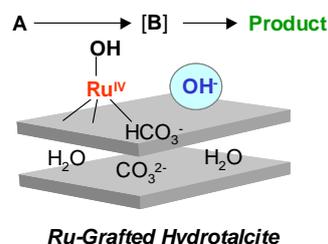


Figure 1.

従来、 α -アルキル化ニトリルの合成には強塩基とハロゲン化アルキルが必要であり、多量の塩が副成する量論反応だったが、本研究では Ru/HT を用いることで反応の触媒化に成功し、副生成物も水のみで環境調和型反応系を達成している。

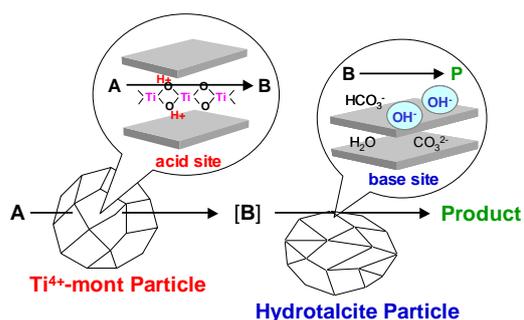


Figure 2.

一方、 Ti^{4+} -montは層間に強力なBrønsted酸点を持ち、種々の酸触媒反応を効率よく進行させる。従来、酸触媒と塩基触媒を同時に用いると、中和反応によって互いの性質が打ち消され、目的の反応は進行しなかった。しかしながら、 Ti^{4+} -montの層間距離は数Åであるため、平均粒径 40 μm のHT表面塩基点と Ti^{4+} -mont層間の酸点は同一

反応器内に存在しても接触することなく、アセタール化、エステル化、アルドール反応、マイケル反応、エポキシ化反応など、種々の酸塩基反応を連続して進行させることができた(Figure 2)。これは4種類以上の酸塩基反応を one-pot で進行させた初めての報告である。

[参考文献] Kaneda, K. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6029; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5662; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9674.