

Title	超高活性アミド化触媒の開発
Sub Title	Development of highly active amidation catalyst
Author	堤, 亮祐(Tsutsumi, Ryosuke)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2023
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2022.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>近年グリーンケミストリーの観点から、カルボン酸とアミンの触媒的脱水縮合によるアミド合成が注目されている。当研究室が報告した1,3-ジオキサ-5-アザ-2,4,6-トリボリン(DATB) は高い活性と広い基質適用範囲を示すものの、産業応用を見据えた場合、さらなる触媒活性の改善が必要となる。本研究はDATB 触媒の分子構造の抜本的な改変による触媒性能向上を目的とした。DATB 触媒によるアミド化反応では、カルボン酸が触媒の DATB 環内のホウ素原子に配位し、もともと平面構造を取っていた DATB 環は大きく構造が変化する。この大きな構造変化により触媒分子全体に歪みがかかることが、反応の活性化障壁を大きく押し上げていると考えられる。そこで本研究ではこのような反応時の構造変化を許容する一定の柔軟性を DATB の分子構造に付与することで、大幅な反応加速を目指した。具体的には従来型 DATB の剛直な m-ターフェニル骨格に対しヘテロ原子あるいは (ヘテロ) 芳香環をスペーサーとして挿入することで、柔軟性向上を見込んだ。現在までに3枚のベンゼン環を酸素原子で連結したトリフェニルエーテル骨格中に DATB 環構築に必要な窒素およびホウ素原子を配した環化前駆体を合成している。今後 DATB 環形成法を検討する。(ヘテロ) 芳香環挿入型 DATB については合成が難航しているが、最近ベンゼン環およびチオフェン環を逐次的に連結するためのユニット合成に成功し、環化前駆体への誘導を進めている。</p> <p>これらの柔軟な構造を有する新規触媒の開発と並行し、DATB 触媒の固相担持による回収・再利用の可能性を探った。CNT に担持した DATB 触媒を調製し、直接的アミド化反応に用いたところ、数回程度の繰り返し利用が可能だったが、触媒活性は徐々に低下した。担体からの DATB 触媒のリーチングが起こっていると考えられ、その抑止が今後の課題と言える。</p> <p>Catalytic dehydrative condensation of carboxylic acids and amines has recently attracted much attention from the viewpoint of green chemistry. Our group has reported 1,3-dioxo-5-aza-2,4,6-triborinane (DATB) as an highly efficient amidation catalyst. Although DATB exhibits high catalytic activity and wide substrate scope, further improvement of catalytic activity is needed for industrial applications. This study aims to improve the catalytic performance of DATB catalyst through a drastic modification of its molecular structure.</p> <p>In DATB-catalyzed amidation reactions, carboxylic acids coordinate to the boron atoms in the DATB ring of the catalyst, and the DATB ring, which originally has a planar structure, undergoes a significant structural change. This large conformational change distorts the catalyst molecule, which is thought to significantly raise the activation barrier of the reaction. In this study, we aimed to accelerate the reaction by endowing a certain degree of flexibility to the molecular structure of DATB to accommodate such structural changes during the reaction. Specifically, we envisaged that the flexibility would be improved by inserting a heteroatom or (hetero)aromatic ring as a spacer to the rigid m-terphenyl skeleton of the conventional DATB molecule. To date, we have synthesized cyclization precursors in which the nitrogen and boron atoms necessary for DATB ring construction are arranged in a triphenyl ether skeleton consisting of three benzene rings linked by oxygen atoms. The method for DATB ring formation will be investigated in the future. The synthesis of (hetero)aromatic ring-inserted DATBs has proven to be challenging, but we have recently succeeded in synthesizing units for sequential linkage of benzene and thiophene rings, and are working on converting them to cyclization precursors.</p> <p>In parallel with the development of these new catalysts with flexible structures, we explored the possibility of recovering and reusing DATB catalysts through solid-phase immobilization. CNT-supported DATB catalysts were prepared and employed in direct amidation reactions, which could be used several times, but the catalytic activity gradually decreased. It is suspected that leaching of the DATB catalyst from the support occurred, thus its prevention is a future challenge.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2022000010-20220176

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	薬学部	職名	助教	補助額	300 (A) 千円
	氏名	堤 亮祐	氏名 (英語)	Ryosuke Tsutsumi		
研究課題 (日本語)						
超高活性アミド化触媒の開発						
研究課題 (英訳)						
Development of Highly Active Amidation Catalyst						
1. 研究成果実績の概要						
<p>近年グリーンケミストリーの観点から、カルボン酸とアミンの触媒的脱水縮合によるアミド合成が注目されている。当研究室が報告した1,3-ジオキサ-5-アザ-2,4,6-トリボリンアン(DATB)は高い活性と広い基質適用範囲を示すものの、産業応用を見据えた場合、さらなる触媒活性の改善が必要となる。本研究は DATB 触媒の分子構造の抜本的な改変による触媒性能向上を目的とした。</p> <p>DATB 触媒によるアミド化反応では、カルボン酸が触媒の DATB 環内のホウ素原子に配位し、もともと平面構造を取っていた DATB 環は大きく構造が変化する。この大きな構造変化により触媒分子全体に歪みがかかることが、反応の活性化障壁を大きく押し上げていると考えられる。そこで本研究ではこのような反応時の構造変化を許容する一定の柔軟性を DATB の分子構造に付与することで、大幅な反応加速を目指した。具体的には従来型 DATB の剛直な m-ターフェニル骨格に対しヘテロ原子あるいは(ヘテロ)芳香環をスペーサーとして挿入することで、柔軟性向上を見込んだ。現在までに3枚のベンゼン環を酸素原子で連結したトリフェニルエーテル骨格中に DATB 環構築に必要な窒素およびホウ素原子を配した環化前駆体を合成している。今後 DATB 環形成法を検討する。(ヘテロ)芳香環挿入型 DATB については合成が難航しているが、最近ベンゼン環およびチオフェン環を逐次的に連結するためのユニット合成に成功し、環化前駆体への誘導を進めている。</p> <p>これらの柔軟な構造を有する新規触媒の開発と並行し、DATB 触媒の固相担持による回収・再利用の可能性を探った。CNT に担持した DATB 触媒を調製し、直接的アミド化反応に用いたところ、数回程度の繰り返し利用が可能だったが、触媒活性は徐々に低下した。担体からの DATB 触媒のリーチングが起こっていると考えられ、その抑止が今後の課題と言える。</p>						
2. 研究成果実績の概要 (英訳)						
<p>Catalytic dehydrative condensation of carboxylic acids and amines has recently attracted much attention from the viewpoint of green chemistry. Our group has reported 1,3-dioxo-5-aza-2,4,6-triborinane (DATB) as a highly efficient amidation catalyst. Although DATB exhibits high catalytic activity and wide substrate scope, further improvement of catalytic activity is needed for industrial applications. This study aims to improve the catalytic performance of DATB catalyst through a drastic modification of its molecular structure.</p> <p>In DATB-catalyzed amidation reactions, carboxylic acids coordinate to the boron atoms in the DATB ring of the catalyst, and the DATB ring, which originally has a planar structure, undergoes a significant structural change. This large conformational change distorts the catalyst molecule, which is thought to significantly raise the activation barrier of the reaction. In this study, we aimed to accelerate the reaction by endowing a certain degree of flexibility to the molecular structure of DATB to accommodate such structural changes during the reaction. Specifically, we envisaged that the flexibility would be improved by inserting a heteroatom or (hetero)aromatic ring as a spacer to the rigid m-terphenyl skeleton of the conventional DATB molecule. To date, we have synthesized cyclization precursors in which the nitrogen and boron atoms necessary for DATB ring construction are arranged in a triphenyl ether skeleton consisting of three benzene rings linked by oxygen atoms. The method for DATB ring formation will be investigated in the future. The synthesis of (hetero)aromatic ring-inserted DATBs has proven to be challenging, but we have recently succeeded in synthesizing units for sequential linkage of benzene and thiophene rings, and are working on converting them to cyclization precursors.</p> <p>In parallel with the development of these new catalysts with flexible structures, we explored the possibility of recovering and reusing DATB catalysts through solid-phase immobilization. CNT-supported DATB catalysts were prepared and employed in direct amidation reactions, which could be used several times, but the catalytic activity gradually decreased. It is suspected that leaching of the DATB catalyst from the support occurred, thus its prevention is a future challenge.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			