

# 「固定化金属触媒による酸化反応の開発」

(阪大基礎工) 金田 清臣

はじめに 環境調和を目指したグリーンケミストリーでは、新規な高機能触媒が必要不可欠な技術要素となる[1,2]。金属錯体を用いる均一系触媒においては、配位子の選択によって中心金属活性種の電子状態や反応場を高度に制御でき、かつ活性種の高い均質性(homogeneity)のため反応が高選択的に進行する。一方、不均一系触媒は、熱的に安定であり、分離・再使用が容易である。これら両者の特徴を融合した高機能触媒の設計として、錯体触媒を固体表面に固定化する方法がある[3]。

固体として有機高分子を用いる場合には、高分子自体の高機能化が可能であり、従来の均一系触媒では得られない新規な機能を賦与したハイブリッド型触媒を開発できる[4]。金属酸化物や金属水酸化物では、構成金属の組成とイオン半径に応じて、独特の結晶構造を形成する。反応に関与する表面は、水酸基等の複数のサイトが規則正しく配列しているため、atom architecture に基づき新規な不均一系触媒を調製でき[5]、さらには固体を金属カチオン種の配位子として捉えた新しい方法論を提供する。

以下に、我々が行ったヒドロキシアパタイト、ゼオライト、ハイドロタルサイト、およびモンモリロナイト等の無機化合物の特性を利用した固定化触媒の設計開発について、酸素分子や過酸化水素を酸化剤とする炭化水素類の酸化反応を対象として述べる。

## 1、ヒドロキシアパタイト

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  なる組成をもつヒドロキシアパタイト(HAP)は、生体硬組織の主成分であり、イオン交換能、非化学量論性などの特徴を持つ機能性材料である(Figure 1)。このHAPを $\text{RuCl}_3$ 水溶液で処理すると、単核ルテニウムカチオン種を表面に含むルテニウム交換ヒドロキシア

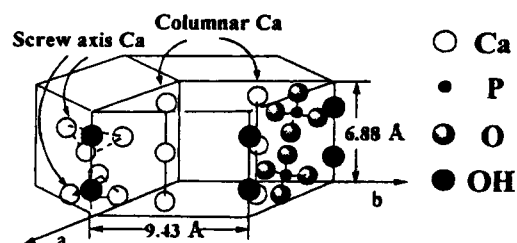


Figure 1

パタイト(RuHAP)が容易に得られる。EXAFSによる構造解析から、RuHAP表面のRuカチオン種は、塩素とリン酸の2個の酸素と結合している(Figure 2)。この調製方法は、 $\text{Ru}^{3+}$ とHAPの $\text{Ca}^{2+}$ とのカチオン交換によって、HAP表面で新規単核錯体種を選択的に与えている。RuHAPは、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の選択的酸化反応を進行させる[6]。また、分子状酸素を用いて1級アミン類を相当するニトリル類へと効率的に脱水素する[7]。

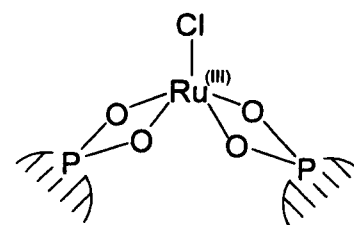


Figure 2

パラジウム種もヒドロキシアパタイトの表面を配位子とし、2価単核種で固定化できる。この時、HAPの非化学量論性を利用して、固定化パラジウム単核種の構造と安定性

が制御でき、アルコールの酸化反応や Heck 反応を極めて効率よく進行させる[8]。

## 2、ゼオライト

ゼオライトは、 $\text{SiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  の網目状に連結した多孔性構造をもち、Si と Al 比で構造とオンゲストロームスケールの孔径が制御できる。孔内には電荷を中和するため  $\text{Na}^+$  があり、これが様々な多価金属カチオンと交換できる。X 型ゼオライト(X)を  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  水溶液で処理

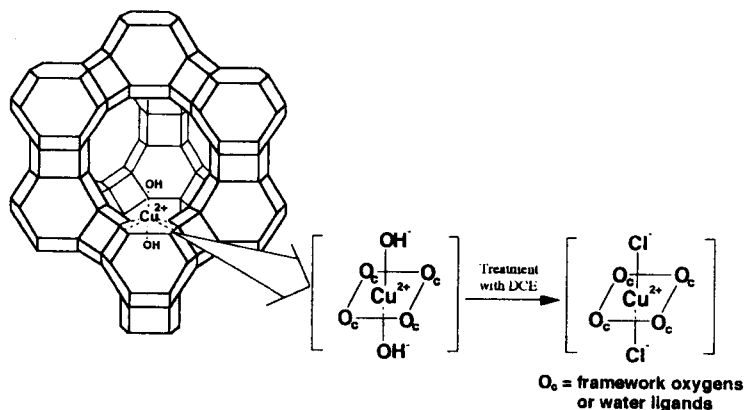


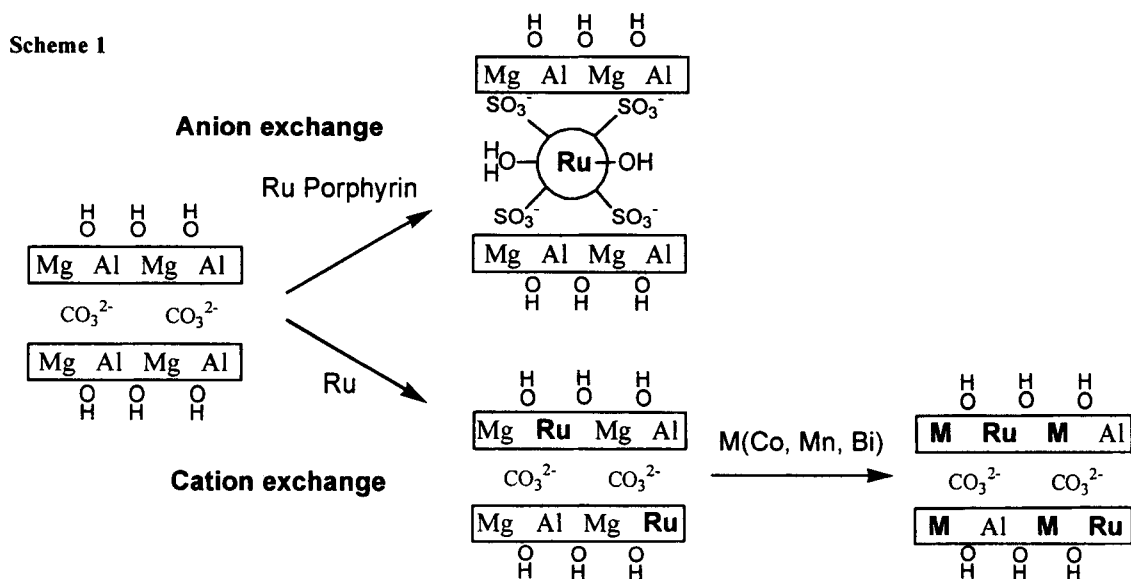
Figure 3

に固定化される(**Figure 3**)。さらにジクロロエタンで処理すると、X 型ゼオライト固定化塩化銅錯体種,  $\text{Cu}(\text{Cl})\text{-X}$ , を選択的に生成する[9]。本調製法はゼオライト構造内に塩化銅錯体を固定化する新規な方法論を提供している。 $\text{Cu}(\text{Cl})\text{-X}$  は、分子状酸素を酸化剤に用いたエナミン類の二重結合の酸化開裂反応に有効な不均一系触媒となる。 $\text{Cu}(\text{Cl})\text{-X}$  は、均一系塩化銅錯体とは異なり、ゼオライト細孔に基づく分子ふるい機能を示す。

## 3、ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイト(HT)は、塩基性層状粘土鉱物の一種であり、Mg と Al イオンから成るカチオン性基本層と、アニオン性中間層から形成される層状構造をもつ。

HT では、アニオン交換により、中間層へルテニウムポルフィリン錯体種の固定化が可能である。ここでは、ポルフィリン環のスルホン基が上下の基本層に結合し、単核錯体は層に対して垂直に固定化される(**Scheme 1**)。固定化ルテニウムポルフィリン錯体は、軸配位子として水酸基をもち、分子状酸素によるアルコール類の酸化反応を効率的に進行させる[8]。固定化していない相当するルテニウムポルフィリン錯体では、アルコールの酸化反応はルテニウムの量論にとどまる。



HTでは、さらに基本層のカチオン交換性を利用し、各種遷移金属イオンを基本層に導入できる(Scheme 1)[10]。例えば、基本層に単核 Ru<sup>3+</sup>種を導入した HT (Mg-Al-Ru-CO<sub>3</sub>)は、分子状酸素を酸化剤とし、各種アルコール類を相当するアルデヒドやケトンに選択的に酸化する。また、Mg-Al-Ru-CO<sub>3</sub> 基本層の Mg<sup>2+</sup>イオンを Co<sup>2+</sup>に置換した Co-Al-Ru-CO<sub>3</sub> 触媒では、Ru カチオンが Ru-O-Co 結合を通して活性化され、反応速度が著しく向上し、脂肪族アルコール類を効率よく酸化する。また、基本層へ導入する金属カチオン(M)を選択すると、他の有機合成反応への応用も可能となる。

HTの表面アニオン種に起因する塩基点は、水存在下で機能し、過酸化水素水を酸化剤に用いた各種オレフィン類のエポキシ化反応を促進させる[11]。

#### 4、モンモリロナイト

酸性層状粘土鉱物モンモリロナイト(mont)は、層間に多価金属カチオンを導入できる[12]。この性質を利用して層間に鉄イオンを導入した Fe<sup>3+</sup>-montでは、層間でシリケート層に沿った鎖状の鉄水酸化物種が生成し(Figure 4)、少量の強酸の存在下において、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いた環状アルカン類の酸素化反応に極めて有効な固体触媒となる[13]。

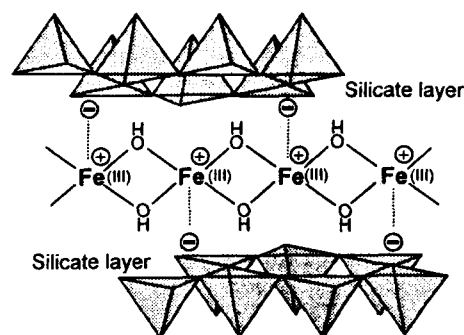


Figure 4

上記固定化触媒は、容易に反応液から分離でき、高い活性と選択性を保持したまま再使用が可能となる。また、触媒活性種は固体に強固に固定化され、反応液へ溶出しな

**まとめ** 無機結晶材料の性質に基づいた錯体金属種の固定化により不均一系触媒を開発し、選択酸化反応における特異な触媒作用を明らかにした。

- [1] Anastas, P. T.; Warner, J. C. "Green Chemistry; Theory and Practice" (1998) Oxford Press.  
 [2] Kaneda, K. *Kagaku* **1999**, *54*, 20; *Petrotech* **2001**, *24*, 16.  
 [3] Kaneda, K. *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties, and Applications*, **1996**, *7*, 5067; Kaneda, K. et al. *Trends in Organomet. Chem.* **2000**, *3*, 179.  
 [4] Kaneda, K. et al. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3005; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2378; *J. Mol. Catal. A.* **1999**, *145*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed.* submitted.; *Chem. Commun.* submitted.  
 [5] Kaneda, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4526; *Langmuir* **1999**, *15*, 3557.  
 [6] Kaneda, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7144.  
 [7] Kaneda, K. et al. *Chem. Commun.* **2001**, 461.  
 [8] Kaneda, K. et al. to be submitted.  
 [9] Kaneda, K. et al. *Chem. Commun.* **2000**, 869.  
 [10] Kaneda, K. et al. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1750; *Chem. Commun.* **1999**, 256; *Catal. Surv. Jpn.* **2000**, *4*, 31.  
 [11] Kaneda, K. et al. *Chem. Commun.* **1998**, 295; *New J. Chem.* **1999**, *23*, 799; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2966; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6897.  
 [12] Kaneda, K. et al. *Green Chem.* **2000**, *2*, 157; *Tetrahedron Lett.* **2001**, in press.  
 [13] Kaneda, K. et al. *Chem. Commun.* submitted.