

## 精密制御された金属酸化物クラスター触媒による グリーン酸化反応系の開発

### Development of Green Oxidation Systems by Fine Control of Metal Oxide Cluster Catalysts

東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻 教授 水野哲孝  
Noritaka Mizuno

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo

我々は、(1) 原子レベルで活性点構造の制御が可能な酸化物クラスターアニオンであるポリオキシメタレート  
の固体化合物を用いて、構造・機能・炭化水素選択酸化触媒特性の関係を添加金属イオンの役割を含めて原子  
レベルで解明した。そして、(2) (1)で得られた基礎的知見を基盤に、新規なポリオキシメタレートを精密  
に設計・合成し、過酸化水素を酸化剤としたアルカン選択酸化、アルケンやアリル型アルコールの選択的エポ  
キシ化を高原子効率で行うことに成功した。さらに、酸素分子のみを酸化剤としたアルケンの触媒的エポキシ  
化が高原子効率で行えることを見出している。また、(3) 分離・回収・再利用が容易であり、より環境に優し  
い固体触媒として、(a) 固定化・複合化ポリオキシメタレートや、(b) 無溶媒あるいは水を溶媒として用いる  
選択酸化に対して高原子効率を示す新規なアルミナ担持ルテニウム固体触媒、の開発にも成功している。

酸化反応は化学工業の約7割に関連した非常に重要な反応であり、有用なエポキシド、アルコール、  
アルデヒド、ケトンなどの含酸素化合物を安全性、経済性、環境調和性高く合成することが社会的に切  
望されており、過酸化水素や分子状酸素などの酸化剤を用いた高効率な触媒的酸化技術の開発が急務と  
されている。

本研究では、金属酸化物クラスターの一種であるポリオキシメタレートの、(i)構成元素の置換により  
任意の原子配列を有する触媒活性点を構築できる、(ii)無機化合物であるために耐酸化性に優る、という  
特長を巧みに利用し、原子・分子レベルで制御された触媒活性点構造を有する分子触媒の設計を行い、  
過酸化水素や分子状酸素などのグリーンな酸化剤を用いた酸化反応系の開発を行った。例えば、2原子  
欠損型ポリオキシメタレート [ $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>では単純オレフィンのエポキシ化反応が高活性・高選  
択的(≥99%)に進行することを見出した。従来、過酸化水素を用いたエポキシ化反応系では、過酸化水素  
の非生産的な分解が抑制できなかったため、過剰量の過酸化水素を用いる必要があった。一方、本研究  
で開発した触媒では過酸化水素の非生産的な分解を完全に抑制できた(過酸化水素有効利用率 ≥99%)。さ

らに、2核バナジウム活性点構造を有するポリオキシメタレート [ $\gamma$ -H<sub>2</sub>SiV<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>が過酸化水素を効率  
よく活性化し、バナジウムオキソオキソ配位子に特長的な大きな立体障害により末端オレフィンに対  
して有機金属錯体触媒には見られない高いエポキシ化反応活性を示す、高い官能基選択性を有する、こと  
を見出した。さらにバナジウムを鉄に置換した2核鉄活性点構造を有するポリオキシメタレートは、こ  
れまでに実現されてなかった酸素分子を酸化剤とするオレフィンのエポキシ化反応に対する優れた触媒  
となることを見出した。また、シリカ表面をアニオン性イオン流体で修飾したアニオン交換体上にポリ  
オキシメタレートをイオン交換担持すると触媒性能を損なうことなく固定化できる、不溶性の結晶性固  
体はそのまま固体触媒として反応に用いることができる、ことを示し、ポリオキシメタレートを分離・  
回収・再利用が容易な固体触媒として高度利用することにも成功している。

単核ルテニウム水酸化物が分子状酸素によるアルコール酸化に有効であるというポリオキシメタレ  
ート研究で得られた知見を生かして、新規な高原子効率を示すアルミナ担持水酸化ルテニウム固体触  
媒 (Ru(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とそれによる溶媒を用いない酸素を酸化剤としたアルコール類の選択酸化法の開発  
にも成功した。本反応系では副生成物は水のみであり、触媒は反応後容易に回収・再使用が可能であ  
った。この触媒はアルコールのみならず、アミン、ナフトール、フェノール、芳香族炭化水素類の酸素  
酸化にも高い触媒活性を示すことを見出した。さらに、ルテニウム以外の種々の金属水酸化物種触  
媒(ロジウム、イリジウム、金、白金、パラジウムなど)の開発も行い、それらの特長を利用した種  
々のグリーンな官能基変換反応の開発にも成功している。

以上、我々は機能設計したポリオキシメタレート分子触媒を基盤とした、安全かつ安価な過酸化水  
素もしくは分子状酸素といった酸化剤を用いたグリーン酸化反応系の開発の開発を行ってきた。

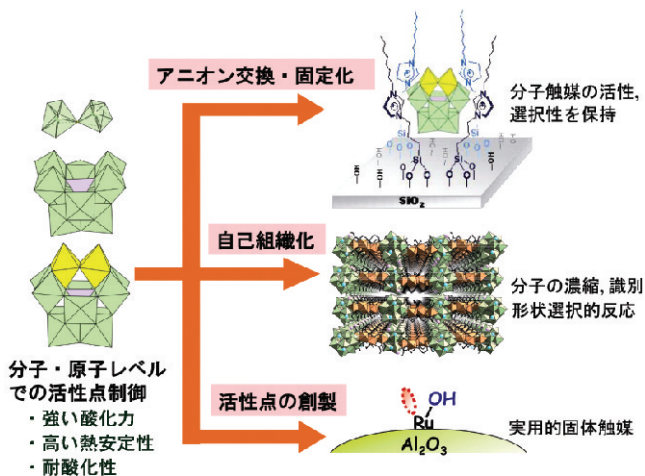


図1. 金属酸化物クラスター触媒によるグリーン酸化反応系の開発戦略