



技術解説

## グリーンケミストリーの実現に向けての触媒設計

金田 清臣\*, 海老谷 幸喜\*\*, 水垣 共雄\*\*\*

## Design of High Performance Catalysts Aiming at Green Chemistry

**Key Words :** green chemistry, catalyst design, environmental-friendly catalysts, hydrotalcite, dendrimer-bound metal complex catalysts

あらゆる生活必需品や工業原料は触媒の作用によって効率的に製造されており、触媒なしにはもはや我々の生活は成立しない。特に現在では、フロンや二酸化炭素を中心とする温暖化現象などの地球規模の環境破壊が深刻な社会問題になる中で触媒に対する期待が一層高まっている。

来る21世紀の新しい化学技術においては、自然環境に共生したもののづくりを理念とするグリーンケミストリー(*Green Chemistry*)の概念が重要である<sup>1)</sup>。

グリーンケミストリーの実現に向けては、以下のテーマについて革新的な研究・開発が要求されている。例えば、(1)有害試薬(*hazardous reagents*)を使用しないクリーンな合成法、(2)廃棄物(*waste*)を最小限に抑える化学プロセス(*minimum emission*)、(3)原子効率(*atom utilization*)を考慮した量論反応の触媒化、(4)分離・再使用を含めた資源の有効利用、(5)水等の環境に負荷をかけない試剤を反応媒体とした新規合成反応、などである。これらのテーマの実現においては、新規触媒が必須な技術要素となる<sup>2)</sup>。ここでは、我々の研究グループが行っているグリーンケミストリーを指向した触媒の設計・開発を解説する。

## 1. 環境汚染物質の有効利用と発生の抑制

クリーンで効率的な酸化反応の開発 温和な反応条件における炭化水素の選択的酸化は工業的な基本反応であり、特に均一系触媒の開発が精力的に研究されている。従来の液相酸化反応では、酸化剤として高価で毒性の高いクロムやマンガン化合物などの量論試剤が使用されており、反応の環境係数(*environmental quotient* =  $E \times Q$ ,  $E$ : 目的生成物当たりの副生成物の量,  $Q$ : 生成物の毒性係数)<sup>3)</sup>が高く、環境におよぼす影響は深刻である。

これらの量論酸化剤に替わる酸化剤として安価で安全な酸素分子や過酸化水素の使用が望まれている。酸素分子は地球上に無尽蔵に存在する究極の酸化剤であり、また過酸化水素は酸素原子を基質に移行させた後、水となるため環境に全く負荷をかけない理想的な酸化剤である。我々は、酸素分子や過酸化水素を酸化剤として用い、温和な反応条件での各種ケトンのバイヤービリガー酸化反応(eq. 1)<sup>4)</sup>やアルコール類の酸化的脱水素反応(eq. 2)<sup>5)</sup>、オレフィン類の



\*Kiyotomi KANEDA  
1943年8月4日生  
1972年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻修了  
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科・化学系専攻・化学工学分野、教授、工学博士、触媒設計学  
TEL 06-6850-6260  
FAX 06-6850-6260  
E-Mail kaneda@cheng.es.osaka-u.ac.jp



\*\*Kohki EBITANI  
1965年1月12日生  
1992年北海道大学大学院理学研究科化学系専攻修了  
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科・化学系専攻・化学工学分野、講師、理学博士、触媒表面化学・物理化学  
TEL 06-6850-6262  
FAX 06-6850-6296  
E-Mail ebitani@cheng.es.osaka-u.ac.jp



\*\*\*Tomoo MIZUGAKI  
1971年7月6日生  
1999年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻修了  
現在、大阪大学大学院・基礎工学研究科・化学系専攻・化学工学分野、助手、工学博士、触媒設計学  
TEL 06-6850-6263  
FAX 06-6850-6296  
E-Mail mizugaki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

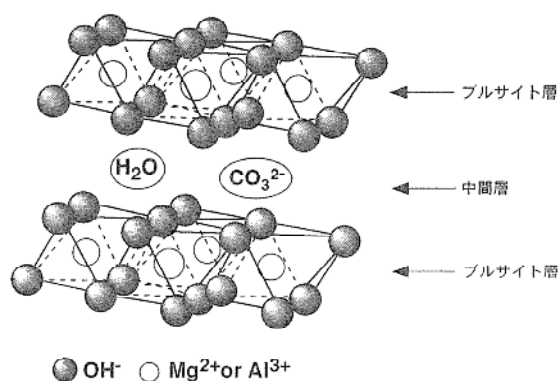
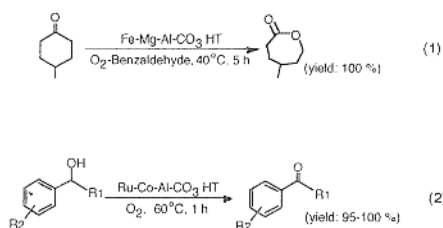


図1 ハイドロタルサイトの基本構造



エポキシ化反応<sup>6)</sup>における高機能固体触媒の開発を行っている。用いる触媒は塩基性層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト (*Hydrotalcite*) であり、この鉱物においては基本層(ブルサイト層)の  $Al^{3+}$  と  $Mg^{2+}$  元素間比や元素の組み合わせ、中間層のアニオン種を選択により、表面塩基性やオングストロームスケールで中間層間の距離を容易に制御できる特徴を持っている(図1)。分子状酸素を酸化剤とするケトン類のバイヤービリガー反応やアルコール類の脱水素反応においては、ハイドロタルサイトの基本層に鉄やルテニウムカチオンを導入したものが特に有効である。この時、ルテニウム含有ハイドロタルサイトの基質特異性は、通常のルテニウム触媒とは異なっている。これは、ハイドロタルサイト層内のルテニウムカチオンが互いに孤立しているためである。また、同一層内にコバルトカチオンを導入することによって、金属イオン間の酸化還元的相互作用によりルテニウムカチオンの高酸化状態が形成され、さらに高活性な不均一系触媒となる。本触媒は分子状酸素を用いた芳香族化合物への酸素付加反応も非常に効率よく進行させることができる。一方、過酸化水素を用いたオレフィン類のエポキシ化反応においては、基本層の表面水酸基に由来する塩基点が活性点となり、高選択的にエポキシドを与える。また、過酸化水素の利用効率も高い。さらに、これらの触媒は、容易に分離・回収でき、活性・選択性を低下

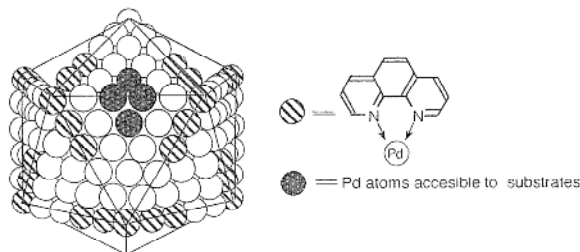


図2 phen 配位子安定化5殻パラジウム巨大クラスターの構造モデル

させることなく再使用できる点で、環境調和型触媒 (*environmental-friendly catalyst*) である。

また、粒子径約30 Åの配位子安定化パラジウム巨大クラスター(図2)を触媒とする、分子状酸素によるアルコール類の選択的酸化反応も見出している<sup>7)</sup>。この酸化反応では、クラスター表面に存在するパラジウムカチオンのensembleサイトと基質のアルコールとの多点相互作用が重要である。このパラジウム巨大クラスターは、局所構造と特異な反応性を維持したまま酸化チタン表面上に非常に均一に分散でき、再使用可能な優れた不均一系触媒となる。

古くから知られている粘土鉱物ゼオライトは、カチオン交換能を持っており多価金属カチオンを容易に細孔内に導入できる。この特性を利用して調製した銅イオン交換ゼオライトが、分子状酸素を酸化剤とするエナミン類の酸素化反応に有効であることを見出している<sup>8)</sup>。従来、ゼオライト固定化金属カチオン触媒を用いる液相酸化反応においては、触媒活性種の溶液への溶出が問題となっていた。しかし、本触媒系では銅イオンが溶出せず強固にゼオライト細孔内に固定でき、活性を失うことなく再使用できる。

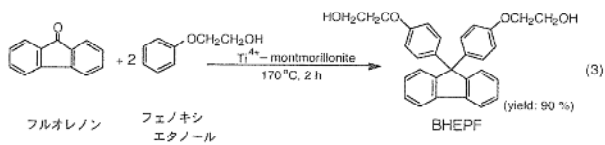
上記の酸化反応では目的とする物質以外の生成物はほとんどなく、極めて原子効率<sup>9)</sup>の高い触媒反応系である。

現在、ハイドロタルサイトの層間を触媒反応場とした選択的酸化反応系や水相(過酸化水素)と有機相(基質、溶媒)の二相系反応を効率的に進行させる触媒反応系を設計している。さらに、分子状酸素を温和な条件で効率よく活性化できるmulti-functionalな固体触媒の開発も行っている。

**廃棄物を最小限にする触媒反応系の開発** 工業的な酸塩基反応で使用される触媒は、一般に硫酸や塩酸、水酸化ナトリウムなどの酸塩基であり、廃棄時の中和や反応装置の腐食などの問題が生じる。廃棄

物の大部分はこれら酸塩基の中和反応で生成する硫酸ナトリウムなどの無機塩である。これらの諸問題は液体の触媒を固体触媒で代替することで解決され、さらには固体触媒表面の精密設計により選択性や触媒寿命が向上し、クリーンな工業プロセスが実現できる可能性がある。

酸性粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間のカチオン交換性を利用して設計した固体酸触媒がシンプルでクリーンなBHEPF(9,9-bis(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)fluorene)合成反応に有効であることを見出している(eq. 3)<sup>9)</sup>。BHEPFは次世代高機

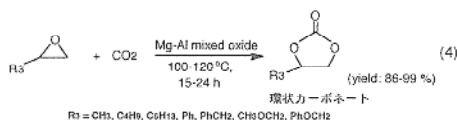


能高分子の材料であり、現在、大量の硫酸とメルカプト酸を助触媒とするフェノキシエタノールとフルオレノンの縮合反応により合成されている。このモンモリロナイト触媒は、天然に存在し、生成物から容易に分離・回収でき、活性・選択性を低下させることなく再使用が可能である。さらには、層間を膨潤させると触媒活性が向上する興味深い現象も見出している。

## 2. 汚染物質の再資源化

**二酸化炭素の化学的固定化のための高機能触媒の開発** CO<sub>2</sub>は炭素の最も酸化が進んだ化合物であり、極めて安定な物質である。この安定な環境汚染物質を資源とし有用な物質へと変換するには、CO<sub>2</sub>を効率よく活性化できる高活性な触媒が必要となる。

先述したハイドロタルサイトを前駆体として調製したMg-Al複合酸化物触媒を用いると、温和な反応条件下で非常に効率良く、CO<sub>2</sub>の各種エポキシド類への付加反応から、様々な用途を持つ環状カーボネート類を生成できる(eq. 4)<sup>10)</sup>。この付加反応で



生成するカーボネートは、基質のエポキシドの立体配置を保持する。本複合酸化物表面では塩基点と酸点が同時に近傍に存在し、それぞれがCO<sub>2</sub>、エポキシド分子を活性化し、付加反応を効率よく進行させ

ている。X線吸収分光法によるMg周辺微細構造の詳細な検討により、酸化マグネシウム構造のMg<sup>2+</sup>へのAl<sup>3+</sup>の同型置換が酸・塩基両機能の発現に関連していることが明らかになっている。さらに、このCO<sub>2</sub>の付加反応においてもMg-Al複合酸化物触媒は、活性・選択性を保持したまま再使用ができる。

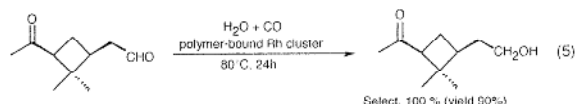
## 3. シンプルで簡便な触媒反応系の開発

**高機能を持つ高分子固定化クラスター錯体触媒の開発** 高選択的の反応が要求されるファインケミカルズ合成において、一般に高価な貴金属錯体触媒が用いられるが、均一系で作用する錯体触媒には不安定で分解するものが多く、また、配位子も高価であることから、錯体の安定化や反応後の触媒の回収・再使用が求められている。このような問題点の解決策として、高活性、高選択性を示す均一系錯体触媒と安定で分離回収の容易な不均一系固体触媒の両者の長所を組み合わせ、新規なハイブリッド型の固定化錯体触媒の研究が活発になされてきた。しかしながら、錯体の溶出や反応性・選択性が低いことなど十分な結果が得られていない。

最近では金属-金属結合を持ち三個以上の金属から構成されているクラスターが、新機能性材料のコアマテリアルとして電子、磁性、光学、触媒等の応用工学的分野にて注目されている。触媒の分野において、クラスターは単核錯体触媒と固体金属触媒の中間的なサイズを持つことから新規な触媒作用が期待できる。これらのクラスターの調製において、目的とする金属集団のサイズを制御することが最も重要な課題である。

これまでに我々は、ロジウムカルボニルクラスターに着目し、ロジウムクラスター錯体がアミンと両親媒性のエーテル系溶媒の存在下、均一系で水を水素源とする各種官能基の選択的変換反応に高活性を示すことを見出している<sup>11)</sup>。また、アミノ基にて官能基化したポリスチレン表面に、構成原子数の揃ったロジウムカルボニルクラスターを選択的に生成させることに成功している<sup>12)</sup>。さらに、我々は均一系錯体の単なる固定化ではなく、担体表面の精密設計によって高機能を持つ新規な触媒系が開発できると考え、ポリスチレンや新規な高分子である dendrimer 等の有機高分子を担体として利用し、その表面や内部空間を反応場とした高効率な分子変換触媒の開発を行っている。クラスター錯体は高分子表面の

官能基に化学結合することで安定性が向上しており、我々はこれを固定化クラスター錯体と称している。最近では、一般的な水素源である分子状水素<sup>13)</sup>以外に、環境に優しい水<sup>14)</sup>、安全で安価なギ酸<sup>15)</sup>を水素源とするアルデヒドの選択的還元反応における、ポリスチレン固定化ロジウムクラスター触媒の開発を行っている (eq. 5)。上記の反応を均一系で行っ



た場合、多量のアミンと両親媒性のエーテル系溶媒が必須であるが、ポリスチレン表面にこれらの必須要素を含む反応場を構築することにより、高機能な固定化クラスター錯体を調製することができる。例えば、ポリスチレンの側鎖にアミノ基とエーテル結合を同時に導入することで表面を均一に官能基化でき、高活性な固定化クラスター触媒の調製が可能になる (図3)。本固定化クラスター触媒系では、新たにアミンを添加する必要もなく高い触媒活性が得られ、反応は有機相-水相-触媒の三相系で進行し、単純な操作でそれぞれの相を分離、回収し再使用できる特徴を持っている。

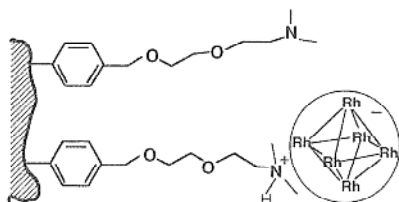


図3 官能基化ポリスチレン固定化ロジウムクラスター錯体

**構造の制御された固定化錯体触媒の開発** 近年開発された新規高分子である dendrimer は、高度に制御された樹枝状の構造を持ち、中心からの多分岐状の成長により球形に近い三次元構造を作り出すことができる。また、dendrimer は大きさや形状をナノメートルスケールで設計することが可能で、分子量分布が極めて狭く構造も明確である。このような dendrimer の構造特性を利用すると、その表面や内部に金属錯体を選択的に固定化することができる。我々は、外表面に16個のパラジウム錯体を固定化して調製したパラジウム固定化 dendrimer 触媒

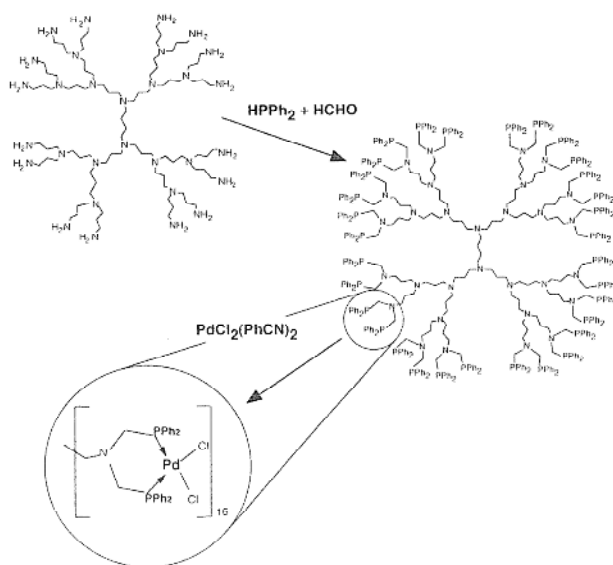


図4 パラジウム固定化 dendrimer 錯体の構造

(図4)が、常圧水素下で共役ジエンからモノエンへの選択的な水素化反応に高活性を示すことを見出した<sup>17)</sup>。本パラジウム固定化 dendrimer は各種の溶媒に可溶であり、比較的容易にキャラクタリゼーションを行うことができる。そのため、従来の不溶性高分子担体を用いた固定化錯体触媒に比べて、より精密な分子設計を行うことが可能である。

また、dendrimer 内部へのロジウムクラスター錯体の固定化も行っている。この dendrimer 固定化クラスター錯体を触媒として用いると、水を水素源とするニトロベンゼンからアニリンへの還元反応が効率良く進行する。

さらに、ここで示した固定化金属錯体触媒系では、貴金属錯体触媒と溶媒の回収、再使用が可能であるだけでなく、アミンを高分子化し濃縮することにより環境中への悪臭物質の拡散を抑制できることも大きな特徴である。

以上、我々の研究室で行っているグリーンケミストリーの理念に沿った触媒設計・開発について紹介した。グリーンケミストリー革命は今まさに始まったばかりであり、我々は“環境や人体に害を与える化学技術はもはや21世紀に生き残ることはできない”という考えのもと、高機能触媒の開発にさらにチャレンジを続けている。また、他分野との技術の融合により、生活環境に調和した化学技術の開発が一層活発になることを期待している。

## 参 考 文 献

- 1) R. Breslow, *C & EN*, August 26, 72 (1996)  
; P. T. Anastas and J. C. Warner, "Green  
*Chemistry : Theory and Practice*", Oxford  
Univ. Press., UK, 1998.
- 2) 金田清臣, *化学*, 54, 20(1999).
- 3) R. A. Sheldon, *Chemtech*, March, 38 (1994).
- 4) K. Kaneda, *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem.  
Commun.*, 797 (1994) ; *J. Org. Chem.*, 59,  
2915 (1994) ; ACS Symp. Series : No.638,  
*Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*, Chap.  
22, 300 (1996) ; *Tetrahedron Lett.*, 37, 4555  
(1996) ; *Appl. Surf. Sci.*, 121/122, 366 (1997).
- 5) K. Kaneda, *et al.*, *J. Org. Chem.*, 63, 1750  
(1998) ; *Chem. Commun.*, 265 (1999).
- 6) K. Kaneda, *et al.*, *Chem. Commun.*, 295  
(1998) ; *J. Org. Chem.*, 64, 2966 (1999).
- 7) K. Kaneda, *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 38,  
9023 (1997) ; *Langmuir*, 15, 3557 (1999).
- 8) K. Kaneda, *et al.*, to be submitted.
- 9) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,  
34, 259 (1995).
- 10) K. Kaneda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121,  
4526 (1999).
- 11) K. Kaneda *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Com-  
mun.*, 935 (1982).
- 12) K. Kaneda *et al.*, *Organometallics*, 10, 846  
(1991).
- 13) K. Kaneda and T. Mizugaki, *Organometallics*,  
15, 3247 (1996).
- 14) K. Kaneda *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*,  
121/122, 360 (1997).
- 15) K. Kaneda *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 30,  
3005 (1997).
- 16) K. Kaneda *et al.*, *J. Org. Chem.*, 63, 2378  
(1998).
- 17) K. Kaneda *et al.*, *J. Mol. Catal. A.*, in  
press (1999).

