NHC 修飾担持 Ni ナノ粒子触媒を用いる CO₂ 固定化による連続フローカルボン酸合成

(東大院理) 〇西澤 健・齋藤 由樹・小林 修

Continuous-flow Synthesis of Carboxylic Acids via NHC Modified Ni-nanoparticles Catalyzed CO₂ Fixation (School of Science, The Univ. of Tokyo) O Ken NISHIZAWA, Yuki SAITO, Shū KOBAYASHI

CO₂ is an inexpensive and nontoxic gas and used as one of the most promising carbon sources in organic chemistry. However, the utilization is limited to reactions with highly reactive organometallic reagents such as Grignard and organolithium reagents, or with homogeneous transition metal catalysts due to thermodynamic stability of CO₂. Therefore, heterogeneous catalytic reactions with CO₂ as a carbon source have been highly desired because of recent requirement of environmentally friendly organic synthesis. In this work, we have developed N-heterocyclic carbenemodified supported Ni nanoparticle catalysts and investigated transformation of aromatic boronic esters to benzoic acids via CO₂ fixation. Through optimization of catalyst preparation methods in batch, we found a suitable catalyst which enabled the reaction under mild conditions. Moreover, the prepared catalyst showed high performance under continuous-flow conditions.

Keywords: Heterogeneous Catalysts; CO₂ Fixation; Continuous-flow Reaction; NHC Ligand; Ni Catalyst

 CO_2 は安価で無毒な性質から、有機合成化学の分野において重要な炭素源として利用されている。しかしながら、熱力学的安定性のためその応用例の多くはグリニャール試薬や有機リチウム試薬などの高反応性の有機金属試薬との反応や、均一系遷移金属触媒の反応に限られている。したがって、環境調和型の合成が求められている近年において、不均一系触媒による CO_2 を炭素源とした反応の開発が強く望まれている。今回我々は、N へテロ環状カルベン配位子で修飾した担持ニッケルナノ粒子触媒を調製し、 CO_2 固定化による芳香族ボロンエステルの安息香酸への変換反応に取り組んだ。バッチ法での検討を経て本反応に対する触媒調製法の最適化を行い、温和な条件下で目的の安息香酸に変換できる触媒を見出した。また調製した不均一系触媒は連続フロー条件でも高い活性を示した。