

ハイドロキシアパタイト固定化銀ナノ粒子触媒による ニトリルの環境調和型水和反応

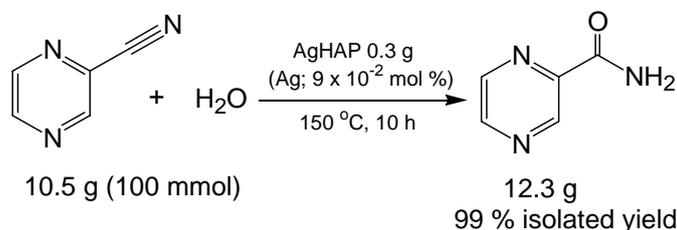
(阪大院基礎工)○満留 敬人・森晴彦・有田修介・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣*

銀ナノ粒子触媒は、液相での触媒作用はほとんど報告されていない。ごく最近、当研究室では固体表面上に固定化したAgナノ粒子が種々の有機合成反応に高活性を示すことを見出し、Agナノ粒子特有の新規な反応性を明らかにしている。我々は、さらなるAgナノ粒子の触媒への応用を検討し、固定化Agナノ粒子が水中でのニトリルからアミドへの環境調和型水和反応に高活性を示すことを見出した。

我々は、ハイドロキシアパタイト(HAP)と銀を組み合わせた固体触媒AgHAPを開発した。HAPは、骨や歯等の生体硬組織の主成分であり、金属イオンを吸着する性質を持っている。この性質に着目して、AgをHAPに固定化し、ニトリルの水和反応に高い活性を示す触媒AgHAPを開発した(Figure)。

この触媒系は、有機溶媒を用いる必要がない。つまり、水、ニトリル、AgHAPをガラス製の容器に加え、加熱すると、ニトリルは容易に水和され、選択的にアミドが生成し、加水分解によるカルボン酸は全く副生しない。

AgHAPの特徴は、ヘテロ環を有するニトリルに対して極めて高い活性を示すことである。例えば、ベンズニトリルの水和反応では基質が完全に転化するのに3時間要するが、2-ピラジンカルボニトリルの水和反応では10分で反応が終了し、医薬品合成に有用な2-ピラジンカルボキサミドを定量的に得ることができた。また、100mmolスケールの反応にも適用可能であり効率よく水和反応が進行した(Scheme)。



さらに、本触媒を用いるとN原子だけでなくOやSを含む様々なニトリルも高効率にアミドへ変換できることがわかった。このような加速効果は銀特有であり、他の金属触媒では観られない。本触媒は固体であるため、反応終了後、ろ過するだけで容易に分離・回収が可能であり、再使用を行っても活性が低下することがなかった。