

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-1. 新規反応
小項目	2-1-12. ワンポット合成反応

概要（200字以内）

現状：ファインケミカル合成の分野では、多くの化合物が多段階で合成されており、グリーンケミストリーの観点から、反応の効率化が求められている。

最前線：異なる触媒あるいは同一表面に複数の機能を付与した触媒によるワンポット連続反応の研究が行われつつある。

将来展開：収率の向上。新規な触媒系の構築。複雑な構造をもつ生成物合成への展開。



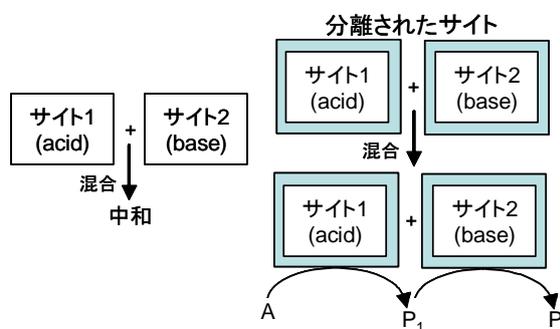
ワンポット合成反応の概念図

現状と最前線

ワンポット合成反応では、一つの反応器の中で複数の反応を連続して行い生成物を得るため、中間生成物の分離・精製を必要とする従来の多段階合成反応に比べ、エネルギー・時間・試薬を最小限にとどめる理想的な合成手法として注目を集めている。

ワンポット合成では、同一反応器の中で、異なる作用を示す触媒同士がお互いの作用を阻害しないことが最も重要である。また、言

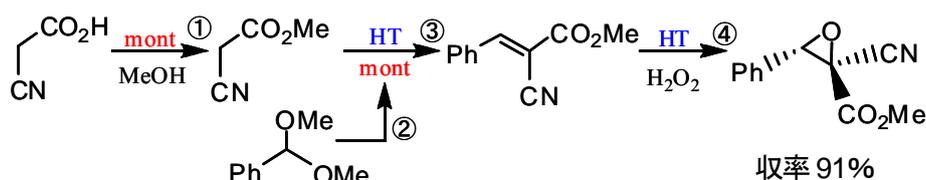
うまでも無いが、最終生成物の収率の高さも重要である。複数の触媒活性点を独立に作用させるため、"site isolation" という概念がある。これは、各活性点（サイト）が接触せずに、同一反応器で共存することであり、各サイトを別々の空間に固定化することがその指針となる。ここでは、site isolation を達成し、効率的なワンポット合成反応を行った研究例を紹介する。同一表面に異なる活性点を共存させた触媒として、ハイドロタルサイト表面固定化ルテニウム触媒がある。ハイドロタルサイト(HT)の表面は水酸基や炭酸アニオン種に基づき塩基性を示し、表面に固定化された単核 Ru(IV)種は酸化還元反応に活性をもつ。すなわち、Ru 種に結合した水酸基は全体のごく僅かであり、塩基点と Ru 種はそれぞれの機能を発揮し、ニトリル化合物のアルコールによる α -アルキル化反応を効率よく進行させる。



Site isolation の概念図

酸と塩基の様な相反する性質をもつ試剤を同一反応器に存在させた連続反応の最初の例は、1977年のPatchornikらのものにさかのぼる。近年、この研究の口火を切ったのはAvnirらによる2000年の報告である。Avnirらはウィルキンソン錯体とエチレンジアミン誘導体を別々のゾルゲルマトリクスに閉じ込め、2つの活性種が独立して機能することを見出した。両者とも反応溶媒に可溶であるが、中和することなく連続反応を進行させる酸・塩基触媒はHelmsらにより2005年に報告された。これは、酸・塩基点がスターポリマーに囲まれ、それぞれが接触できないためである。

次に無機酸・塩基を用いる研究例を紹介する。層状粘土鉱物モンモリロナイト(mont)は、最大十数Åまで広がる層間に酸点が、また、先述したHTは、平均粒子径がおおよそ40μmの粒子表面に塩基点が存在する。この両触媒を混合しても酸点と塩基点は接触せず、エステル化反応(①酸触媒反応)、脱アセタール反応(②酸触媒反応)、アルドール反応(③塩基触媒反応)、およびエポキシ化反応(④塩基触媒反応)の4つの異なる反応を連続的に進行させ、ワンポットでのエポキシニトリルの合成に成功している。



文献：

B. Voit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2 (2006).

K. Kaneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5662 (2004); *ibid.*, **127**, 9674 (2005).

将来予測と方向性

多様な反応を進行させる触媒活性点を、独立に集積した新しい固体触媒の調製技術が確立され、ファインケミカル合成分野への展開が図られるであろう。

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

酸化・還元反応を組み合わせたワンポット反応

触媒活性点の位置制御と共同効果の発現

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ラージスケールでのワンポット合成反応への展開

ファインケミカル合成分野への展開

キーワード

ワンポット合成反応・サイト分離・固体触媒・触媒活性点の位置制御・共同効果

(執筆者：本倉 健)