

第21回青葉工学研究奨励賞



酸化セリウム触媒の酸化・還元及び酸・塩基特性を活かした有機合成反応

東北大学大学院工学研究科
応用化学専攻
助教 田村 正純

持続可能な社会の実現には、自然と共存できる持続可能な循環型社会を目指す必要がある。そのような取り組みとしてグリーンサステナブルケミストリーがあり、低環境負荷であるグリーンな化学プロセス、量論反応の触媒反応化、有害物質の資源転換や再資源化等を実現する新規高機能触媒の開発が必要不可欠である。均一系触媒は高活性かつ高選択的であるが、触媒の回収、再利用、ハンドリング等の問題を抱え、より環境負荷の少ない環境調和型の触媒として、固体触媒が期待され、その高機能化は欠かせない。固体触媒として、貴金属担持触媒が精力的に研究され、固体触媒特有の優れた触媒機能を示すことも報告されているが、貴金属は資源量も少なく、高価であること、また、触媒耐久性の低さもしばしば課題となる。従って、豊富に存在しかつ耐久性の高い金属酸化物は固体触媒として有望と考えられる。金属酸化物は酸・塩基、酸化・還元特性を有し、触媒などの幅広い分野で用いられるが、その機能発現には一般的に200℃以上の高温が必要と考えられており、200℃以下の低温条件下での触媒機能開発は限られていた。

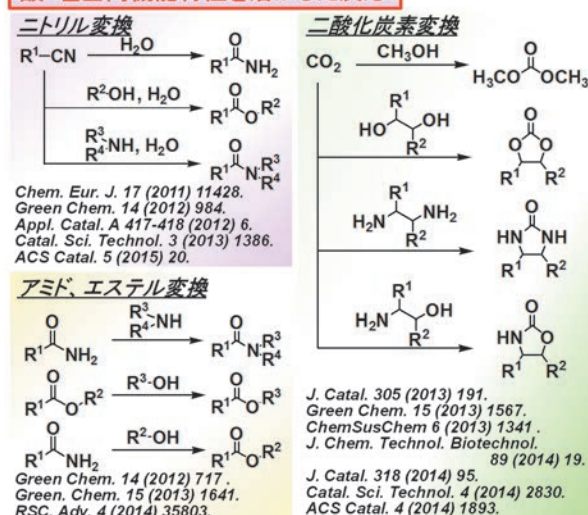
筆者らは金属酸化物表面の酸・塩基特性評価から酸化セリウムが他の金属酸化物とは異なり、弱いLewis酸性と強い塩基性が共存する特異な酸・塩基特性を有することを明らかにした。そこで本研究では、酸化セリウムを用いた低温 (<200℃)・液相有機合成反応の開発を行った。水中下でのニトリルの水和によるアミド合成反応に酸化セリウムを用いたところ、30℃という低温条件下でも高活性を示し、世界に先駆けて酸化セリウムが低温条件下での液相有機合成に有効であることを示した [1]。他の金属酸化物ではほとんど進行しないことから、酸化セリウム特有の触媒機能であると言える。反応機構解析から、酸化セリウムの酸・塩基両機能特性が低温条件下での液相有機合成に有効であることも明らかにした [2]。また、酸化セリウムの特異な酸・塩基特性は、ニトリル変換反応、アミド、エステル交換反応にも有効であり、二酸化炭素の直接変換によるカーボネート、カーバメート、ウレア誘導体合成にも有効であることを明らかにし、広い適用性を有することを示した (図1)。さらに、酸化セリウムは、30℃という低温条件かつ空気下でのアルコールとアミンからのワンポットイミン合成にも高活性、高選択性を示すことを見出し、酸化セリウ

ムの酸化・還元特性が低温条件下で触媒機能を発現することを世界に先駆けて証明した。(図1) [3]。これらの酸化セリウムの低温・液相条件下での触媒機能は錯体などの均一系触媒と同等もしくはそれ以上であり、金属酸化物が錯体触媒を凌ぐ可能性が十分あることを示した結果と言える。

最近では、酸化セリウムの特異な酸・塩基性を生かした触媒設計として、酸化セリウム表面を有機化合物で修飾することで酸化セリウム表面に均一・不均一ハイブリッド強塩基サイトを構築できることを見出し、塩基触媒反応を劇的に向上させることを報告した [4]。今後、更なる触媒改良を行い、金属酸化物の触媒特性をコントロールすることで高機能金属酸化物触媒系の構築を目指し、さらに、工業化に向け取り組んでいきたい。

- [1] M. Tamura, et al., *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 11428.
- [2] M. Tamura, et al., *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1386.
- [3] M. Tamura, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 864.
- [4] M. Tamura, et al., *Nat. Commun.*, 6 (2015) 8580.

酸・塩基両機能特性を活かした反応



酸化・還元特性を活かした反応

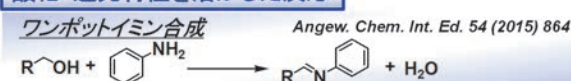


図1. 酸化セリウムの酸・塩基及び酸化・還元特性を活かした低温 (<200℃)・液相有機合成反応