

# 金属を包みこんで完全な化学選択性を発現させる！ ～固体触媒の新しいデザイン～

## 研究概要

本研究グループは、銀ナノ粒子を塩基性無機化合物の酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )で包み込んだコア-シェル型ナノ触媒により、完全な化学選択性で様々なニトロ化合物やエポキシドを還元できることを世界で初めて明らかにしました。

近年の化学工業では、ほしいものだけをつくり廃棄物を出さない、環境に優しい化学プロセスの開発が強く求められています。ファインケミストリーでは、複雑な構造をもつ分子の中でターゲットとする特定の部位のみを変換することのできる触媒の開発が必要とされています。これまで、 $\text{C}=\text{C}$  二重結合をもつニトロ化合物およびエポキシドの還元反応では  $\text{C}=\text{C}$  二重結合が非常に水素化されやすいため、選択的にニトロ基およびエポキシ基のみを還元することは困難でした。本研究グループは銀ナノ粒子を酸化セリウムで包み込み、コア-シェル型構造とすることで分子状水素を還元剤として用いた還元反応において、 $\text{C}=\text{C}$  二重結合を全く水素化せず、完全な化学選択性で様々なニトロ化合物やエポキシドを還元できる触媒を開発しました。有害試薬を用いない環境調和な化学プロセスの構築において、分子状水素は、水素分子全てが生成物に取り込まれる、または反応後水のみを生成するため理想的な還元剤です。

また、開発した固体触媒は反応後ろ過をするだけで反応溶液から回収でき再使用できるので、本触媒系は非常に環境に優しい反応系であるといえます。本研究は環境調和型有機合成反応を実現する固体触媒の新規設計戦略として、今後の発展が期待されます。

## 研究内容

ニトロ化合物からアミンへの還元反応は生成物のアミンが香料や染料、農薬またはそれらの合成中間体として有用なために産業的にも重要な反応です。しかし還元されやすい  $\text{C}=\text{C}$  二重結合を有するニトロ化合物の還元においてはニトロ基の還元と同時に  $\text{C}=\text{C}$  二重結合の水素化が進行するため選択的なニトロ基の還元は困難な反応とされてきました(式1)。

一方、銀ナノ粒子は気相におけるエチレンのエポキシ化触媒として知られていましたが、液相有機合成にはほとんど適用されてきませんでした。本研究グループではハイドロタルサイトという塩基性の担体に固定化した銀ナノ粒子( $\text{Ag}/\text{HT}$ )がアルコール類や水性ガスシフト反応から生成する水素源を利用した、エポキシドの脱酸素反応や  $\text{C}=\text{C}$  二重結合をもつニトロ基の還元反応において、きわめて高い選択性を示す触媒となることを見出し、銀ナノ粒子の新しい触媒活性を明らかにしてきました(図1)。この選択的な還元反応は銀ナノ粒子と塩基性担体の界面で極性の高い水素種が選択的に生成するために起こります。しかし、この  $\text{Ag}/\text{HT}$  触媒を用いても、分子状水素を還元剤として用いた場合には  $\text{C}=\text{C}$  二重結合の水素化が進

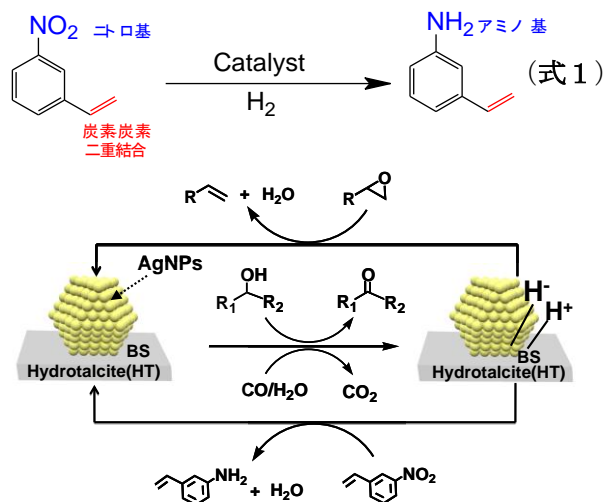


図1 ハイドロタルサイト固定化銀ナノ粒子触媒 ( $\text{Ag}/\text{HT}$ )による化学選択的還元反応

BS=表面塩基点

$\text{H}_2$ が均一開裂する 銀ナノ粒子表面       $\text{H}_2$ が不均一開裂する 銀ナノ粒子-塩基性担体界面

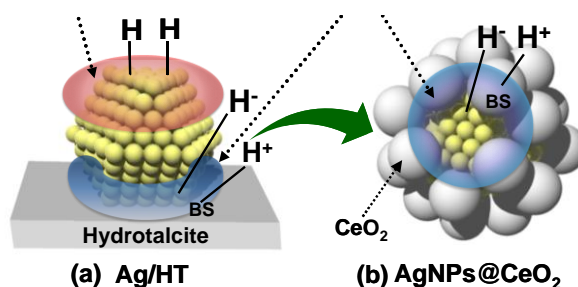


図2 コアシェル型  $\text{AgNPs}@/\text{CeO}_2$  触媒の設計指針

(a)  $\text{Ag}/\text{HT}$  (b)  $\text{AgNPs}@/\text{CeO}_2$  における水素分子の開裂 BS=表面塩基点

行してしまい、選択的に極性官能基のみを還元することはできませんでした。これは分子状水素を用いると界面での不均一開裂により極性の高い水素種が生成すると同時に、銀ナノ粒子上での均一開裂により極性の低い水素種が生成してしまうためと考えられます(図 2a)。

そこで本研究では、銀ナノ粒子を塩基性担体で包み込むことができれば、銀ナノ粒子上での均一開裂により生成する極性の低い水素種は抑制され、さらに担体の表面塩基点と銀ナノ粒子の接触面積が最大化するため極性の高い水素種を選択的に生成させることができるのではないかと考え、銀ナノ粒子を塩基性担体のセリア(CeO<sub>2</sub>)で包み込んだコア-シェル型の銀ナノ粒子触媒 AgNPs@CeO<sub>2</sub>を開発しました(図 2b)。

調製した AgNPs@CeO<sub>2</sub> は約 30 nm の均一な球状粒子で、約 10 nm の銀ナノ粒子が 3-5 nm の CeO<sub>2</sub> ナノ粒子により覆われたコア(銀)-シェル(CeO<sub>2</sub>)構造をとります(図 3)。この触媒はニトロ基のみを選択的に還元し、C=C 二重結合の水素化活性を全く示しませんでした。例えば、水素下で 3-ニトロスチレン(1)の反応を行った結果、C=C 二重結合部位を保持したままニトロ基が還元された 3-アミノスチレン(2)が 99%以上の選択率で得られました(表 1)。AgNPs@CeO<sub>2</sub> は固体触媒なので、反応終了後ろ過により容易に回収でき、活性選択性の低下なく再使用できました。

さらに本触媒は全合成などの脱保護の際に用いられるエポキシドの脱酸素反応にも適用可能で、C=C 二重結合の逐次水素化を全く起こすことなくアルケンを 99%以上の選択率で得ることができました。

このような高い選択性が発現した要因は、上記したように(1)コア-シェル構造を形成して銀ナノ粒子とセリア上の塩基点との協奏効果が最大化し、分子状水素から高選択的に極性の高い水素種が生成した、また(2)銀ナノ粒子表面が CeO<sub>2</sub> ナノ粒子に覆われることで、銀ナノ粒子上での C=C 二重結合に活性な水素種の生成が抑制されたためと考えられます。

本研究では、理想的な分子状水素を還元剤としてC=C二重結合を水素化せずにニトロ基やエポキシドのみを還元することができました。金属ナノ粒子を塩基性担体で包みこむことで、選択的な還元反応を進行させることができるという、新しい固体触媒の設計指針になると期待されます。

## 発表雑誌

T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda

“Design of a Silver-Cerium Dioxide Core-Shell Nanocomposite Catalyst for Chemoselective Reduction Reactions” *Angew. Chem. Int. Ed.* web published, DOI: 10.1002/anie.201106244.

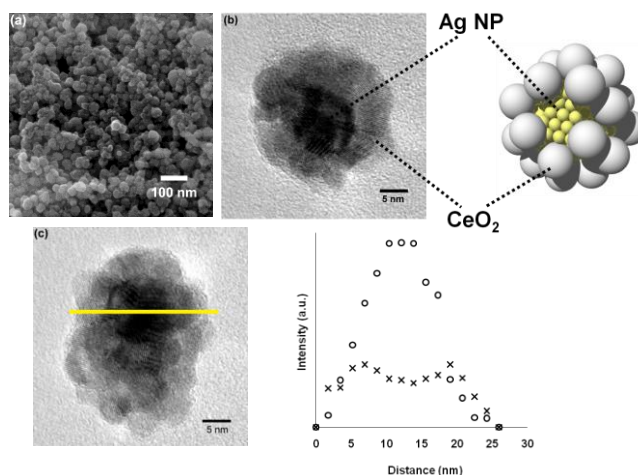


図 3 AgNPs@CeO<sub>2</sub> の電子顕微鏡写真

(a) SEM 像(b) HRTEM 像(c) EDX 分析(○: Ag,×: Ce), 黄色の線上を走査した。

表 1 AgNPs@CeO<sub>2</sub> または Ag/CeO<sub>2</sub> を用いた 3-ニトロスチレンの還元反応

触媒	反応時間 (h)	収率 (%)		2 の選択率 (%)
		2	3	
AgNPs@CeO <sub>2</sub>	10	97	<1	>99
AgNPs@CeO <sub>2</sub> (再使用)	10	95	<1	>99
AgNPs@CeO <sub>2</sub>	24	98	<1	>99
Ag/CeO <sub>2</sub>	10	78	17	82
Ag/CeO <sub>2</sub>	24	61	27	73

銀触媒 (25 mg), 1 の濃度 (25mM), 水素圧 (6 atm), 反応温度 (110 °C).

