

# アルミナ担持金・銀触媒を用いた芳香族ニトロ化合物の選択的水素化

(名古屋大<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>) 清水研一<sup>1</sup>・山本拓実<sup>1</sup>・宮本裕士<sup>1</sup>・多井豊<sup>2</sup>・薩摩篤<sup>1</sup>

基礎化学品, ファインケミカルズの製造過程において芳香族ニトロ化合物の選択的水素化反応は重要である. ビニル(C=C-)基等の還元されやすい官能基が同一分子内に存在する場合, 白金系触媒による水素化ではニトロ基の選択的水素化は困難であり, 本系に有効な触媒は Au/TiO<sub>2</sub> 等の数例に限られる. 本研究では Au または Ag の微粒子を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した触媒が表題反応に高い活性・選択性を示すことを見出すとともに, 配位不飽和な金属サイトと担体酸塩基点の共同効果が重要な役割を担うことを明らかにした.

4-ニトロスチレン(1)の選択水素化反応(式 1)をモデル反応に用いた. 従来型の水素化触媒 (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は 100%の選択率でニトロ基, ビニル基両方が還元された生成物(3)を与えた. 一方, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いるとニトロ基のみ水素された生成物(2)が 95%以上の収率で生成した. 本系は種々の置換ニトロベンゼンの選択水素化に有効であった(Table 1). Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> どちらの場合も, 金属粒子径がより小さいほうが表面金属当たりの活性が高かった. 活性は担体の酸塩基性にも強く依存し, 酸塩基両性担体(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の場合に最も高い値となった. 反応機構の検討結果(Fig. 1)より, 金属微粒子上の配位不飽和サイトと隣接酸塩基点の協奏効果により不均等解離した水素種(Au-H<sup>δ-</sup>と Al-OH<sup>δ+</sup>)が, 非極性の C=C 結合よりも極性の N=O 結合に対して高い反応性を示すために, ニトロ基の選択的水素化に有効となると提案した.

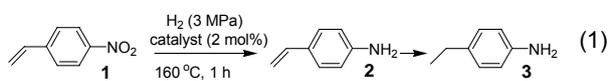
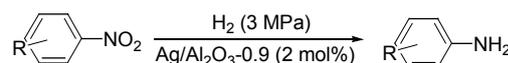


Table 1 Selective hydrogenation of nitroaromatic compounds.<sup>a</sup>



Entry	R	t/h	Conv. /%	Sel./% <sup>b</sup>
1	4- vinyl	1	100	96 (3)
2 <sup>c</sup>	4- vinyl	1	100	91 (8)
3	3- vinyl	1	100	92 (4)
4 <sup>d</sup>	4-COC	20	100	97 (0)
5	4-CN	20	100	86 (0)
6 <sup>e</sup>	4-CON	20	100	92 (0)

<sup>a</sup> Substrate (2 mmol), THF (15 mL), T= 160 °C.

<sup>b</sup> Selectivity of byproducts in which R groups are also reduced are shown in parentheses. <sup>c</sup> 2nd cycle. <sup>d</sup> Ag= 0.2 mol%, <sup>e</sup> Ag= 0.8 mol%

本成果は, 従来水素化活性が低いとされてきた Ag や Au を原料に用いても微粒子化と担体酸塩基点の利用により, 白金系触媒を上回る選択水素化触媒の設計が可能であることを示している.

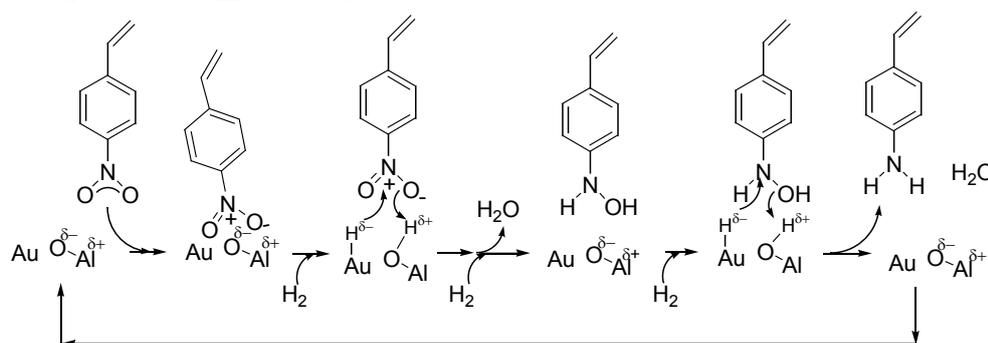


Fig. 1