

金ナノ粒子触媒を用いたワンポット反応

One-pot Reactions Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域 石田 玉青・春田 正毅

ファインケミカル製品の多くは多段階の反応を経て合成されており、各段階で大量の廃棄物が発生する。ワンポット反応は、一つの反応容器で複数の反応を連続して行うので、試薬使用量や廃棄物の低減、分離・精製プロセスにおけるエネルギーを削減できる。金ナノ粒子触媒を用いた液相反応は近年盛んに研究されており、パラジウムに比べて高い生成物選択性を示す。この高い選択性を活かした金ナノ粒子触媒によるワンポット反応について紹介する。

金はバルクの状態では化学的に極めて安定であるが、直径 10nm 以下のナノ粒子として卑金属酸化物上に分散・固定化すると、低温での一酸化炭素から二酸化炭素への酸化などの反応に対して高い触媒活性を発現する。金ナノ粒子触媒は気相反応だけではなく、アルコール酸化などの液相反応にも触媒活性を示す。パラジウム触媒では、基質に複数の反応性置換基がある場合、over-oxidation などの副反応が進みやすいのに対し、金触媒では目的の官能基だけを変換する能力に優れることから、生成物選択性の高さが金ナノ粒子触媒の最大の特徴であると言える。同一反応容器で複数の反応を行うワンポット反応は、中間生成物の分離・精製を行わないため高い収率が期待できる一方で、副反応を起こさずに選択的に反応を進行させる触媒設計が重要になる。従って、金ナノ粒子の生成物選択性の高さを利用したワンポット触媒反応の開発は、グリーンサステイナブルケミストリーに貢献できる。

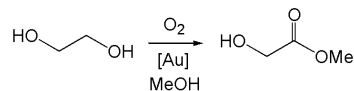
金触媒によるワンポット反応として例えば、日本触媒では、Au/SiO₂-Al₂O₃ を用いて、二価アルコールであるエチレングリコールをメタノール中で酸素酸化させると、水酸基 1 つだけが選択的に酸化される反応と溶媒のメタノールでエステル化する 2 つの反応が一段階で行えることを 2004 年に発表している (Scheme 1a)。このとき、エチレングリコールの 2 つ目の水酸基の酸化やメタノールの酸化によるギ酸メチルの生成は抑えられ、目的のグリコール酸メチルエステルが高選択的に得られる。一方で筆者らは、Au/NiO を用いてアミンをメタノール中で酸素下反応させると、アミン自身は酸化されず、(i)メタノールの酸化によるギ酸メチルの生成と、(ii)ギ酸メチルとアミンとの反応がワンポットで進行し、ホルムアミドが選択的に得られることを明らかにした (Scheme 1b)。このように、触媒担体の種類や反応条件・基質によって金ナノ粒子の触媒特性を大きく変化させることも可能である。

最近では、酸化・水素化を組み合わせたワンポット反応についても研究されている。Corma らは、Au/TiO₂ を用いて (i) ニトロベンゼンからアニリンへ水素化後、反

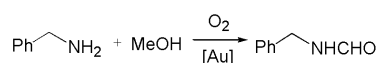
応ガスを酸素に置換し、(ii) アニリンの酸素酸化によるアゾベンゼンの合成を行う、2 段階の反応をワンポットで行っている。二段階目の酸素酸化でアニリンは、ニトロベンゼンに再酸化されることなく、高選択的にアゾベンゼンが得られる (Scheme 1c)。

筆者らは、金触媒のアルコール選択性を利用して、(i) アルコールからアルデヒドへの酸素酸化、(ii) アルデヒドとアニリンからのイミン生成、(iii) イミンの水素化による 2 級アミンの合成、の 3 段階の反応をワンポットで行った (Scheme 1d)。多孔性配位高分子を触媒担体として用いた場合、金が直径 2 nm 以下のクラスターとなったときに初めて、3 段階目の水素化が効率良く進むことが分かった。更に、金がクラスターサイズになると、塩基存在下で酸素・水素を必要とせず直接アニリンのアルキル化が進行し、2 級アミンが得られることが分かった。金がクラスターサイズになると触媒特性が劇的に向上する例がこれまでも多数報告されており、今後、金クラスター触媒を用いたワンポット反応の開発が大いに期待される。

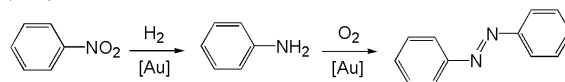
(a) Oxidation of ethyleneglycol to methyl glycolate



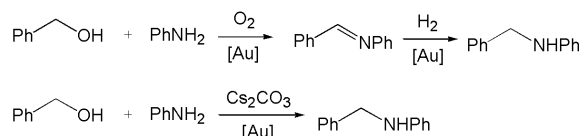
(b) N-Formylation of amine with methanol



(c) One-pot synthesis of azobenzene from nitrobenzene



(d) One-pot N-alkylation to secondary amines



Scheme 1 金触媒を用いたワンポット反応