

金属ナノ粒子触媒の創製とそれを用いた

環境調和型官能基変換反応

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 水垣 共雄

はじめに

地球環境問題に関する社会の関心が高まっている今、環境調和型の先端科学技術は人類社会の発展に必要不可欠である。特に、物質とエネルギーの変換を扱う「触媒」は、大量消費社会から持続性循環型社会への変換を担うキーマテリアルとして、多くの期待が寄せられている。環境にやさしいモノづくりであるグリーン・サステイナブルケミストリーを指向した反応系の開発において、エネルギー・資源・労力の投入を最小限とし、目的物質をクリーンかつ高収率で得るための触媒技術の開発が必要とされる。これには、触媒材料の画期的な進化が必要であり、ナノテクノロジーに基づく触媒設計がますます重要性を増している。

高機能なナノ粒子触媒の開発には、金属ナノ粒子に特有の反応を見出し、その機能を解明することが必要である。究極の触媒開発のブレークスルーには、いかにしてサイズを制御したナノ粒子を担体上に自在に作り出すナノ粒子合成技術と固定化技術の開発が課題である。担体ではナノ粒子の安定化だけでなく、反応物の選択的吸着や金属と固体表面のそれぞれが協奏的に機能する効果がある。そこでは、均一系の分子性触媒ではみられない特異な反応場を提供できる。

我々の研究グループでは、大量の廃棄物を生成する従来型の化学プロセスを一新する、分子変換反応をターゲットに、無機結晶性化合物表面を金属ナノ粒子の配位子と捉えた新世代の高機能性固体触媒を開発している¹⁾。本講演では、効率的な選択的酸化反応や水和反応、脱酸素反応における金、銀、銅のオリンピックメダル金属ナノ粒子を用いた固定化金属ナノ粒子触媒の開発と環境調和型官能基変換反応への応用について述べる²⁾。さらに、SPring-8の放射光を利用したキャラクタリゼーションが必要不可欠なサブナノサイズのパラジウムクラスター触媒の開発例を紹介する。

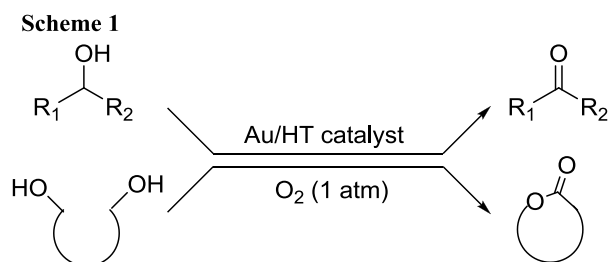
アルコール酸化反応

アルコールの酸化反応は、医薬・香料中間体として有用なアルデヒド及びケトンなどのカルボニル化合物を合成する重要な反応である。最近では、空気中に豊富に存在する分子状酸素を酸化剤とする環境調和型のアルコール酸化が注目を集めている³⁾。この反応では、副生成物は理論上、水のみでありクリーンな反応系と言える。これらの系では一般に、ベンジル型やアシル型アルコールへの適応性が高いことが知られている。

我々のグループでは、広範なアルコール酸化への適応性を検討し、塩基性層状水酸化物であるハイドロタルサイト(HT)表面に金ナノ粒子を固定化したAu/HTが、アルコール酸化反応

のみならず、ジオールからラクトンへの酸化的環化反応に極めて高い触媒活性を示すことを見出した (Scheme 1)⁴⁾。

Au/HT は、Pd や Ru などの後期遷移金属触媒では困難であったシクロヘキサノールの酸化も効率的に進行した。塩基性担体として知られる MgO や Al₂O₃ に金ナノ粒子を固定化した触媒も良好な収率でカルボニル化合物を与えたが、中性あるいは酸性担体

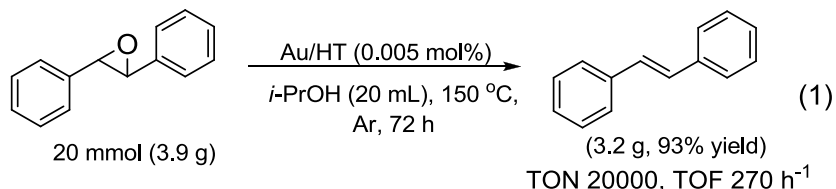


である TiO₂ や SiO₂ を用いた触媒はほとんど活性を示さない。また、反応の進行しない Au/TiO₂ 触媒系に塩基を添加すると、生成物の収率が向上したことから、本反応の進行には塩基の存在が鍵であり、Au/HT 触媒によるアルコールの酸化反応は、触媒活性種である Au ナノ粒子と HT 担体の塩基性との協奏効果により、効率よく進行したと考えられる。すなわち、HT 表面塩基点によるアルコールの H⁺の引き抜きから生成する Au-alcoholate 種を経由する。この Au-alcoholate 種の β ヒドリド脱離によりカルボニル化合物と Au-H 種が生成する。さらに Au-H 種は、O₂ と反応し、その後アルコールとの配位子交換により再び Au-alcoholate 種を生成し触媒サイクルが形成される。

エポキシドの脱酸素化反応

エポキシドからアルケンへの脱酸素反応は、エポキシドのアルケン保護基としての利用や、ビタミン K サイクルにおけるビタミン K の再生に使われており、全合成や生物学分野において重要な反応である。従来、エポキシドの脱酸素反応は、ホスフィンやシラン、ヨウ素、重金属化合物などの有害な量論試剤を用いて行われてきた。これまでに触媒反応系も開発されているが、毒性が高く危険な還元剤を必要とするほか、触媒自身が空気や水分に弱く低活性であった。そのため、よりグリーンで実用的なエポキシドの触媒的脱酸素反応系の開発が望まれている。

先述の Au/HT や Ag/HT 触媒は、安全かつ安価な還元剤であるアルコールを用いたエポキシドからアルケンへの脱酸素反応に高活性を示した⁵⁾。本触媒系は、種々のエポキシドの脱酸素反応に応用可能であり、フェニル基、アルキル基、エーテル、カルボニル基、ヒドロキシル基を有するエポキシドから相当するアルケンが高収率で得られる。また、スケールアップした条件でも反応は効率よく進行し、TON=20,000、TOF=270 h⁻¹を得た。この値はこれまでに報告された触媒系より3桁大きい値である(eq. 1)。



反応のメカニズムは、前述したアルコールとの反応により生成した HT 表面上の H⁺と Au-H 種がエポキシドと反応することにより、アルケンと水を与えると考えられる。

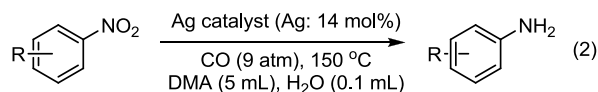
上記のアルコールから生成する金属ナノ粒子-ヒドリド種は、水性ガス変換反応を利用することでも生成可能と考えられる。Au/HT⁶⁾、Ag/HT⁷⁾を用いると水溶媒中、一酸化炭素雰囲気下、室温でエポキシドの脱酸素反応が進行する。一方、常圧水素雰囲気下では、エポキシドの脱酸素は進行するが、生成したアルケンの逐次水素化も反応初期から進行し選択性が低下する。従って、HT担体とAu(Ag)ナノ粒子の組み合わせによるアルコールやH₂O+COからのヒドリド種の生成が高選択的脱酸素化の鍵となっていることがわかる。

芳香族ニトロ基の選択的還元反応

置換芳香族アミンは種々の機能性電子材料の合成中間体として有用である。芳香族アミン誘導体の合成法として、芳香族ニトロ化合物の還元反応は出発原料の合成が容易なことから一般的である。しかし、炭素-炭素二重結合など還元され得る官能基を有する場合は、ニトロ基のみを選択的に還元することが困難である。従来、ニトロ基の選択還元を行うためには、亜鉛などの金属を量論試剤として用いており、高活性かつ高選択性を示す触媒が望まれている。近年、金や銀ナノ粒子触媒による選択還元反応が報告されているが、ニトロ基とビニル基の競争吸着を利用したものであり、ニトロ基の還元が終わるとビニル基の還元が始まる。

Ag/HTは、水と一酸化炭素存在下、芳香族ニトロ化合物の還元反応に高活性かつ、極めて高いニトロ基還元選択性を示す固体触媒となる(Eq. 2)⁸⁾。本触媒系は、銀の溶出もなく、種々の芳香族アミン誘導体の合成において

有用な環境調和型触媒系となる。3-ニトロスチレンの還元反応では、ビニルアニリンが収率99%で得られ、他の水素



化生成物は見られない。興味深いことに、基質が完全に転化した後、反応を継続してもビニル基の水素化反応は全く進行しない。さらに、ニトロベンゼンとスチレンの分子間競争反応においてもアニリンのみが生成し、スチレンは水素化されない。このような極めて高いニトロ基選択性は、Ag粒子の特異な触媒作用によるものである。

デンドリマー内包サブナノパラジウムクラスター触媒

これまで触媒活性種としてナノサイズの金属粒子が一般的に用いられ、粒子径1~10 nmの範囲で種々の金属ナノ粒子が調製されている。触媒設計の観点からは、粒子径分布の単分散なより精密なサイズ制御が課題となる。特に、1 nm以下の粒子径をもつサブナノ金属クラスターは、単核金属錯体とナノ粒子の中間領域に位置する新しい機能性材料として注目を集めている。サブナノクラスターでは、構成原子はほぼすべて表面に露出しており、高い配位不飽和性をもつことから特異な触媒活性が期待される。しかしながら、不安定で凝集しやすいためにその調製と機能開発は未開拓の分野といえる。これまでに、モンモリロナイト層間やゼオライト細孔などを安定化剤とする0.7 nm程度のサブナノPdクラスターの調製が報告されているが、さらに高機能な触媒開発のために、原子・分子レベルでの精密触媒設計が強く求められる。

我々は、カプセル状の多分岐高分子である dendrimer を用いた触媒開発を行っており、特に、ポリプロピレンイミン dendrimer を用いて、dendrimer 内部空孔への Pd イオンの取込みと還元によって、構成原子数を精密に制御したサブナノ Pd クラスタに成功し、オレフィン類の水素化反応における触媒機能を検討している⁹⁾。

おわりに

固定化金属ナノ粒子には、担体表面とナノ粒子界面との相互作用による特異的な触媒機能の発現が期待される。触媒設計の観点からは、これまでも大きな課題として残されているナノ粒子のサイズ制御に加えて、形状や表面酸化状態制御、合金化などさらなる精密設計法の開発が必要であり、環境・エネルギー問題に貢献する高機能触媒として金属ナノ粒子触媒の研究開発がさらに発展すると期待される。

参考文献

- 1) (a) K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 981 (2006); (b) K. Kaneda, T. Mizugaki, *Energy Environ. Sci.* 2, 655 (2009).
- 2) K. Kaneda, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Molecules* 15, 8988 (2010).
- 3) (a) M. Matsumoto and S. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 907 (1981); (b) K. Kaneda, T. Miyoshi, T. Imanaka, *J. Mol. Catal.* 64, L7 (1991); (c) K. Kaneda, M. Fujii, K. Morioka, *J. Org. Chem.* 61, 4502 (1996); (d) K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, K. Ebitani, *J. Org. Chem.* 63, 1750 (1998); (e) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10657 (2004).
- 4) (a) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Adv. Synth. Catal.*, 351, 1890 (2009).
- 5) (a) Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 5545 (2010); (b) T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* 16, 11818 (2010)
- 6) (a) Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* 16, 11818 (2010). (b) A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**. in press
- 7) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* 51, 5466 (2010).
- 8) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* 39, 223 (2010); (b) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* 17, 1768 (2011).
- 9) (a) Z. Maeno, T. Kibata, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* 40, 180 (2011); (b) T. Mizugaki, T. Kibata, K. Ota, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* 38, 1118 (2009).