

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-2. 反応媒体
小項目	2-2-2. 水溶媒反応（酸化触媒）

概要（200字以内）

現状：酸化反応は分子変換の基幹的工程でありながら未完成。特に環境負荷の大きな工程や危険を伴う工程が多い。

最前線：水中，無溶媒での触媒的酸素酸化，過酸化水素水酸化。不均一酸化触媒。

将来展開：TON, TOF の高度化，機能の分子レベルでの精密解析，実用展開。

水中での環境調和型酸化触媒

現状と最前線

水は酸化還元を受けにくく，原理的に酸化還元反応の遂行に適した媒体と言える。本稿では酸化反応を中心に論じる。酸化反応の対象はアルコール類（カルボニル類へ），オレフィン類（オキシラン，ジオール類へ），ヘテロ原子（N, S, Pなどを対応するオキシドへ），金属類（高原子価金属へ）などがあげられる。これらの酸化には旧来より6価クロム試薬，オスミン酸試薬，過酸化水素，硝酸，ハロゲン酸試薬，酸化ヘテロ原子試薬，金属酸化物などが用いられ，いずれもが水中で機能することが知られている。しかし，試薬自身の毒性や爆発性，また共生成物としての試薬残渣の有害性などから実用的な反応は少なく，触媒的な環境調和反応システムの確立が急務である。

一例として魚住らによる両親媒性担持白金族ナノ粒子触媒によるアルコール酸化及びハロアレーン還元の例を図示した。これら反応は酸素あるいはギ酸を各々酸化剤，還元剤とし完全水系媒体中，不均一条件で進行し触媒の回収再利用も容易であり，環境調和型触媒システムを実現している。また石井，金田，水野らは各々独立にオレフィン類やアルコール類の環境調和

両親媒性高分子分散ナノ Pd あるいは Pt 触媒によるグリーン分子変換

型酸化触媒を提案している。佐藤・野依らの過酸化水素水利用によるオレフィン酸化，小林修らによるマイクロカプセル化オスミン酸試薬によるオレフィン酸化も注目に値する。適用範囲に限定はあるものの，佃らによる金ナノ粒子触媒によるアルコール酸化も進展をみせている。酸化還元触媒工程に限らず，完全水系メディア中での不均一触媒による精密分子変換は重要な次世代技術となろう。そのため様々な錯体触媒，ナノ触媒の固定化が精力的に進められつつあり，酸化反応を含むほとんどの既存の分子変換工程が水中不均一条件下で環境調和型システムで実施されることとなろう。最先端の固定化触媒開発研究において固定化担体には単に固定相としてのみならず，何らかの付加的機能を触媒に付与することが期待されている。たとえば先述の両親媒性高分子担体の利用による水中での触媒機能発現の実現は好例であろう。これら固定化触媒の機能評価では触媒機能（活性や選択性）のみならず後処理後の回収再利用性や生成物・廃棄物への ppm レベルでの金属漏洩の確認が必要であり，従来の均一系錯体触媒開発以上に機能要求基準は高い。

グリーン化では他にイオン性流体，超臨界流体，フルオラス液体などの未利用媒体の活用が重要技術として認識され検討が進められつつある。

文献：

B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds., *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, 2004.
Immobilized Catalyst, *Top. Curr. Chem.*, 242, Springer, 2004.

将来予測と方向性

酸素を酸化剤とする触媒工程確立が進み，TON, TOF, 適用基質範囲が大きく改善されるであろう。ワッカー型酸化工程の環境調和システムでの精密化も進むだろう。立体選択性，化学選択性の高度化も大いに期待される。

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

触媒構造，挙動の精密解析（NMR や顕微鏡技術の革新と普及など）

化学選択性の顕著な向上（基礎開発ならびに既存技術の展開を含む）

反応装置や反応後処理の革新と合理化

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

固定化による付加的触媒機能の体系的理解

触媒的不斉酸素酸化や立体選択的酸化的環化

精密化学変換工業プロセスへの適用拡充

キーワード

酸素酸化・水中触媒・新反応媒体・酸化触媒

（執筆者：魚住 泰広）