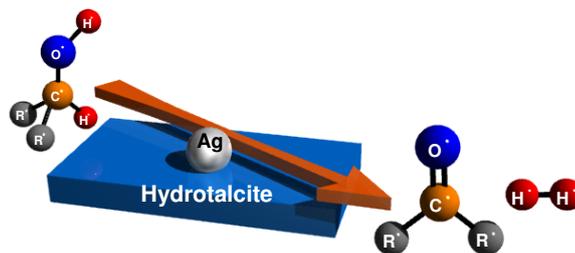


## ハイドロタルサイト固定化銀ナノ粒子触媒を用いた 酸化剤フリーなアルコール酸化反応系の開発

(阪大院基礎工)○満留 敬人・三上 祐輔・水垣 共雄・實川 浩一郎・金田 清臣\*

アルコールの酸化反応は、医薬・香料中間体として有用なアルデヒド及びケトンなどのカルボニル化合物を合成する工業にも重要な反応である。しかし、従来のアルコール酸化反応の多くは、反応に必要な酸素の供給源としてクロム酸やマンガン酸塩などの重金属を使っており、反応後に出る大量の廃棄物の管理や処理が大きな環境問題になっていた。そこで、近年、分子状酸素を酸化剤として、アルコール酸化反応を促進する「触媒」の研究が盛んに行われるようになった。本研究グループは、さらなる高効率化を図り、分子状酸素さえも必要としない「酸化剤を用いない液相アルコール酸化反応触媒」を開発した。この触媒では、アルコールを酸化すると同時にエネルギー利用可能な分子状水素を取り出すことができる。

我々は、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)と銀を組み合わせた環境調和型触媒Ag/HTを開発した。HTは、胃腸薬にも用いられる天然の粘土であり、金属イオンを吸着する性質を持っている。この性質に着目して、AgをHTに固定化し、アルコール酸化用の触媒を開発した(Scheme)<sup>[1]</sup>。



この触媒系のユニークな点は、酸化反応に必要な酸化剤を用いる必要がないことである。つまり、Ag/HTとアルコールをガラス製の容器に加え、不活性ガス雰囲気加熱すると、アルコールは容易に酸化され、同時に水素が副生する。水素は、クリーンエネルギーとして利用可能である。

さらに、Ag/HT触媒は非常に活性が高く、使用する銀の量はごくわずかですむ。例えば、1-フェニルエタノールの酸化反応ではアセトフェンが収率>99%で得られ、銀原子あたりの生成した分子の数(ターンオーバー数)は、100000にも達する。SiO<sub>2</sub>やTiO<sub>2</sub>などの無機担体にAgを固定化したもの、銀だけでも反応はほとんど進行しないことから、HTとAgの組み合わせが重要である。本触媒を用いると様々なアルコールを酸化でき、反応が進行しにくいとされる脂肪族環状アルコールをも効率よくケトンへ変換できる。

この触媒のもう一つの長所は「固体」という点である。液体の触媒は、生成物との分離が困難であるが、本触媒は粒子状であるため、反応終了後、ろ過するだけで容易に分離・回収が可能であり、再使用を行っても活性が低下することがない。

[1] K. Kaneda et al *Angew. Chem. Int. Ed.* in press.