

# マクロリガンド触媒の創製と 環境に調和した分子変換反応の開発



研究室紹介

實川 浩一郎\*

Precise Design of Macroligand Metal Catalysts for  
Environmentally-Benign Molecular Transformations

Key Words : macroligand, concerted catalysis, green sustainable chemistry

## 1. はじめに

環境に優しいモノづくりが求められている現代、その中心を担う触媒の役割は非常に大きくなってきている。当研究室は1963年に大阪大学基礎工学部化学工学科に設立されて以来、50年以上にわたって構造および反応の両面から触媒化学の研究を行ってきた。現在は水垣共雄准教授、満留敬人助教、前野禪助教や学生ら（写真参照）と共に、「錯体・固体・生体触媒の特徴を融合した高機能触媒の開発」のコンセプトの下、原子・分子レベルで精密設計した触媒を開発し、グリーンサステイナブルケミストリー（GSC）を目指した環境調和型物質変換反応系の開発に取り組んでいる。本稿では、当研究室で精力的に進めている研究の成果を紹介する。

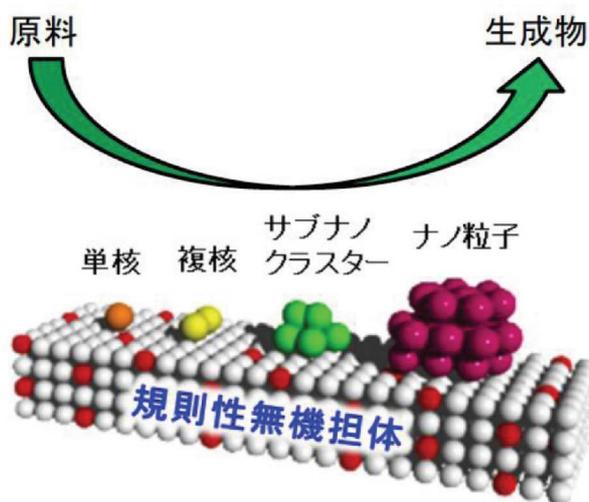
## 2. 「マクロリガンド触媒」とその機能開発

固体触媒は取扱いの容易さや生成物との分離、また寿命や再使用の面で優れた利点を有し、様々な化学プロセスに用いられている。しかし一般に、反応に高温を必要とし選択性の制御が困難であるため、効率の良いプロセスが望まれる化学工業、特に低温での高活性・高選択性が求められるファインケミカル分野では、まだ十分な能力を発揮しているとは言えない。そこで我々は、構造が明確な配位子によって活性金属種の化学的特性を制御する錯体触媒の

特徴を固体触媒の設計に導入し、選択的に目的の反応のみを温和な条件で進行させる高機能固体触媒の開発を行なっている。

規則性構造を有する結晶性無機化合物や有機高分子は触媒の担体として機能するだけでなく、多点での金属への配位が可能な巨大配位子「マクロリガンド」である。この巨大配位子を構成する酸素や窒素原子を金属中心に配位させると、固体と錯体の特徴を融合した構造となる。さらにこれらの規則性化合物表面は、マクロ構造的に単なる金属中心の反応場としてだけではなく、生体系でみられるような活性中心と配位子との協奏的な作用を発現させる反応場としても働くので、特異な触媒作用を示す固体触媒の開発が可能になる。我々はこのような新規な設計概念に基づき、原子・分子レベルで精密制御した固体触媒を「マクロリガンド触媒」と呼び、これまでに多数の高機能触媒の開発に成功している（図1）。

### Simple&Clean な触媒反応



\* Koichiro JITSUKAWA

1953年10月生  
大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了（1983年）  
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授 工学博士  
触媒化学  
TEL：06-6850-6261  
FAX：06-6850-6261  
E-mail：jittkk@cheng.es.osaka-u.ac.jp

図1：規則性無機化合物を担体（マクロリガンド）として用いる環境調和型反応を可能にする触媒の設計指針

このようなコンセプトに基づいて、結晶性無機固体上に金、銀、銅の金属ナノ粒子を高分散に安定化させた触媒を開発し、種々の分子変換反応に高活性・高選択性を示すことを明らかにした [1]。特に、金または銀ナノ粒子を塩基性固体であるハイドロタルサイトに固定化した触媒では、ナノ粒子と塩基点との協奏効果によって極性の高い水素種 ( $H^+$  と  $H^-$ ) が生成する [2,3]。この触媒系により、従来、還元反応に主に利用されてきた貴金属触媒では実現できなかった、炭素-炭素二重結合を保持したままのニトロ基、エポキシ基、カルボニル基等の官能基選択的な還元反応に成功した。また、後周期遷移金属だけでなくバナジウムなどの前周期遷移金属を単核で結晶性固体表面に錯形成させると、通常の有機配位子とは異なるマクロリガンド触媒特有の構造に基づく新規な反応性を示すことも見出した [4,5]。

無機化合物に限定せず、樹状有機高分子のポリアミン dendrimer も規則性及び配位性を有し、有機マクロリガンドとして構成原子数を制御したサブナノサイズの金属クラスターを合成できる (図2) [6,7]。一般にサブナノ金属クラスターは非常に不安定であるため、触媒反応条件下では容易に凝集してナノサイズの粒子に成長するが、これら dendrimer に内包したサブナノ金属クラスターはその dendrimer 内部で安定に存在できる。このような安定化効果により、これまで明らかにされてこなかったサブナノ金属クラスター特有の触媒作用の解明にも成功した。さらに、dendrimer に銅 (II) イオンを内包させると、その内部ナノ空間で自発的に銅二核種が形成することを見出した [8]。得られた dendrimer 内包銅二核錯体はアミノ基との協奏効果により、フェノール類の位置選択的な酸化のカップリング反応において酵素を大きく凌駕する触媒活性を示した。これは酵素での活性中心構造と同様であり、錯体と固体

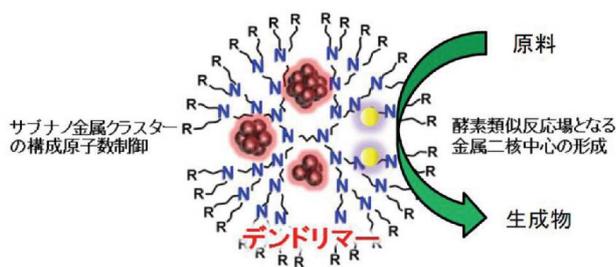


図2： dendrimer に内包した各種の金属種と協奏的触媒活性

触媒の特徴にさらに生体触媒の特徴までを融合した新しい概念の触媒となる。

### 3. 「コア-シェル型金属ナノ粒子触媒」の開発

我々は新たな固体触媒の設計指針として、金属ナノ粒子を担体で包み込んだ「コア-シェル型触媒の開発」を展開している。前述の銀ナノ粒子をハイドロタルサイトに固定化した触媒は、アルコールや水性ガスシフトから生成する水素を利用したエポキシドの脱酸素反応において、銀ナノ粒子と塩基性担体の界面で極性の高い水素種が生成するために高活性を示した [2]。しかし、最も原子効率の高い理想的な還元剤である分子状水素を用いると、脱酸素反応の他に生成物のアルケンの炭素-炭素二重結合の水素化反応も進行した。これは界面で生成する極性水素種以外に、担体との界面を持たない金属ナノ粒子表面で水素が均一開裂し、極性の低い水素種が生成したためと考えられる (図3(a))。したがって、銀ナノ粒子をコアとしてシェルとなる塩基性担体で包み込めば、銀ナノ粒子表面の極性の低い水素種の生成が抑制され、同時に銀ナノ粒子と担体との界面が最大化されて極性水素種のみが生成し、エポキシドからアルケンへの脱酸素反応が完全な選択性で進行すると予想した (図3(b))。この発想のもと、銀ナノ粒子を塩基性無機酸化物である酸化セリウム ( $CeO_2$ ) で包み込んだコア-シェル型ナノ触媒を合成し、分子状水素を用いて二重結合を保持したまま完全な化学選択性で、様々なエポキシドやニトロ化合物を還元できることを世界で初めて明らかにした (図4) [9]。コア-シェル触媒においては、シェルは金属ナノ粒子との協奏効果を最大化する3次元マクロリガンドとして捉えることができる。さらに、

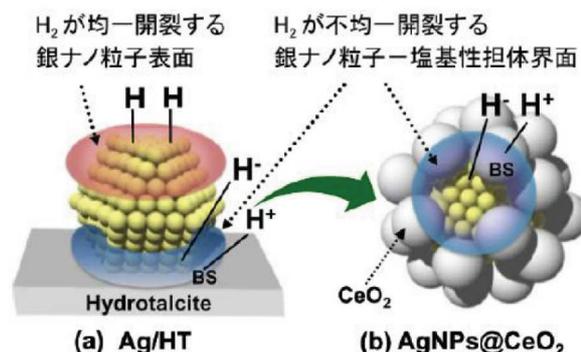


図3：水素を不均一に開裂させるコア-シェル型触媒の設計

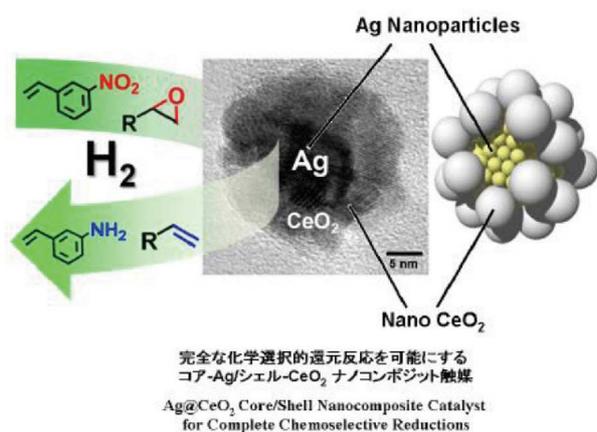


図4：コアシェル型触媒を用いた官能基選択的な還元反応

スルホキド誘導体でパラジウムナノ粒子を覆った有機無機ハイブリッドコアシェル型触媒によるアルキンの部分水素化反応 [10] など、新規コアシェル型金属ナノ粒子触媒を開発し、従来の固定化触媒では困難であった高難度官能基変換反応を実現している。

#### 4. 資源有効利用のための触媒反応開発

我々は分子レベルでの設計により金属活性種と担体（マクロリガンド）との協奏作用を発現させることで、高機能固体触媒が開発できることを明らかにしてきた。この知見に基づき、バイオマスなどの資源の有効利用を可能にする新規触媒開発にも取り組んでいる。植物由来のバイオマスはカーボンニュートラルで、再生可能な資源として位置づけられる。我々は植物性バイオマスの中でも特に非可食性バイオマスを原料とした、有用化成品への変換プロセスを開発ターゲットにしている。例えば、グリセリンは油脂を石鹼や高級アルコール、バイオディーゼルへと分解した際に副生するトリオールであり、供給過剰なバイオマスとして有効利用が望まれている。グリセリンの1級あるいは2級水酸基を水素化分解できる固定化金属ナノ粒子触媒を開発し、ポリマー原料として有用な1,2-あるいは1,3-プロパンジオールへ選択的に変換した (図5) [11-13]。これらの系では、「貴金属-金属酸化物-担体」の3成分の協奏効果によって、位置選択的な水酸基の活性化と水素分子の活性化の両方を効率よく行うことができるので、選択的かつ効率的なジオールへの変換が可能になった。また、金属単核種固定化触媒と金属ナノ

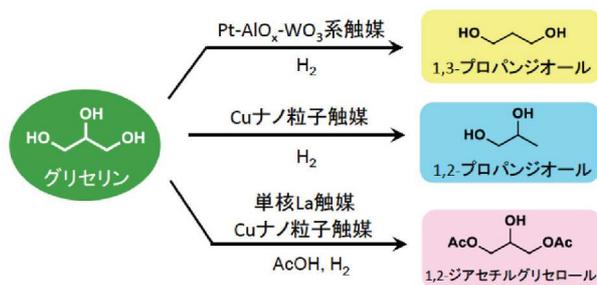


図5：各種触媒を用いたグリセリンの有用ケミカルズへの変換反応

粒子触媒を駆使することで、グリセリンの1級水酸基の位置選択的なアシル化反応も達成した [14]。最近では、リグノセルロースから得られるフルフラールを、白金ナノ粒子をハイドロタルサイトへ固定化した触媒で水素化分解すると、白金粒子と塩基性担体との界面での極性水素種の生成によって、フルフラールから1,2-ペンタンジオールへと世界最高収率で高選択的に変換できることを明らかにした (図6) [15]。

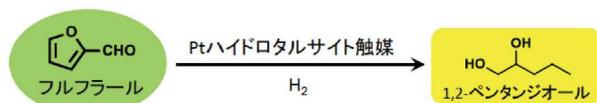


図6：白金触媒によるフルフラールの有用ケミカルズへの変換反応

#### 5. まとめ

GSCは環境に優しい持続可能なモノづくりを目指すコンセプトであり、シンプルでクリーンな物質変換反応を可能にする触媒の開発が鍵になる。我々は結晶性無機担体や有機高分子などの規則性構造体をマクロリガンドとして利用することで、単核錯体や複核錯体、サブナノからナノ粒子など様々な金属活性種とその周辺構造を精密に設計した新規触媒を開発してきた。これらは活性種と担体との協奏効果により従来の固体触媒を凌駕する性質を示し、液相系での選択的な官能基変換反応を可能にした。本稿で紹介できなかった新規触媒とその反応については、ホームページ (<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/home.html>) に掲載しているので、そちらも参照して頂きたい。なお、我々の研究は大阪大学太陽エネルギー化学研究センター金田清臣特任教授との共同研究の成果であり、本稿においても

その旨を付記して謝辞を呈する。

### 参考文献

1. K. Kaneda, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Molecules*, **2010**, *15*, 8988.
2. T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5545.
3. A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Molecules*, **2011**, *16*, 8209.
4. S. Sueoka, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8243.
5. T. Mitsudome, S. Sueoka, S. Ikeda, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 2879.
6. T. Kibata, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 167.
7. Z. Maeno, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6526.
8. Z. Maeno, M. Okao, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 5961.
9. T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 136.
10. T. Mitsudome, Y. Takahashi, S. Ichikawa, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1481.
11. T. Mizugaki, T. Yamakawa, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1720.
12. R. Arundhathi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 1345.
13. T. Mizugaki, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 729.
14. T. Mizugaki, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 574.
15. T. Mizugaki, T. Yamakawa, Y. Nagatsu, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 2243.



写真：研究室メンバー（後列中央：實川教授と水垣准教授。後列左から2人目：満留助教。後列右から3人目：前野助教）