

1. 緒言

持続可能な化学変換プロセスの構築には、不可能とされてきた物質変換を可能とする新規な触媒や触媒反応系の創出がキーとなることは言うまでも無い。固体触媒は、構造が安定で高温での反応が可能であるというメリットがあるが、これまで精密な触媒設計は困難とされてきた。現在では、固体表面を金属種の巨大配位子として利用する新たな触媒設計指針とナノ構造の制御技術の発展により、複数の活性点による協同効果の発現や新規触媒活性種の創成等に基づく特異な機能が見出されつつあり、固体触媒研究が新しいステージを迎えている。本セミナーでは、選択酸化反応、ワンポット反応をターゲットにした、新世代固体触媒について述べる。

2. 環境に負荷をかけない選択酸化反応

アルコールの酸化によるカルボニル化合物への物質変換は、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反応にて行われている。クリーンな酸化剤を用いる金属錯体触媒による均一系反応が数多く報告されているが、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。

塩基性層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト(HT; Mg-Al-CO_3)は、 Mg^{2+} と Al^{3+} からなるカチオン性基本層とアニオン性中間層(通常 CO_3^{2-})から形成され、基本層のカチオン交換能、中間層のアニオン交換能、吸着能、および表面塩基強度の精密制御といった特徴をもっており、さらに組成の均一な Mg-Al 複合酸化物の前駆体となるなど、多様な触媒設計を可能とする機能性材料である。

HT 表面では、Ru と Mn から成る heterotrimetallic 種が形成され、Ru と Mn との共同効果によりアルコール酸化反応が促進される。Ru と Mn カチオンを HT 表面に同時に固定化した触媒では、XAFS 測定の結果、Mn-Mn 結合距離 2.32 Å, 配位数 0.9 であり、また、Ru-Mn 結合も観測された。この結果は、 Mn^{4+} カチオンはダイマー種として HT 表面に固定化されており、水酸基により Ru(IV)-OH 種と結合した RuMnMn trimetallic site を形成していることを示している。この時、反応速度は HT 固定化 Ru 触媒の約7倍となった。速度論的解析により、RuMnMn trimetallic site 中での Mn は、アルコール反応の律速過程である Ru- alcoholate 中間体から β 水素の脱離を促進する役割を果たしていると考えられる。

3. 多機能表面の創製とワンポット合成への展開

グリーン・サステイナブルケミストリーを強く意識した物質合成では、目的とする化合物をいかにスマートに作るかといった点が重要視されている。つまり、エネルギー、資源、労力の投入を最小限として、目的物質を高収率で作るためのシンプルな合成戦略が必要となる。

ワンポット合成反応は、一つの反応器の中で複数の反応を連続して行い生成物を得るため、中間生成物の分離・精製を必要とする従来の多段階合成反応に比べ、エネルギー・時間・試薬を最小限にとどめる理想的な合成手法として注目を集めている。ワンポット合成では、同一反応器の中で、異なる作用を示す触媒同士がお互いの作用を阻害しないことが最も重要である。複数の触媒活性点を独立に作用させるため、“site isolation”という概念がある。これは、各活性点(サイト)が接触せずに、同一反応器で共存することであり、各サイトを別々の空間に固定化することがその指針となる。最近、固体表面に特有の触媒機能として複数の活性種を固定化した多機能表面によるワンポット合成反応が見出されている。

HT の表面は、塩基性と単核 Ru カチオン種を固定化する吸着能を併せもっている。先述の HT 固定化 Ru 触媒は、アルコールとニトリルを出発物質に用い、以下の4つの反応を連続的に進行させ、 α -アルキル化ニトリルをワンポットで合成する優れた固体触媒となる。

均一系では酸と塩基は、中和反応によりお互いに失活するため、反応系内に共存することができない。金属カチオン交換モンモリロナイトは、固体酸触媒として機能することが見出されているが、その酸点は数 Å の mont 層間の金属カチオン種に起因する。また、約 40 μ m の粒子である HT は、上記の様に表面塩基点をもっている。この2つの固体触媒を混合しても、mont 層間の酸点と HT 表面の塩基点は接触することなくお互いの機能を発揮でき、複数の酸塩基触媒反応を連続的に進行させるワンポット反応を可能とする。例えば、強いブレンステッド酸性を示す Ti^{4+} -mont と HT を用い、①エステル化反応(酸触媒反応)、②脱アセタール反応(酸触媒反応)、③アルドール反応(塩基触媒反応)、および④エポキシ化反応(塩基触媒反応)の4つの異なる反応を連続的に進行させ、ワンポットでのエポキシニトリルの合成に成功している。

4. おわりに

本稿では、新しいタイプの物質変換法を目指した新規な不均一系触媒について述べた。固体触媒では、効率的なワンポット反応・バイオマスの変換反応など、均一系触媒ではなし得ない反応を可能としている。エネルギー・環境・資源問題は更に深刻化しており、天然ガスの利用・水素製造等に向け、固体触媒の役割は益々高まっていくことが期待される。