担持白金触媒を用いるエステル類のアルコールへの水素化反応

(東大院理¹・東大院理 GSC 社会連携講座²) 石谷暖郎²・〇坂本梨緒¹・笹谷将洋¹・小林 修¹.² Hydrogenation of Esters to Alcohols using Supported Platinum Catalysts (¹School of Science, ²GSC Social Cooperation Laboratory, The Univ.of Tokyo) Haruro Ishitani², ○Rio Sakamoto¹, Masahiro Sasaya¹, Shū Kobayashi¹.²

Catalytic hydrogenation of esters to alcohols is an important task not only in synthetic organic chemistry but also in the chemical industry. Compared to conventional reduction using metal hydrides, this reaction is economically and environmentally advantageous. However, high temperatures and pressures are often required due to the low reactivity of esters. Several heterogeneous platinum catalysts have been investigated for this process, with some emphasizing strong support effects such as highly acidic metal oxides. Motivated by our previous studies into the potent catalytic activities of mixed metal oxide-based solid acids for several acid-catalyzed reactions, we have explored the catalytic potential of platinum-supported mixed metal oxide-based solid acids for the selective hydrogenation of esters to alcohols. Through experimentation with different preparation methods, reagents, and loading amounts, we identified a specific Pt catalyst prepared using molybdenum-modified Zr/Sn mixed oxide, that efficiently converts esters to corresponding alcohols over 50% yield, accompanied by a minor amount of ether formation.

Keywords: Heterogeneous Platinum Catalyst; Ester; Hydrogenative Conversion; Alcohol; Composite Metal Oxide

エステルのアルコールへの還元反応は、有機合成化学において重要な官能基変換法である。しかし、一般にエステルは触媒的水素化に対し不活性であるため、金属水素化物による化学量論的な還元法が適用される。近年、強い酸特性を示す無機担体に固定化した白金触媒を用いたエステル水素化が報告されているが 1、アルコールへの選択水素化を温和な条件で達成した例はほとんどない。最近演者らは、複合金属酸化物ベースの固体酸が種々の酸触媒反応に高い機能を有することを見出した 2。本研究ではそれを基盤とし、エステルのアルコールへの水素化に高機能を示す白金担持触媒の開発に取り組んだ。複合金属酸化物の構成元素、修飾元素や前駆体等を種々検討した結果、モリブデン修飾型の Zr-Sn 複合酸化物を用いて調製した白金触媒を用いると、1 MPa 程度の水素圧条件下、100 ℃で対応するアルコール体が主生成物として得られ、最適条件では収率は 50%以上に達することを見出した。

O Pt@Mo(VI)/ZrO₂-SnO₂ Pt: 5 mol%
$$9$$
 OEt H_2 (2 MPa) 9 OEt 9

- 1) R. Qu, M. K. Junge, M. Beller, Chem. Rev. 2023, 123, 1103.
- 2) H. Ishitani, M. Sasaya, S. Kobayashi, ACS Sus. Chem. Eng. 2023, 11, 5826.