

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

# “最難関アリル化”を固定化触媒で 大幅加速

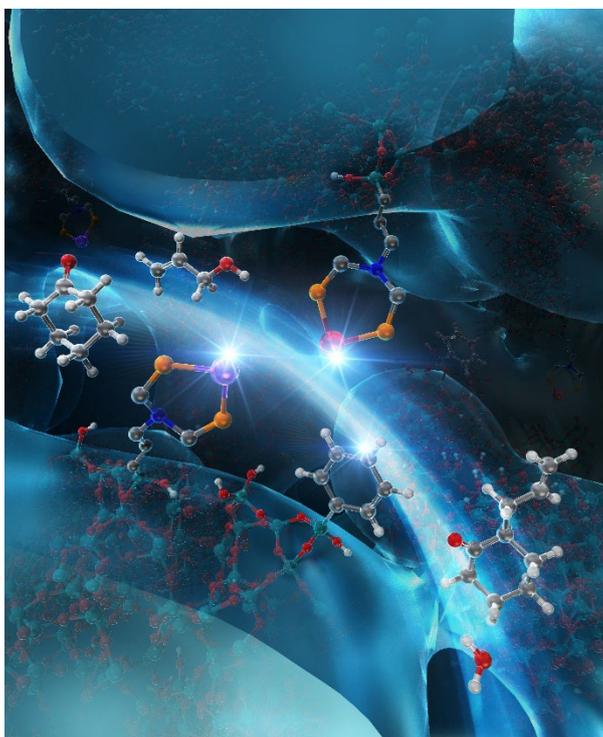
## 本研究のポイント

- ・最も反応性の低い組み合わせである、単純ケトンとアリルアルコールとの反応に成功
- ・Pd/Cu 複合金属錯体と有機官能基の協奏作用により、反応効率を 15.5 倍に向上
- ・水のみを副生成物とする環境調和型の合成反応へ展開

## 【研究概要】

横浜国立大学 大学院理工学府の坂井俊一大学院生（当時）、同大学 大学院工学研究院の長谷川慎吾助教、本倉健教授の研究グループは、単純ケトンとアリルアルコールという、極めて反応性の低い組み合わせのアリル化反応を劇的に加速する新規固定化触媒を開発しました。本研究は、環境調和型有機合成の新たな道を切り開く成果として注目されます。

本研究成果は、国際科学雑誌「ACS Catalysis」（オープンアクセス、3月2日付：日本時間3月3日10時00分）に掲載されました。





## ■ 研究の新規性

本研究の最大の特徴は、Pd と Cu という異なる金属錯体を、メソポーラスシリカ (MS)<sup>[用語 3]</sup>表面に精密に共固定化した「多機能固体触媒」を開発した点にあります。さらに、シリカ表面にフェニル基 (Ph) などの有機官能基を共固定化することで、金属錯体の空間配置が最適化され、反応が大幅に加速されることを見出しました (図 2)。この「金属 × 金属 × 有機基」の三者協奏は、1 種類の金属の反応性探索や、配位子そのものの構造設計といった従来の触媒設計法とは異なる新しいアプローチです。

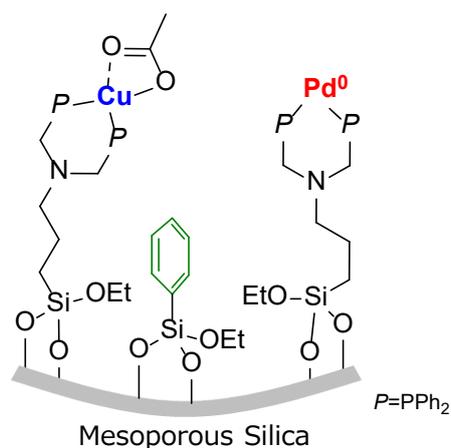


図 2. 本研究で開発した触媒の表面構造

## ■ 研究成果の概要

### ● 有機官能基の共固定化による 15.5 倍の反応促進

フェニル基を共固定化した触媒 (MS/Ph/PP-Cu/PP-Pd) は、Pd 単独触媒 (MS/PP-Pd) に比べて 15.5 倍の TON を達成しました (図 3)。これは、有機基が金属錯体の空間配置や周囲の微小環境を調整し、Pd と Cu の距離・向きを最適化するためと考えられます。さらにこの触媒は固体触媒であるため、ろ過で容易に回収し再び反応に活用することができます。Pd 基準の触媒回転数 (Turnover number: TON)<sup>[用語 4]</sup> は 600 に到達しました。

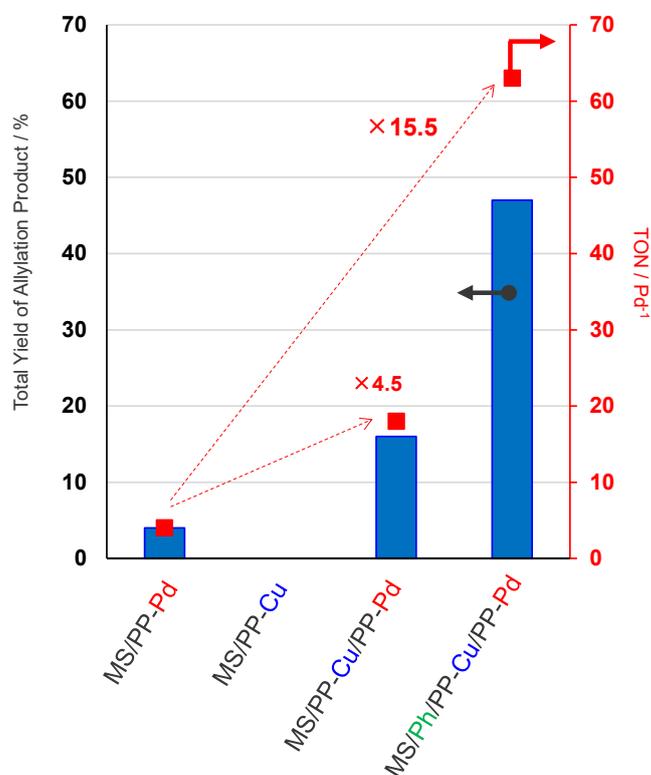
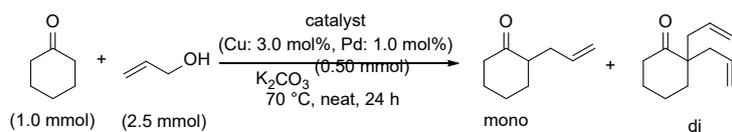


図 3. アリル化反応における触媒活性の比較

● Pd/Cu 複合触媒による協奏的活性化

Pd はアリルアルコールを活性化し、Cu はケトンを吸着・エノラート化することで、両基質を同時に活性化します。論文では X 線吸収分光・核磁気共鳴分光・赤外吸収分光<sup>[用語 5]</sup>・同位体交換実験<sup>[用語 6]</sup>・密度汎関数理論計算<sup>[用語 7]</sup>により、Cu 錯体がケトンのエノラート形成を促進することが実証されました。これらの解析結果から、Pd 錯体と Cu 錯体が基質分子を協奏的に活性化する新しい触媒作用を提案しました。

【今後の展開】

本研究では固体表面で初めて可能となる「金属 × 金属 × 有機基」という三者協奏を提案し、新たな固定化触媒の設計指針を提供し、様々な高難度反応の実現へつながる可能性があります。今後の展望として、他の低反応性基質への展開や、触媒表面の微小環境を精密制御する新しい材料設計へむけて研究を展開していきたいと考えています。

## 【謝辞】

本研究は文部科学省 科学研究費補助金（課題番号：23K23131, 25K01578, 23K13602）の支援を受けて実施されました。

## 【用語解説】

[用語 1] アリル化反応：アリル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) を導入する結合形成反応のひとつ。反応性に富む炭素炭素二重結合を新たに分子へ付与できるため、化学合成において汎用されている。

[用語 2] 単純ケトン：官能基として主に一つのカルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}$  二重結合) のみを有するケトン化合物。カルボニル基に隣接する炭素原子の  $\text{C}-\text{H}$  結合は反応性が向上するため、隣接位置に 2 個のカルボニル基を有する分子（活性メチレン化合物）が、アリル化反応の基質として一般的に汎用されている。

[用語 3] メソポーラスシリカ：メソ細孔 (2-50 nm) を有するシリカ（酸化ケイ素）。触媒担体として汎用されており、本研究では金属錯体や有機分子を表面に固定化し、複数の活性点を有する高活性触媒を開発した。

[用語 4] 触媒回転数（Turnover number: TON）：設定された時間内あるいは触媒の失活までに、触媒活性点が目的の反応の進行に寄与した回数。この回数が高いほど、高性能な触媒であるといえる。

[用語 5] X線吸収分光・固体核磁気共鳴分光・赤外吸収分光：いずれも構造解析に活用される分光法である。本研究ではこれらの手法を用いて固定化触媒の構造を原子レベルで明らかにするとともに、反応基質との相互作用解析にも活用し、反応機構を推定した。

[用語 6] 同位体交換実験：反応基質に天然存在比の低い安定同位体 ( $\text{D}$  や  $^{13}\text{C}$ ) をあらかじめ導入しておき、これらの原子の生成物への組み込まれ方で反応機構を予測することができる。本研究では、 $\text{Cu}$  錯体によって  $\text{D}_2\text{O}$  由来の重水素のケトンへの導入が加速されることを確認し、 $\text{Cu}$  錯体によるケトンの活性化の証拠の一つとした。

[用語 7] 密度汎関数理論計算：分子等の電子状態を、シュレーディンガー方程式を近似的に解くことで、電子密度に基づいて解析する量子化学計算手法。DFT 計算。本研究では  $\text{Pd}$  錯体の反応に  $\text{Cu}$  錯体が関与することで活性化障壁が低下し、反応が進行しやすくなることを証明した。

## 【論文情報】

< 発表雑誌 >

雑誌名：ACS Catalysis

論文題目：Heterogeneous synergistic acceleration of ketone  $\alpha$ -allylation with allyl alcohol by  $\text{Pd}/\text{Cu}$  complexes on organomodified mesoporous silica

論文著者：Shunichi Sakai, Shingo Hasegawa, Ken Motokura（坂井 俊一、長谷川 慎吾、本倉

健)

DOI: 10.1021/acscatal.5c08230

本件に関するお問い合わせ先

(研究に関すること)

横浜国立大学 大学院工学研究院 教授 本倉 健

E-mail : [motokura-ken-xw@ynu.ac.jp](mailto:motokura-ken-xw@ynu.ac.jp)

(報道に関すること)

横浜国立大学 総務企画部 リレーション推進課

E-mail : [press@ynu.ac.jp](mailto:press@ynu.ac.jp)

TEL : 045-339-3027