

## 可視光駆動型ハイブリッド触媒を用いた尿素類の新規合成法の開発

(九大院工<sup>1</sup>) ○田中 美帆<sup>1</sup>・七條 慶太<sup>1</sup>・久枝 良雄<sup>1</sup>・鳶越 恒<sup>1</sup>

Development of a new synthetic method for urea derivatives using a visible light responsive hybrid catalyst (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Miho Tanaka,<sup>1</sup> Shichijo Keita,<sup>1</sup> Hisaeda Yoshio,<sup>1</sup> Shimakoshi Hisashi<sup>1</sup>

We have synthesized industrially useful urea and carbamates from carbon tetrachloride. In the study, Mg-TiO<sub>2</sub> catalyst was prepared using inexpensive magnesium ion as a modified metal ion, and B<sub>12</sub>-Mg-TiO<sub>2</sub> was synthesized by further complexing with vitamin B<sub>12</sub> derivative. Normally, urea is synthesized from harmful phosgene. In this reaction, phosgene is not used as a starting material, and realized a new clean synthesis method using visible light as an energy source. Also, the same synthesis is performed from carbon tetrabromide.

**Keywords :** Urea Derivatives; Vitamin B<sub>12</sub>; Titanium Oxide

尿素類は医薬品や殺虫剤などの合成に応用される有用化合物であり、工業的に多く用いられている。一般に、これらの化合物はホスゲン为原料とし合成されているが、ホスゲンは有害な気体であり取り扱いづらいという欠点がある。そこで本研究では、触媒として金属イオンを表面修飾した酸化チタンにビタミン B<sub>12</sub> を複合化する技術<sup>1)</sup>を利用して合成した可視光駆動型ハイブリッド触媒 (B<sub>12</sub>-Mg-TiO<sub>2</sub>) を用い、四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) を原料としたホスゲンフリーな尿素類の合成に取り組んだ。基質として CCl<sub>4</sub>、ジエチルアミン (Et<sub>2</sub>NH)、電子源としてジイソプロピルエチルアミンを含むアセトニトリル溶液に B<sub>12</sub>-Mg-TiO<sub>2</sub> 触媒を加えて懸濁させた。本反応溶液に可視光 (λ > 420 nm) を 6 時間照射して反応を行なったところ尿素誘導体 (1) は収率 80% で得られた。また、反応条件を変えることで酸塩化物や非対称尿素、カルバメートを生成した。また、固体で取扱い容易な四臭化炭素 (CBr<sub>4</sub>) を用いても同様の反応に取り組んだ。

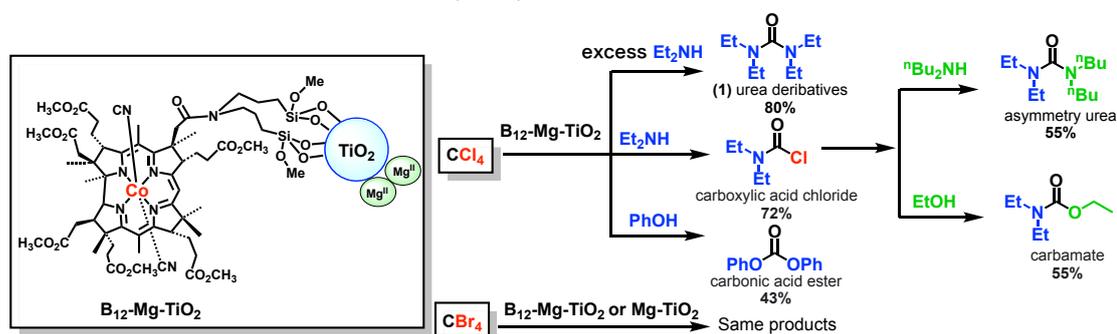


図 1 B<sub>12</sub>-Mg-TiO<sub>2</sub> の構造と CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub> を原料とするホスゲンフリーな尿素類の合成

1) K. Shichijo, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, et al., *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 907, 121058.