

高選択的還元反応を可能にする 新規高機能性銀ナノ粒子触媒の開発

Development of Highly Functionalized Silver Nanoparticle Catalyst for Selective Reduction Reaction

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 助教 満留 敬人

Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University, **Takato Mitsudome**

1. 緒言

金属ナノ粒子は、金属錯体やバルク金属とは異なる物理化学的性質や触媒作用を示すことが知られている。特に無機結晶性化合物に固定化した金属ナノ粒子では、担体と金属ナノ粒子との協奏作用によって特異な触媒機能が発現するため、従来にはない新規高機能性触媒の開発につながる事が期待できる。これまでに白金、パラジウムまたは金などのナノ粒子固定化触媒に関する報告は多くなされているが、固定化銀ナノ粒子は、古くからその優れた気相酸化反応活性が知られながら液相有機合成反応における触媒として利用された例はほとんどなく、また、他の金属触媒と比較して高い活性や銀特有の触媒作用が見出されていないのが現状であった。

そこで、この銀ナノ粒子の触媒特性を再評価したところ、銀ナノ粒子を特定の無機固体表面に固定化すると、アルコールの酸化反応¹⁾、水の活性化を鍵とするシランからシラノールへの選択的酸化反応²⁾、中性条件下でのニトリルの水和反応による選択的アミド合成³⁾など種々の液相酸化および水を試剤とした反応に、従来の触媒を凌駕する触媒活性を示すことがわかってきた。さらに、銀ナノ粒子は特異な還元能を持つことがわかり、COと水の存在下、複数の官能基をもつニトロ化合物のニトロ基だけを極めて選択的にアミンへ変換できることを見出してきた⁴⁾。

この研究成果を踏まえ、本課題研究では、エポキシドの選択的脱酸素反応を効率よく進行させる新規無機担体固定化銀ナノ粒子触媒の開発

に取り組んだ。

エポキシドからアルケンへの脱酸素反応は、全合成において炭素-炭素二重結合部位を保護したオキシラン環の脱保護過程に用いられる重要な反応である。エポキシドの脱酸素反応の進行に伴ってアルケン生成物の水素化が同時に起こるため、選択的にアルケンを得ることは困難であり、従来はホスフィンや重金属などの量論還元剤が用いられてきた。しかしこれらの反応系は、有害な還元剤を用いること、大量の廃棄物が反応後生成すること、および原子効率が低い、といった問題があった。

2. 実験

ハイドロタルサイト固定化銀ナノ粒子触媒の調製：硝酸銀水溶液に塩基性層状無機化合物であるハイドロタルサイト (HT) を加え、25 °C、1 気圧の空気雰囲気下にて攪拌した。得られたスラリーを吸引ろ過し、蒸留水でろ液が中性になるまで洗浄したのち、一晚減圧乾燥し Ag (I) /HT を得た。得られた Ag (I) /HT を水素化ホウ素カリウム水溶液に加え、25 °C、1 気圧の Ar 雰囲気下にて 1 時間攪拌した。得られたスラリーを吸引ろ過、洗浄、乾燥し Ag/HT を得た (Ag 担持量 2 wt%)。触媒の構造解析は ICP, XRD, XAFS, 及び TEM を用いて行った。TEM 観察より、HT 上に平均粒子径 9.5 nm の銀粒子が高分散に形成されていることが確認できた。反応はオートクレーブに Ag/HT とエポキシド、水と溶媒を加え、9 気圧の CO 雰囲気下 110 °C にて攪拌した。

3. 結果と考察

Table 1. Deoxygenation of *trans*-stilbene oxide^a



Entry	Catalyst	Solvent	Conv. (%) ^b	Sel. (%) ^b
1	Ag/HT	THF	99	>99
2 ^c	Ag/HT	THF	99	>99
3 ^d	Ag/HT	THF	99	>99
4	Ag/HT	toluene	95	>99
5 ^e	Ag/HT	water	92	>99
6	Ag/HT	1,4-dioxane	10	>99
7	Ag/HT	DMA	0	-
8	Ag/Al ₂ O ₃	THF	62	>99
9	Ag/MgO	THF	33	>99
10	Ag/TiO ₂	THF	25	>99
11 ^f	Ag/TiO ₂	THF	39	>99
12	Ag/SiO ₂	THF	4	>99
13	HT	THF	0	-
14	AgNO ₃	THF	0	-
15	Ag ₂ O	THF	0	-
16	Ag powder	THF	0	-

^a Reaction conditions: *trans*-stilbene oxide (0.5 mmol), catalyst (Metal: 0.037 mmol), solvent (5 mL), H₂O (0.1 mL), CO (9 atm), 3 h.

^b Determined by LC using internal standard technique. ^c Reuse 1.

^d Reuse 2. ^e Water (4 mL), 150 °C, 3 h. ^f Na₂CO₃ (1.5 mmol) was added.

Ag/HTを用いて、*trans*-stilbene oxide (**1**)の脱酸素反応について検討した (Table 1)。110 °C、CO (9 atm)、H₂O 存在下、3時間反応を行った結果、**1**は全て転化し、エポキシドが脱酸素された *trans*-stilbene (**2**)が99%以上の選択率で得られた (entry 1)。このとき、**2**の二重結合部位が水素化された 1,2-diphenylethane (**3**)は確認されなかった。また興味深いことに、Ag/HTを用いると、**1**が**2**へ完全に転化した後に反応を継続しても、**2**から**3**へのC=C部位の逐次水素化反応は全く進行しなかった。溶媒効果を検討したところ、THFとtolueneが効果的であった。さらに、有機溶媒を用いない条件下でも本反応は効率よく進行することがわかった (entry 5)。

次に、HT以外の種々の無機担体に固定化し

た銀粒子の触媒活性について検討したところ、いずれの担体を用いても選択的に**2**のみを得ることができた。Ag/Al₂O₃やAg/MgOが活性を示したことから、本反応に塩基性担体が効果的であることがわかる (entries 8 and 9)。バルクの銀 (entry 16) やAg/HTの前駆体である硝酸銀 (entry 14) および担体であるHTのみ (entry 13) では反応が全く進行しないことから、本反応の活性種は銀ナノ粒子である。また、反応途中にAg/HTをろ過により取り除きろ液を再び同条件下にて攪拌を行っても収率は向上しない。さらに、ろ液をICP分析した結果、銀は検出限界以下であったことから、本反応は固体表面上で進行していることがわかった。

本触媒は、反応後ろ過により容易に回収が可能であり、回収した触媒は活性・選択性の低下なく再使用できた (entries 2 and 3)。再使用後の触媒の解析をXAFSおよびTEMにより行ったところ、銀ナノ粒子の凝集はみられず、その粒子径 (9.8 nm) および分散状態は維持されていた。

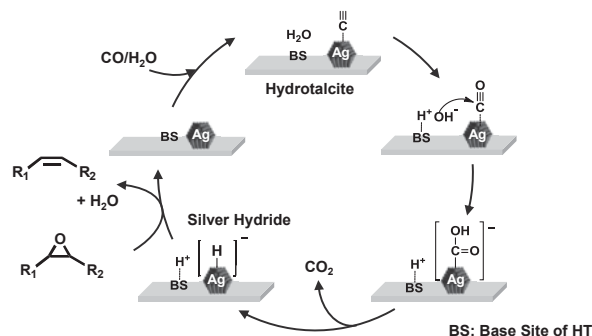
Ag/HTは、CO/H₂O条件下において、種々のエポキシドからアルケンを合成する脱酸素反応において優れた固体触媒となる (Table 2)。エステル、ケトン、アミドといった還元されうる官能基を有するエポキシドを基質に用いた場合は、それらの官能基を保持したままエポキシドの脱酸素反応のみが選択的に進行した (entries 8-10)

Table 2. Deoxygenation of various epoxides using Ag/HT^a

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Conv. (%) ^{b,c}	Sel. (%) ^b
1			3	99(95)	>99
2			3	99(94)	>99 (E/Z=4/1)
3			3	99(94)	>99
4			2	99(92)	>99
5			2	95(90)	>99
6			2	92(87)	>99
7			2	90(85)	>99
8			12	92(88)	>99
9			12	91(86)	>99
10			12	99(85)	>99
11			12	85(80)	>99
12			24	trace	-
13			24	trace	-

^a Reaction conditions: Ag/HT (Ag; 0.037 mmol), substrate (0.50 mmol), THF (5 mL), H₂O (0.1 mL), 110 °C, CO (9 atm). ^b Determined by GC and LC using internal standard technique. ^c Values in parentheses are the yields of the isolated products.

本反応は Scheme 1 に示す反応機構で進行すると考えられる。はじめに銀ナノ粒子上に吸着した CO 分子の炭素原子に対して、HT 上の塩基点により分極した水分子が求核攻撃し、ヒドロキシカルボニル中間体が生成する。その後、CO₂ が脱離し銀ヒドリド種 ([Ag-H]⁻) が生成する。[Ag-H]⁻ は極性の高いエポキシドのみと反応することで **1** から **2** を選択的に与える。本反応の高いエポキシド選択性は、水性ガスシフト条件において銀ナノ粒子が銀ヒドリド種を容易に形成するためと考えられる。



Scheme 1. Proposed reaction pathway

4. 結言

HT の表面上で調製した銀ナノ粒子が、CO/H₂O を還元剤とした、種々のエポキシドの脱酸素反応に非常に高い活性・選択性を示す固体触媒となることを見出した。本研究で開発した触媒は目的のエポキシドのみを極めて高選択的に脱酸素することができ、活性・選択性の低下なく再使用が可能である。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitusukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 138 (2008).
- 2) T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 7938 (2008).
- 3) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.* 3258 (2009).
- 4) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* 39, 223-225 (2010).

7. 研究成果発表

- 1) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Selective Deoxygenation of Styrene Oxides under a CO Atmosphere Using Silver

Nanoparticle Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, 51, 5466-5468 (2010).

2) K. Kaneda, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, High Performance Catalysts Using Olympic Metal Nanoparticles for Green Organic Synthesis, *Frontiers of Chemistry: From Molecules to Systems*, Paris, May (2010).

3) K. Kaneda, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Concerto Catalysis Consisting of Olympic Medal Metal Nanoparticles and Base Supports for Green Organic Synthesis, 241st ACS National Meeting, Anaheim, California, March (2011).