

第1回 GSC 賞受賞

無機結晶の特性を活かした環境調和型金属触媒の開発

大阪大学大学院基礎工学研究科
金田 清臣

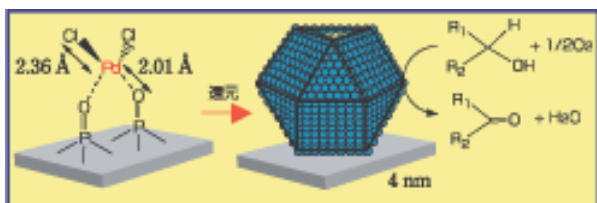
高機能触媒は、有害試薬を使用せず、副生成物や廃棄物を最小限とする“自然共生型の化学プロセス（環境に優しいモノづくり）”を可能とする。本研究では、天然の無機結晶性化合物の特性を活かして、環境調和型の新しい固定化金属触媒を開発した。

SCでは、atom utilization や E-factor を考慮したクリーンな化学プロセスの創製等、革新的な研究開発が求められている。本研究では、均一系錯体触媒と不均一系金属触媒の利点を融合させる触媒設計を行い、新世代の高機能化固体触媒を開発した。特に、天然の無機化合物表面を触媒活性種の配位子と捉え、配位環境を原子レベルで制御した固定化金属活性種を用いて、以下の環境調和型の有機合成反応を可能とした。

1. 環境に負荷をかけない酸化反応

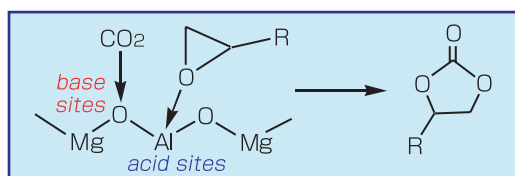
アルコールの酸化によるカルボニル化合物の合成は、重要な有機合成反応のひとつであるが、未だにその多くが有害かつ、廃棄物を多量に生成する試薬を用いた量論酸化反応にて行われている。最近、クリーンな O_2 を酸化剤とした金属錯体触媒を用いる均一系反応が報告されているが、低活性で、触媒との分離・再使用が困難という実用上の問題が残されている。

生体硬組織の主成分ヒドロキシアパタイト (HAP) の表面に配位した Pd^{2+} 種からは、狭い粒子径分布をもつ Pd ナノ粒子が得られる。固定化 Pd ナノ粒子は、常圧 O_2 を酸化剤とし種々のアルコールを効率的に酸化できる。この時、Pd1 モルあたりの生成物のモル数 (TON) は 236,000 にも達し、 O_2 を用いた従来の反応系に比べ3桁以上も高い。

2. 原子利用率100%のCO₂固定化反応

CO_2 を循環する炭素資源と捉え、付加価値の高い物質への化学的変換が望まれている。層状粘土鉱物ハイドラタルサイト (HT) から得られた組成の均一な Mg-Al 複合酸化物は、1 気圧の CO_2 を用い、 $100^\circ C$ でエポキシドとの付加環化反応を

進行させ、環状カーボネートを高収率で与える初めての固体触媒である。この優れた触媒作用は、Mg-Al 複合酸化物表面の酸塩基ペアの synergism (共同効果) に基づいている。

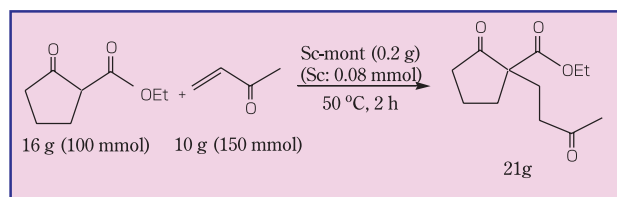


これまでカーボネート化合物は、猛毒のホスゲンとアルコールから合成されており、本合成法は、原子効率の高さのみならず、安全性の面からもインパクトが大きい。

3. 廃棄物を最小限とする炭素-炭素結合形成反応

炭素-炭素結合の選択的な形成は、有機合成化学において重要な位置を占めるが、今だに硫酸や $AlCl_3$ 、 $NaOH$ などを化学量論近く使用することが多い。これらは、中和処理で多量の無機塩を再生不可能な廃棄物として生成する。

水中で自己組織化した HT 表面には、特異な塩基点が発現し、アルデヒドの aldol 反応を水存在下で効率的に進行させる。また、 Sc^{3+} イオンを層間に固定化したモンモリロナイト触媒 (Sc-mont) は、無溶媒条件下での Michael 反応を可能とし、Sc あたりの TON は 2 時間で 1,000 を超える。さらに、HAP 表面固定化 Pd^{2+} および Ru^{3+} 種は、Heck 反応、Suzuki 反応、および Diels-Alder 反応を極めて効率的に進行させる不均一系触媒となる。



上記固体触媒は、均一系金属錯体触媒とは異なり、反応液からの分離・回収が容易で、再使用可能である。(kaneda@cheng.es.osaka-u.ac.jp)