

高難度選択酸化反応研究会

1. 研究会の目的

高難度の選択酸化をキーワードに触媒酸化に関する情報を集約し、発信することを目的としている。選択酸化は均一・不均一系を問わず基礎・応用研究が活発に進められている分野で、化学工業分野からの期待は大きい。また、環境問題を解決する上で酸化技術の高度な発展は大変重要である。本研究会は、化学プロセスとして取り残されている高難度選択酸化を実用化に結びつくように進化させること目標に、選択酸化に関わる触媒概念・理論・技術の理解と提言をシンポジウムや研究発表会を通して推し進め、選択酸化全般の進歩に寄与すべく活動している。

高難度触媒選択酸化を達成するには触媒が複雑にならざるを得ないであろうとの予測に反し、担体上の貴金属単核種の触媒作用に代表されるように、比較的単純な触媒系でも多くの困難な反応が可能であることが実証されつつある。また、一見すると複雑な多成分系も対称性の高い、美しい無機構造が重要であることが解明されつつある。高難度選択酸化の実現を意識した中で見出された方向性で、研究会の活動を通じて生まれた大きな成果である。

2. 研究会活動の概略, 傾向, 展望等

[1] 触媒討論会研究発表会 (三重大学)「選択酸化セッション」参加

「選択酸化セッション」(平成27年9月16日)では、11件のA講演発表があり、活発な意見交換がなされた。

[2] 平成27年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム開催(東京・東京工業大学)

平成28年2月5日(金)、東京工業大学にて平成27年度高難度選択酸化シンポジウムを開催した(参加者 45名)。若手研究者および博士学生に講演を依頼し、高難度選択酸化反応に関わる(1) 金ナノ粒子のシンプルケミストリーと新しい金担持触媒の開発、(2) サイズ・組成を精密に制御した担持金属クラスター触媒の開発、(3) 金属酸化物触媒による高活性酸素種の創出と選択酸化反応への応用、(4) 担持金属Ru触媒によるアルコールの選択酸化反応、(5) NiP触媒によるメタンの脱水素反応による低級炭化水素合成、(6) In触媒によるメタンの脱水素多量化反応、以上6件の発表と質疑応答を行い、幅広く高難度選択酸化反応に関して、十分な意見交換、議論を行うことができた。

[3] 傾向と展望

世界的には金触媒の酸化反応に関する研究報告は多い。同様の反応を、非貴金属を主成分とする触媒で実現しようとする報告がある。また、シェールガスの開拓に伴い、メタンを輸送運搬容易な化合物への直接変換可能な触媒開発が注目され始めている。かつて酸素を用いた酸化カップリングによるエチレン、エタン合成や部分酸化によるホルムアルデヒド、メタノール合成の他に、脱水素酸化によるエチレンや芳香族合成反応の触媒開発が重要な研究課題となると考えられている。

3. 世話人代表

山中一郎 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S1-16 東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻. TEL: 03-5734-2144 FAX: 03-5734-2144 E-mail: yamanaka.i.aa@m.titech.ac.jp

4. トピックス

(1) 「マンガン酸化物によるスルフィド類酸素酸化反応」 (東大・水野研, 触討1G03(三重大, 2015))

本発表は, 酸素分子を酸化剤として用いたスルフィドの酸化反応を行っている。スルホキシドは有用化合物の合成中間体として重要である。これまでにスルフィドの選択的酸化には, 種々の酸化剤が用いられてきたが, 環境・経済的観点より, 酸素分子を酸化剤とした触媒的酸化反応系の開発が望まれている。

本研究では, 規則性構造を有するマンガン酸化物OMS-2 を触媒として用いている。マンガン以外の金属を骨格に置換したOMS-2 を合成し, スルフィド酸化反応を実施した結果, Mo 置換したMo-OMS-2 が高い活性を示すと報告している。アルキルアレーンの酸素酸化反応にも適用可能であると報告している。Mo-OMS-2 触媒は反応終了後, 濾過により容易に回収でき, 再利用可能であると報告している。今後の進展が期待される。

表 1. 各種 OMS-2 触媒を用いたスルフィド酸化.



Entry	Catalyst	BET surface area [m ² g ⁻¹]	Conv. of 1a [%]	Yield [%]	
				2a	3a
1	OMS-2	80	27	24	1
2	Cu-OMS-2	125	24	18	<1
3	Cr-OMS-2	108	25	23	1
4	V-OMS-2	136	31	29	1
5	Mo-OMS-2	170	40	37	1
6	K ₂ MoO ₄	—	6	<1	<1
7	OMS-2 + K ₂ MoO ₄ ^[b]	80	28	25	1
8	Mo/OMS-2	55	9	3	<1

[a] Reaction conditions: 1a (0.5 mmol), catalyst (25 mg), *o*-dichlorobenzene (1 mL), 150 °C (bath temp.), O₂ (5 atm), 3 h. [b] OMS-2 (25 mg), K₂MoO₄ (3 mg).

(2) 「Ni-P 触媒を用いたメタンの脱水素酸化による低級炭化水素合成」 (東工大・山中研, 触討1G10(三重大, 2015))

本発表では, 化学的に安定で反応性に乏しいメタンを多量化して有用な炭化水素へ直接変換可能な新触媒の開発を行っている。メタンの低級炭化水素への化学変換プロセスとして水蒸気改質を経た Fischer-Tropsch法があるが, 多段階プロセスであり変換効率の観点から問題がある。

本研究では, 酸素非共存下でメタンをエチレンや芳香族化合物に直接変換する新触媒の開発を検討している。種々の二元系Ni触媒を調製し, メタン脱水素酸化反応に適用し, Ni-P/SiO₂ あるいは Ni-B/SiO₂触媒が低級炭化水素合成に活性を示し, エタン, エチレン, アセチレン, プロピレン, ベゼン, トルエン, ナフタレンが生成することを見出している。全生成物合計の選択率は70%程度であり, 残りは炭素析出である。今後の展開が期待される。

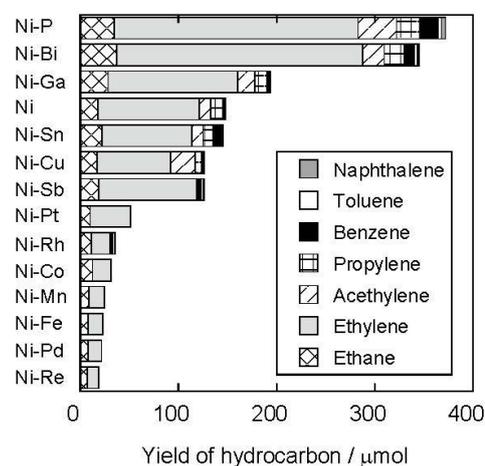


図 1. 各種シリカ担持ニッケル触媒を用いたメタンの脱水素酸化による炭化水素合成. T = 1173K, CH₄ 1 atm 10 mL/min, 10%Ni-10%M/SiO₂ catal 0.1 g, R. time 1.5h.