

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にしている。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（岩手大学）「選択酸化セッション」参加

「選択酸化セッション」（平成28年9月23日）では特別講演として東京工業大学名誉教授・諸岡良彦先生に「触媒化学から見た神経伝達機構と精神疾患の薬理と病理」という題目でご講演いただいた。先生の長年の酸化反応に関わる触媒化学および酸素の化学を、生体内における酸化と病理の因果関係について興味深いご講演を頂いた。生体が呼吸する際に酸素分子が最終的に水に還元されるが、中途半端な還元状態の酸素種（活性酸素）が発生すると無作為に神経組織を酸化して傷つけたり、あるいは酸化された物質、各種アルデヒドやカルボニルが情報伝達物質と受容体との相互作用を阻害することにより、神経伝達が旨く伝わらなくなり、これが原因となって様々な精神疾患を引き起こす可能性を指摘されていた。まだ未解明な部分が多く、酸素の活性化や酸化反応に精通した化学者の貢献が期待できると主張されていた。その他に9件のA1講演発表があり、活発な意見交換がなされた。

[1] 傾向と展望

ここ5年程度、世界的には金触媒の酸化反応に関する研究報告が依然多い。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。以前精力的に研究されてきた酸素を用いた酸化カップリングによるエチレンやエタン合成、部分酸化によるホルムアルデヒドやメタノール合成の他に、1000°C程度の高温度での脱水素によるエチレンや芳香族合成に活性な触媒反応の報告例が出始めている。高温であるため、ブランク反応の厳密な評価や熱力学的制約などについて慎重な議論が必要である。

3. 世話人代表

山中一郎 〒152-85250 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S1-16 東京工業大学 物理工学院.

TEL: 03-5734-2144 FAX: 03-5734-2144 E-mail: yamanaka.i.aa@m.titech.ac.jp

4. トピックス

(1) 「六方晶BaRuO₃ の合成と分子状酸素を用いた酸化触媒作用」 (東工大・原・鎌田研, 触討3F16(岩手大, 2016))

本発表では, 錯体重合法により, Ru⁴⁺-Oの八面体が面共有した複核ユニットから構成されるBaRuO₃ 触媒を合成している。本触媒は分子状酸素を酸化剤とした種々の有機基質の選択酸化反応に高い触媒活性を示し, 不均一系触媒としての機能することを見出している。

BaRuO₃ 触媒を用いた場合, O₂ (1 atm) の存在下で50 h後のキサントン収率は65%

であった。同一反応条件下で, 典型的なルテニウム酸化物であるRuO₂ (18 m²/g) のキサントン収率は29%であったことから, BaRuO₃ 触媒がキサントンの選択酸化反応に高い触媒活性を示すことが明らかとなった。触媒に対して希酸を用いたポスト処理を行った場合, 処理前後で XRD パターンや Ba/Ru 比にほとんど変化は観察されず, ポスト処理触媒のキサントン収率は 99%まで向上した。また, Ar (1 atm) の存在下では反応がほとんど進行しなかったことから, キサントンの酸素は分子状酸素由来であることが示唆された。ICP-AES により反応溶液への活性成分の溶出はほとんどなく, BaRuO₃ 触媒が不均一系触媒として機能することが明らかとなった。今後の進展が期待される。

表 1. 各触媒を用いた場合のキサントン酸化反応.

entry	catalyst	conv. [%]	yield [%]	surfaces area [m ² /g]
1	RuO ₂	36	29	18
2	BaRuO ₃	66	65	12
3	BaRuO ₃ -ポスト処理	> 99	> 99	14

(2) 「鉄錯体固定化モンモリロナイト触媒を用いたベンゼンの酸化反応」 (愛媛大・八尋研, 触討3F20(岩手大, 2016))

本発表では, ベンゼンの直接酸化反応を行っている。均一系触媒では, 金属錯体同士の衝突による失活や回収・再利用が困難といった問題がある。そこで, モンモリロナイトに鉄-ターピリジン錯体を固定化した([Fe(terpy)₂]²⁺@Mont) 触媒を合成し, 過酸化水を酸化剤とするベンゼンの酸化反応を行っている。

図 1 は鉄含有量の異なる[Fe(terpy)₂]²⁺@Mont を用いたベンゼンの酸化反応活性である。いずれの触媒でもフェノールが選択的に生成した。鉄錯体量により反応活性が変化し, 鉄含有量0.6と1.2wt%のときに極大値を示した。XRD パターンにおいて, 0.8wt% を境にピークが大きくシフトしており, 層間が急激広がっていた。この層間の広がりにより鉄錯体の周辺の状態が変わることで, 触媒活性に影響を与えていると報告している。今後の展開が期待される。

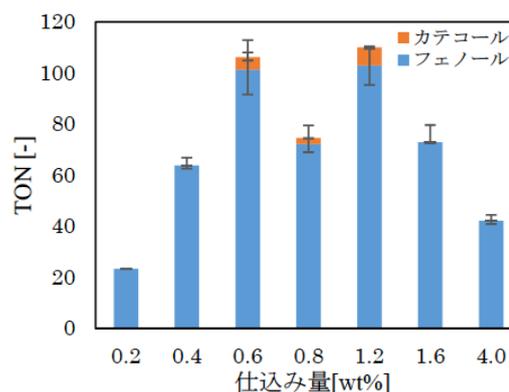


図 1. [Fe(terpy)₂]²⁺@Mont を用いたベンゼン酸化反応の触媒活性.