

複合機能不均一系触媒による環境調和型脱水素酸化反応の開発

(東大院工¹) ○山口 和也¹

Development of Environmentally Friendly Dehydrogenative Oxidation Reactions Using Multi-Functional Heterogeneous Catalysts (¹School of Engineering, The University of Tokyo)

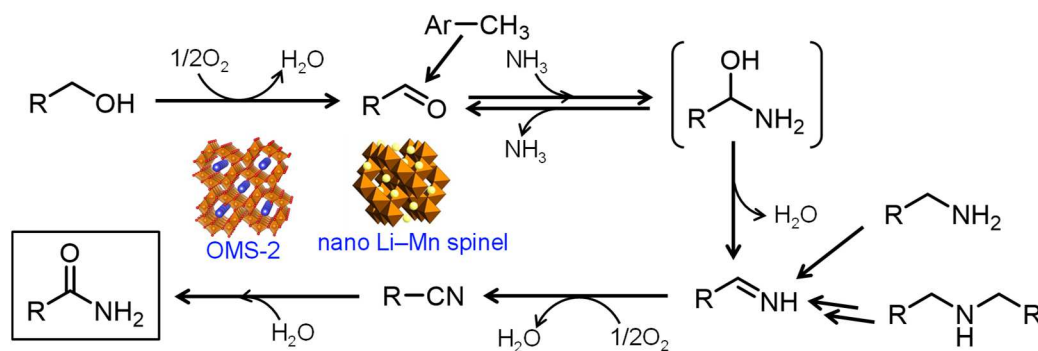
○Kazuya Yamaguchi¹

We have designed multi-functional heterogeneous catalysts and realized various green functional group transformations based on dehydrogenative oxidations. For example, oxidative amidation reactions of alcohols, amines, and methyl arenes were realized by utilizing the specific dehydrogenation and hydration abilities of crystalline nanomanganese oxides. We also designed multi-functional heterogeneous catalysts based on nanoparticles of Au and/or Pd and succeeded in developing various novel green functional group transformations.

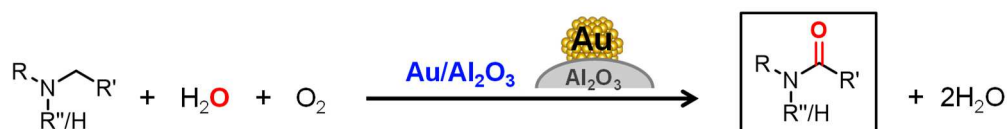
Keywords : Multi-functional heterogeneous catalysts; Metal oxides; Metal nanoparticles; Dehydrogenative oxidation reactions

不均一系触媒を用いた液相有機反応は、触媒の分離・回収・再使用や生成物への触媒成分の混入の回避などの利点を有することに加え、フロー合成などの発展により次世代の有機合成法として注目されている。我々は、ナノサイズ酸化物や合金を含む金属ナノ粒子などの特長を巧みに利用して複合機能不均一系触媒を独自の視点で設計し、不均一系触媒ならではの種々の環境調和型新奇脱水素酸化反応の開発に成功した。

我々は、分子性酸化物クラスターやナノサイズの結晶性複合酸化物を精密設計する方法論（有機溶媒中での精密縮合や還元結晶化法など）を確立し、これらの手法で設計した不均一系触媒でしか実現できない新反応を開発した。例えば、2-プロパノールを還元剤兼溶媒として使用し、2-プロパノールに可溶性高原子価マンガンをおよびリチウム源から室温でリチウムを取り込んだアモルファスマンガン酸化物前駆体を作り、その後温和な条件で結晶化することで、世界最小サイズの結晶性リチウム-マンガンスピネル型酸化物の合成に成功した¹⁾。本法で合成した結晶性ナノサイズマンガン酸化物が、バルクの酸化物にはない特異的な脱水素酸化能および水の活性化能（水和能）を有することを発見し、それらの複合機能を利用して、アンモニアを窒素源、分子状酸素を酸化剤とした、アルコール、アミン、メチルアレーンなどのタンデム型アミド化反応の開発に成功した¹⁾。

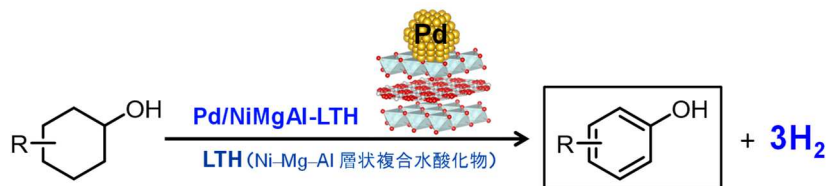


我々は、Au、Pd やそれらの合金ナノ粒子などの特異的な脱水素能を見出し、それらを巧みに利用して設計した複合機能不均一系触媒を用いて、いくつかの新反応の開発に成功した。例えば、担持 Au ナノ粒子触媒を用いると、広範な第二級、第三級アミンの α 酸素化がメチレン基選択的に進行し、対応する第二級、第三級アミドが高収率かつ高選択的に得られることを見出した²⁾。本反応は、Au ナノ粒子によるアミンの脱水素酸化反応→水和反応→ヘミアミナルの脱水素酸化反応からなるタンデム反応であること、熱力学支配でメチレン基選択性が発現することも明らかにした。



Au ナノ粒子を塩基性の Mg-Al 層状複合水酸化物 (LDH) 担体に担持した複合機能不均一系触媒 Au/LDH を設計し、ヒドロキシケトンとアルデヒド (あるいはヒドロキシカルコン) からのタンデム型フラボン合成を実現した³⁾。また、Au ナノ粒子コア-ナノ PdO シェル構造を CeO₂ に担持した複合機能不均一系触媒 PdO-on-Au/CeO₂ を設計すると、同じ原料からフラボンではなくレアフラボノイドであるオーロンを高い選択性で合成できることを見出した⁴⁾。オーロンへの選択性制御は、基質の水酸基の CeO₂ 上への吸着による *oxa*-Michael 反応の阻害、Pd による基質 C-H 結合の活性化、という不均一系触媒ならではの高度な機能制御に起因することも明らかにした。

我々は、Pd ナノ粒子を基盤として設計した複合機能不均一系触媒を用いた、種々の環状脂肪族基質の脱水素芳香環形成反応を開発した。例えば、シクロヘキサノール/シクロヘキサノン→フェノール, シクロヘキサノンオキシム→アニリンなどの水素生成を伴うアクセプターレス脱水素芳香環形成反応を実現した⁵⁾。さらに、不均一系触媒特有の優先吸着現象を利用したアンモニアとシクロヘキサノンからの選択的アニリン合成、異なるアリール基を有するジアリールアミン、トリアリールアミンを選択的に作り分ける不均一触媒反応系も開発した⁶⁾。



1) Y. Miyamoto, *et al.*, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 15011.

2) X. Jin, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7212.

3) T. Yatabe, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302.

4) T. Yatabe, *et al.*, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4969.

5) X. Jin, *et al.*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5267; X. Jin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13821.

6) K. Taniguchi, *et al.*, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2131; Y. Koizumi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10893; S. Takayama, *et al.*, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4074.