

シリカ固定化 Pd/Cu 錯体触媒による協奏的 C-N 結合形成反応

(横浜国大理工¹・東工大物質理工²) ○坂井 俊一¹・丁 斯茗²・南保 雅之¹・本倉 健^{1,2}

Silica-supported Pd/Cu complex catalyst for concerted C-N bond formation reaction (¹Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, ²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Shunichi Sakai,¹ Siming Ding,² Masayuki Nambo,¹ Ken Motokura^{1,2}

N-allylation reaction is important in fine chemical synthesis. Using allyl alcohol as an allylating agent is environmentally friendly because the water is the only byproduct. We have reported a silica-supported Pd complex catalyst which was active in the Tsuji-Trost allylation reaction using allyl alcohol. This catalyst was highly active in the reaction using active methylene compounds as nucleophiles, however the yield of the *N*-allylation reaction using aniline was found low. Therefore, we aim the improvement of the catalytic activity throughout the concerted activation of aniline by fixing Cu complexes onto the silica surface with Pd complexes. The *N*-allylation proceeded under mild conditions at 30 °C, and the supported bi-metallic catalyst showed 2.6 times higher activity for the reaction than silica-supported Pd catalyst.

Keywords : Pd complex; concerted catalysis; Tsuji-Trost allylation; Cu complex; silica

N-アリル化反応はファインケミカル合成において重要な結合形成反応である。このアリル化剤に allyl alcohol を用いられれば、反応で生じる副生成物が水のみとなり環境に優しい。我々は Pd 錯体をメソポーラスシリカに固定した触媒が allyl alcohol を用いる Tsuji-Trost 反応に活性を示すことを報告している¹⁾。この触媒は活性メチレン化合物を求核剤とする反応に高い活性を示す一方、aniline を求核剤とする *N*-アリル化反応では収率が低下することが分かっていた。そこで aniline を活性化するための Cu 錯体を、Pd 錯体を固定したシリカ上に導入した触媒を開発し、協奏効果による触媒反応の高効率化を目指した。Table 1 に従来の Pd 錯体固定化触媒と、開発した Pd 錯体と Cu 錯体の両方を固定した触媒を、aniline と allyl alcohol の反応に用いた結果を示す。30 °Cという温和な条件で aniline のアリル化反応が進行し、Cu 錯体の固定により Pd 錯体のみを固定した触媒よりも 2.6 倍活性が向上した。

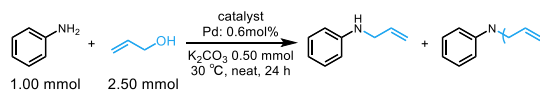


Table 1. *N*-Allylation of aniline using Pd catalysts

entry	catalyst	yield (%) (mono / di)		TON (Pd ⁻¹)
1	Silica-supported Pd catalyst	28	5	67
2	Silica-supported Pd/Cu bi-metallic catalyst	53	25	174

1) K. Motokura, S. Kawashima, M. Nambo, Y. Manaka, W.-J. Chun, *ChemCatChem*, **2020**, 12(10), 2783.