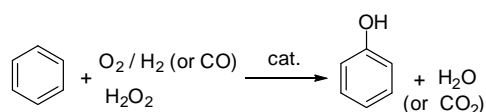


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

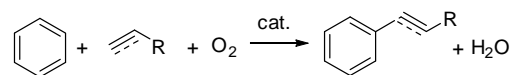
大項目	1. 酸化・還元
中項目	1-1. オレフィンの酸化
小項目	1-1-5. ベンゼンの酸化

概要（200字以内）

ベンゼンやナフタレンの酸化反応は無水マレイン酸や無水フタル酸の合成法として工業化されているが、今後グリーンケミストリーの観点からもクメン法に代わるベンゼンの直接酸化によるフェノールの合成法が最も重要な酸化技術になる。また、Mizoroki-Heck 反応に代表されるハロベンゼン類と種々の基質との酸化的カップリング反応に代わって、塩を生成しない官能基を含まないベンゼン類の炭素—水素の活性化を経る酸化的カップリング反応が期待されている。



cat. Pd, TS-1, HPMoV etc.



cat. Pd, Rh, Ru etc.

現状と最前線

ベンゼンの空気酸化による無水マレイン酸の製造は工業化学として重要であるがほぼ完成された技術であり、革新的な酸化技術の進展の必要性は少ない。これに対しベンゼンの部分酸化によるフェノールの合成法の開発は、これまで多くのケミストが長年にわたり取り組んできた未解決の重要な課題である。表1にベンゼン直接酸化の代表的な研究をまとめた。

表1 ベンゼンの直接酸化^a

反応剤	触媒	転化率/%	選択性/%
O ₂	Pd(OAc) ₂ /H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	10.7	75
O ₂ /CO	Pd(OAc) ₂ /Phen	4	94
Air/CO	H ₇ PMo ₈ V ₄ O ₄₀	47	66
O ₂ /H ₂	Pt-Pd on ZrO ₂	0.7	79
O ₂ /H ₂	Pd 膜	13.3	85
H ₂ O ₂	TS-1	3.5	97
H ₂ O ₂	TS-1/b-zeolite	4.5	~100
H ₂ O ₂	TS-1B	8.6	94
N ₂ O	Fe-ZSM5	27	98

^{a)} 高井, 触媒, 2003, 45, 354.

表1の中で分子状酸素によるベンゼンの直接酸化はクメン法に代わる待望の酸化技術の一つであるが、転化率と選択性の両方を満足するような触媒はまだ開発されていない。酸化剤として過酸化水素を用いる反応が TS-1 触媒を中心とした種々のゼオライト触媒を用いて広く展開されるようになり、フェノールへの選択率を 90%以上維持しながら転化率が 10%近くまできている。また、N₂O を酸化剤に用いる方法が ZSM-5 触媒をベースとすることにより可能となり、ベンゼンの転化率およびフェノールへの選択率も高く工業化レベルにまで達しているが、商業生産にまで至っていないようである。この方法の欠点は酸化剤である N₂O をいかに確保するかにかかっている。当初、アジピン酸製造時に K/A オイルの硝酸酸化で発生する N₂O の利用が見込まれていた。しかし、CO₂ の 310 倍もの地球温暖化効果を持つ N₂O を生成する硝酸酸化自身が見直されているため、将来技術としての展望は持てないように思われる。

一方、Pd(II) 触媒を用いるベンゼンと電子不足アルケンとの直接的な酸化的カップリング反応は *tert*-ブチルヒドロペルオキシドのような酸化剤を用いないとできなかったが、最近 Pd(II) とバナドモリブドリン酸触媒を組み合わせることにより分子状酸素を用いる酸化カップリング反応が可能になった。これによってベンゼンとアクリレートやアクロレインからけい皮酸エステルやアルデヒドの合成が実現した。この方法の課題は触媒のターンオーバー数を向上させることと位置選択性をいかに制御するかにある。酸素を酸化剤に用いる酸化カップリングはまだ緒についたばかりであり、今後この方向への進展が期待される。

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

1. ベンゼンの過酸化水素酸化によるフェノール合成を可能にする触媒の開発。
2. ベンゼンの酸素を酸化剤に水素や一酸化炭素を還元剤に用いるフェノール合成法の触媒開発。
3. アルキルベンゼンの酸素酸化によるアルキル置換フェノール類の合成
4. 水以外の副生成物が生成しないベンゼン類のアルケンやアルキンなどとの酸素を酸化剤にした酸化的カップリング反応の実用化。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 水素や一酸化炭素を還元剤として用いることなく、酸素のみでのベンゼンからのフェノールを合成する触媒開発。
2. 金属に酸化的付加したベンゼンへの水や酢酸の求核攻撃に基づくフェノール類の合成法の開発。
3. 未踏領域の研究であるベンゼンとアンモニアの酸化的カップリングによるアニリンの合成法の開発。

キーワード

酸化反応・ベンゼン・フェノール合成・酸化的カップリング・Mizoroki-Heck 反応

(執筆: 石井康敬)