

カルボニル化合物の化学選択的水素化反応を実現する両親媒性ポリマー担持銀ナノ触媒の開発

(総研大¹・分子研²・GTGU³) 大迫 隆男^{1,2}・○新見 涼子¹・田澤 文²・Anggi Eka Putra²・Danwei Pi³・Haifeng Zhou³・魚住 泰広^{1,2}

Chemoselective Continuous-Flow Hydrogenation of Carbonyls Catalyzed by Silver Nanoparticles Dispersed in an Amphiphilic Resin (¹School of Physical Sciences, SOKENDAI, ²Institute for Molecular Science, ³China Three Gorges University) Takao Osako,^{1,2} Aya Tazawa,²○Ryoko Niimi,¹ Anggi Eka Putra,² Danwei Pi,³ Haifeng Zhou,³ Yasuhiro Uozumi^{1,2}

Reduction of carbonyl compounds forming corresponding alcohols is one of the most fundamental and important yet immature processes in organic chemistry. Traditional selective carbonyl (C=O) reductions have been performed with stoichiometric amounts of hydride reagents (e.g. NaBH₄, LiAlH₄, 2-PrOH (MPV reduction), etc.). While the simplest reducing agent is molecular hydrogen itself, chemoselective C=O hydrogenation has not well developed. If carbonyl selective reduction with molecular hydrogen proceeds with high C=O chemoselectivity over C=C and C≡C groups by a heterogeneous catalyst, it would offer an ideal alternative for the conventional hydride reduction of carbonyls. In this paper, we have developed catalytic chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds by using polymer-supported silver nanoparticles. Thus, silver nanoparticles dispersed in an amphiphilic polystyrene-poly(ethylene glycol) polymer (ARP-Ag) have been developed and applied for the chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds under batch as well as flow conditions. *Keywords* : Flow Chemistry; Hydrogenation; Amphiphilic polymer Support; Silver Nanoparticles; Carbonyls

酸化・還元反応は有機化学合成において最も重要な反応のうちの1つであり、様々な化合物・医薬品を合成する際に広く用いられている。還元反応において水素ガスは最もシンプルで廃棄物を副生しない理想の還元剤である。水素を還元剤として用いる還元反応では、一般的に二重結合や三重結合(アルケン、アルキンなど)を還元することができるが、カルボニル基の還元には用いることは困難である。なかでも二重結合・三重結合の存在下でカルボニル基のみの選択的水素化還元はいまだ達成されていない。

反応のターゲットであるカルボニル基の活性化が期待できる触媒金属種として、従来十分な検討がなされていない“銀”に着目し、両親媒性ポリマーに担持した銀ナノ粒子触媒を開発した。銀ナノ粒子触媒をカートリッジに充填し、フロー反応に展開することで、短時間で反応が完結し(44-132 秒)、様々な官能基を持つ芳香族・脂肪族アルデヒドの選択的水素化反応を達成した。特に興味深いことに、フラスコ反応では達成できなかった「アルケン・アルキンの存在下でアルデヒド基のみを選択的に還元」することも達成した。

