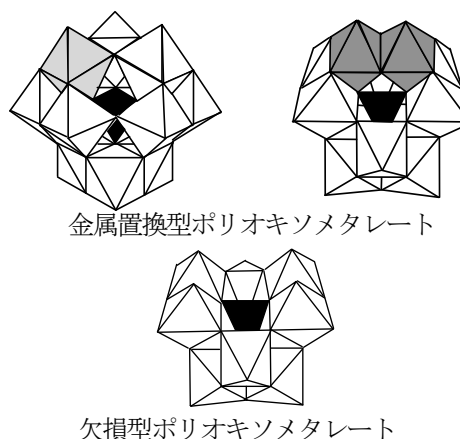


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-3. 新規触媒材料
小項目	2-3-5. ポリオキソメタレート触媒設計

#### 概要（200字以内）

ポリオキソメタレートあるいはその類縁化合物は、その構成元素などを変えることで酸化力や酸性質を原子・分子レベルで制御することが可能である。そのため、均一系・不均一系を問わず多くの触媒研究が精力的に行われている。特に機能設計したポリオキソメタレート化合物（右図参照）を触媒として用いると、過酸化水素もしくは分子状酸素などの環境調和型の酸化剤を用いた酸化反応系の構築が可能である。



#### 現状と最前線

ポリオキソメタレートは、 $MO_6$  ( $M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^V, \text{etc.}$ ) を基本骨格とする酸化物クラスターアニオンでありこれまでに様々な構造を有するポリオキソメタレートが報告されている。このようなポリオキソメタレートの有する多様な構造・特性を生かし、構造化学、分析化学、表面科学、医薬、電気化学、光化学など極めて広範な分野でその応用研究が行われている。特に、ポリオキソメタレートあるいはその類縁化合物は、構成元素や対カチオンを変化させることで酸化力や酸性質を原子・分子レベルで制御することが可能である。また、ポリオキソメタレートは、有機金属錯体等と比較し熱的・酸化雰囲気下での安定性が高く、例えば、酸化反応触媒として適した触媒材料である。以下、ポリオキソメタレート触媒設計（主として酸化反应用触媒）に関する現状について述べる。

**欠損型ポリオキソメタレート:** 欠損型ポリオキソメタレートは多核ペルオキシ錯体の前駆体として機能し、過酸化水素を用いた酸化反応において特異的活性・選択性を示すことが報告されている。

**金属置換型ポリオキソメタレート:** 欠損型ポリオキソメタレートに種々の遷移金属イオンを導入することにより、様々な活性点構造を有する遷移金属置換ポリオキソメタレートが合成できる。単核や二核の鉄をポリオキソメタレート中に導入したポリオキソメタレートは、それぞれシトクロームP-450に代表されるヘム鉄酵素やメタンモノオキシゲナーゼなどの非ヘム鉄酵素の活性点と類似した構造を有しているため、バイオミメティック触媒としての応用も行われている。

**有機無機ハイブリッド型ポリオキシメタレート**：ポリオキシメタレートは有機物（有機金属錯体も含む）との相互作用（水素結合、ファンデルワールスカ、クーロン力、共有結合、配位結合など）により複合体を形成する。例えば、欠損型ポリオキシメタレートの欠損部位をシリル化剤などのスペーサーと反応させることにより、ポリアニオンと有機金属錯体の複合化が可能となる。この複合体では、ポリオキシメタレートが電子受容体として機能することで高原子価金属を安定化できることが報告されている。

**混合配位型ポリオキシメタレート**：二種類以上のポリ原子を合成時に量論比で導入し自己組織化させることで混合配位型ポリオキシメタレートを合成することができる。遷移金属置換ポリオキシメタレートのような明確な活性点構造とは異なり置換サイトはポリオキシメタレート中にランダムに存在するが、反応に適した酸性質・酸化力を有する混合配位型ポリオキシメタレートを比較的容易に調製できることが最大の魅力である。いくつかの実プロセスにおいて混合配位型ポリオキシメタレートが触媒として用いられている。

**金属ペルオキシ化合物**：ポリオキソタングステートやモリブデートは過酸化水素と反応して、単核種・二核種金属ペルオキシ化合物を生成する。pH、金属と過酸化水素の比等で溶存種が異なる。適切なヘテロ原子と金属種を選択することにより種々のペルオキシ化合物が生成する。

さらに、上記のポリオキシメタレートがアニオンであることを利用して、適切な担体や対カチオンを選択することで不均一系触媒へと応用することが行われている。例えば、無機酸化物、表面修飾担体とのイオン交換、層状粘土鉱物へのインターカレーションといった静電的相互作用や、固定化された配位子との共有結合などを利用することでポリオキシメタレートを担体表面に固定化できる。アニオン交換サイトや疎水場を導入した表面修飾担体では、活性成分のリーチングなどによる活性低下が抑制され、均一系触媒作用を損なうことなくポリオキシメタレートを固定化することが可能である。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
分子状酸素の効率的な活性化など
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
多核活性点構造の安定性の向上（特に、気相反応を念頭においた温度域での安定性）および異核多核活性点構造の創製など

#### キーワード

ポリオキシメタレート・酸化反応・触媒設計

(執筆者：山口 和也)