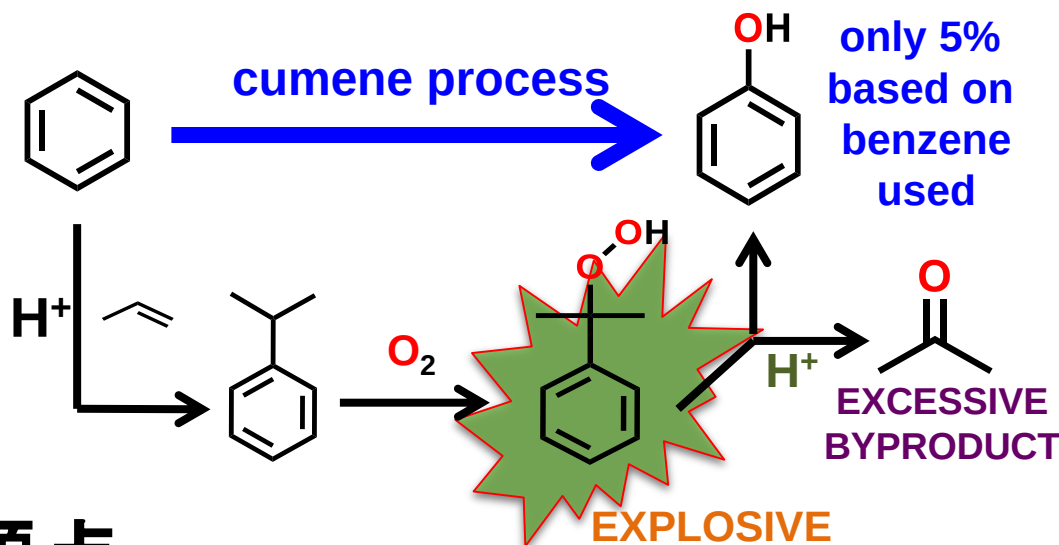


メタンやベンゼンなどの資源利用 のための選択的酸化触媒

同志社大学 理工学部・理工学研究科
機能分子生命化学科・応用化学専攻
教授 小寺 政人

従来技術とその問題点

実用化されているベンゼンからのフェノール合成法には、クメン法等があるが、多くの問題点があり、新法の開発が待たれている。

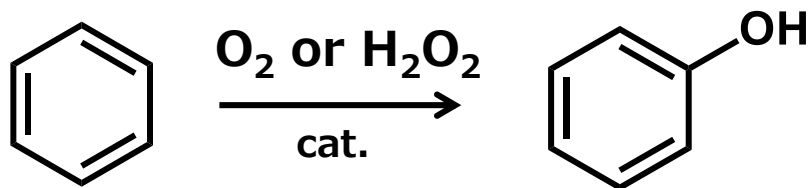


具体的問題点：

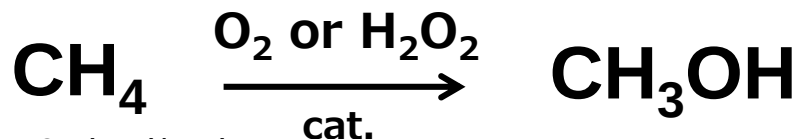
- (1) ベンゼンあたりのフェノール収率が5%と低い。
- (2) クメンヒドロペルオキシド中間体の爆発性。
- (3) 高温・高圧・硫酸の使用など環境適応性が低い。

研究背景(1)

従来法の問題点を解決するには、不活性化炭化水素の選択的直接酸化が有効である。



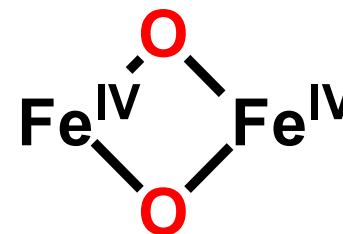
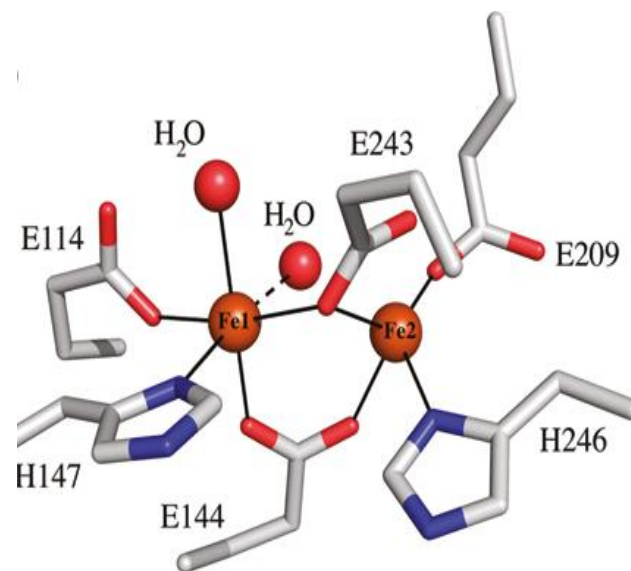
BDE : 113 kcal/mol
(bond dissociation energy:
結合解離エネルギー)



BDE : 105 kcal/mol
(bond dissociation energy:
結合解離エネルギー)

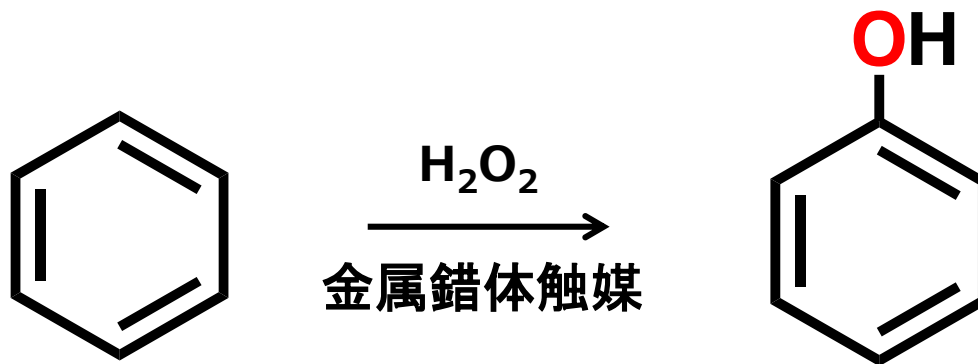
sMMOの活性中心と類似の構造をもつ二核錯体を開発して、ベンゼンやメタンなどの不活性化炭化水素の選択酸化を実現する。

可溶性メタンモノオキシゲナーゼ(sMMO)



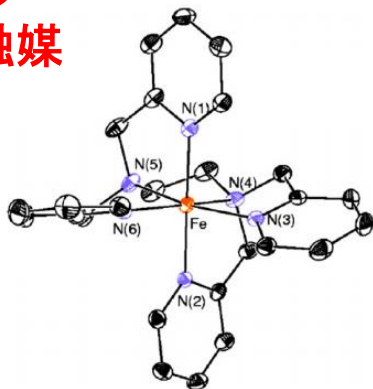
高スピン($S=2$)
(μ -oxo)diiron(IV)

研究背景(2)



既報の
均一系触媒

Banse

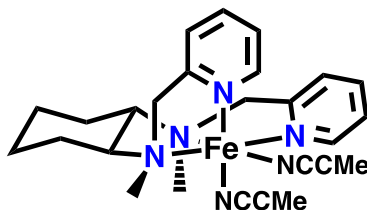


$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})](\text{PF}_6)_2$

Benzene conv.: 0.4%
Turnover number: 12 (3 h)

Banse et al., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2008**, 287, 115

Que

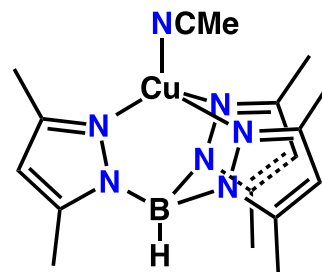


$[\text{Fe}(\beta\text{-BPMCN})(\text{NCMe})_2]^{2+}$
with Sc^{3+}

Benzene conv.: 4%
Turnover number: 4 (0.5 h)
Phenol selectivity: 100%

Que, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 5798

Pérez

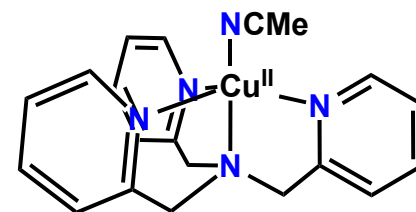


$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Tp}^*)(\text{NCMe})]$

Benzene conv.: 21%
Turnover number: 21 (2 h)
Phenol selectivity: 81%

Pérez, et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8154

Fukuzumi, Karlin

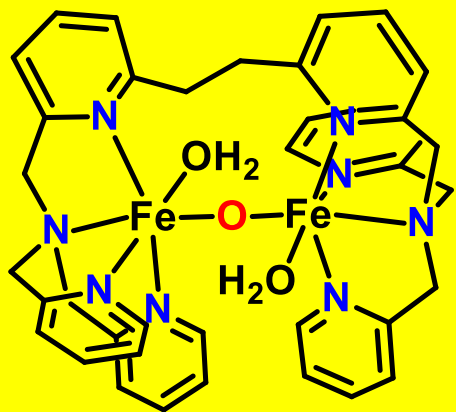
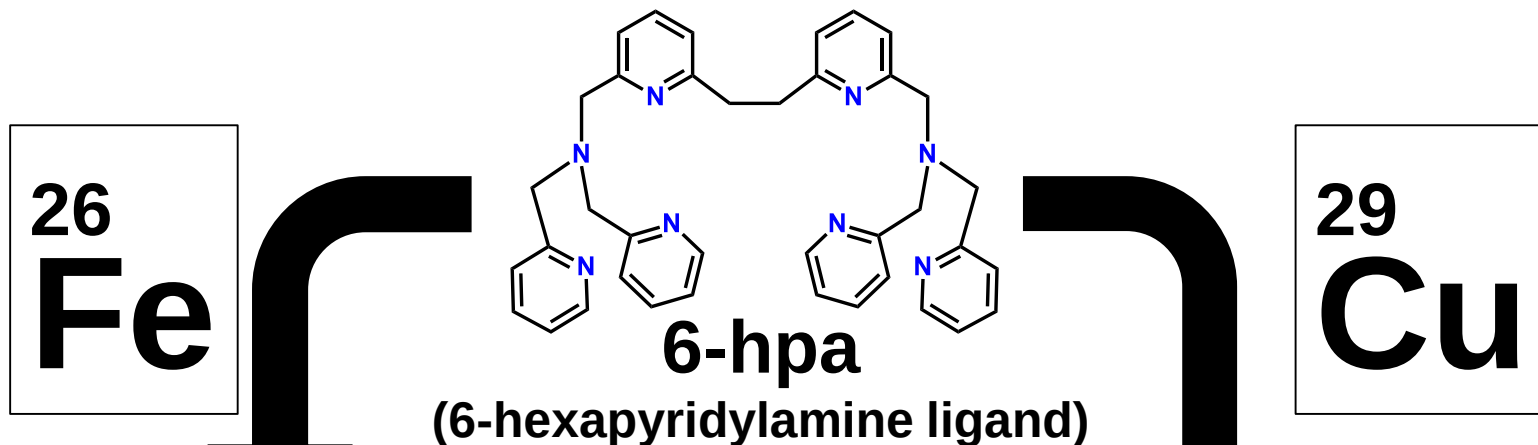


mesoporous silica-alumina
incorporated
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tmpa})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$

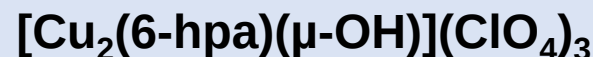
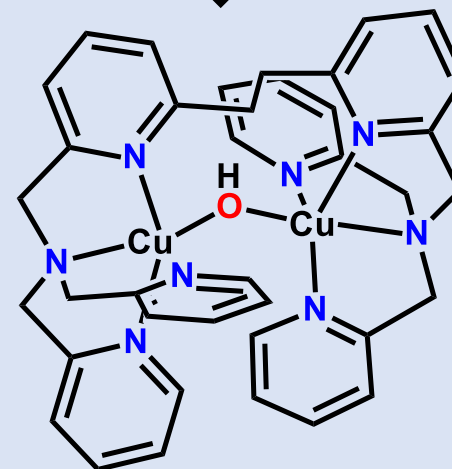
Benzene conv.: 17%
Turnover number: 4320 (118 h)
Phenol selectivity: 99%

Fukuzumi et al., *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2856

6-hpa配位子と二核金属錯体



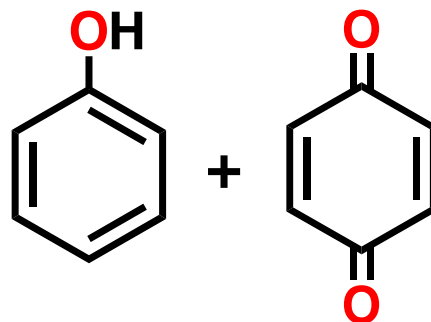
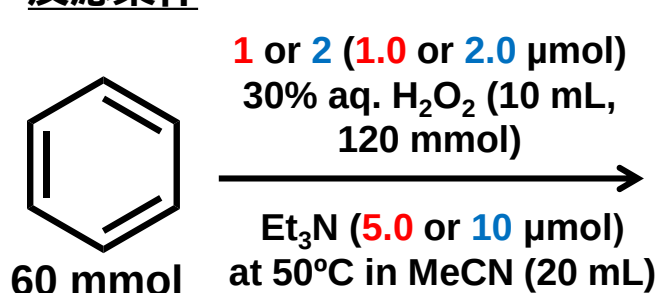
M. Kodera et al. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 5924 – 5936
M. Kodera et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13236–13239
M. Kodera et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7104 –7106



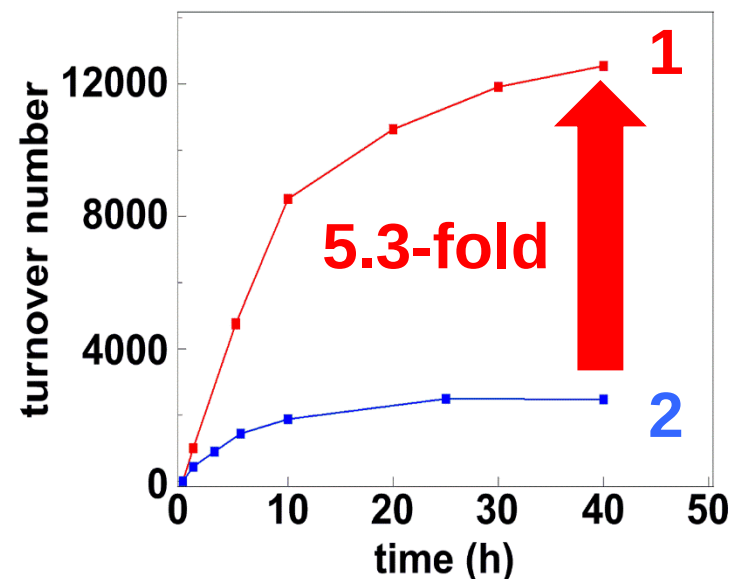
M. Kodera et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57 (1), 8–11
M. Kodera et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 7779 –7782

フェノール合成と触媒活性

反応条件



フェノール生成



PとBQの生成比(%)

錯体1

錯体2

P

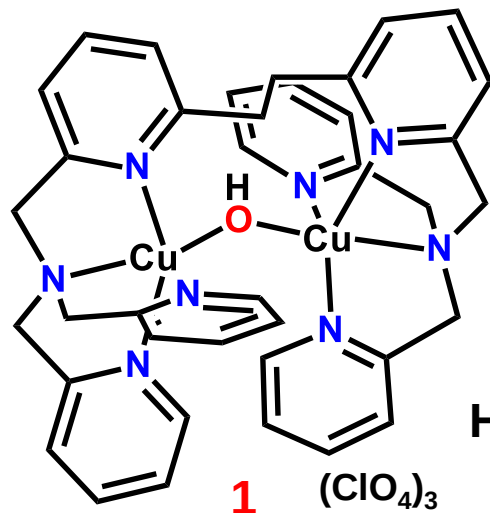
95

91

BQ

5

9

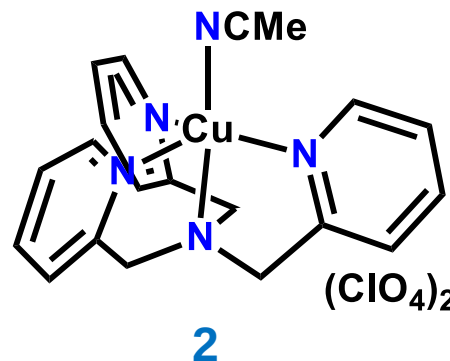


TON 12550

TOF (h⁻¹) 1010

Conversion 22%

H₂O₂ efficiency 45%
 100 x (mole of products/
 mole of H₂O₂ consumed)



TON 2481

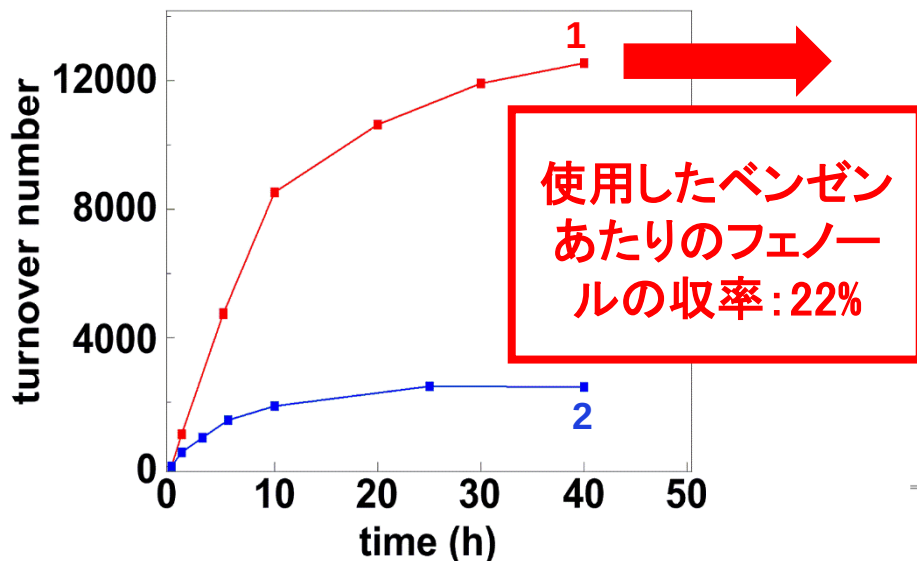
TOF (h⁻¹) 444

Conversion 8%

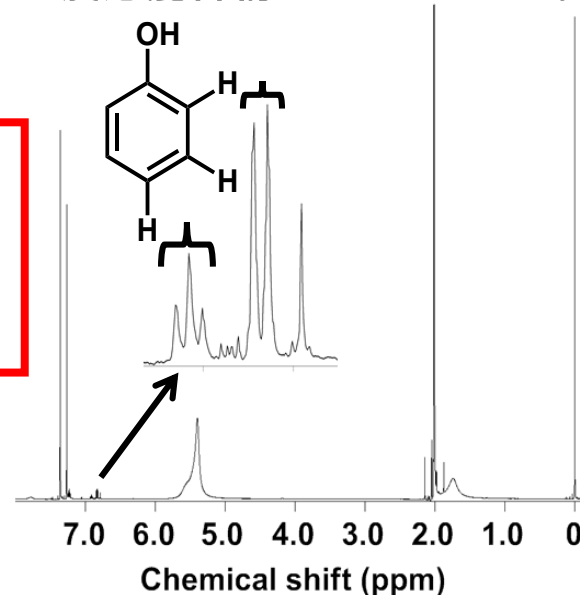
H₂O₂ efficiency 6%
 100 x (mole of products/
 mole of H₂O₂ consumed)

新技術の特徴・従来技術との比較

フェノール生成

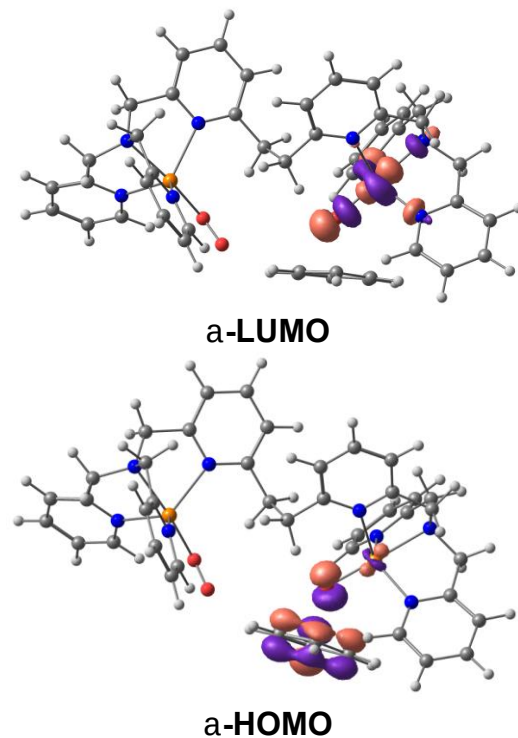
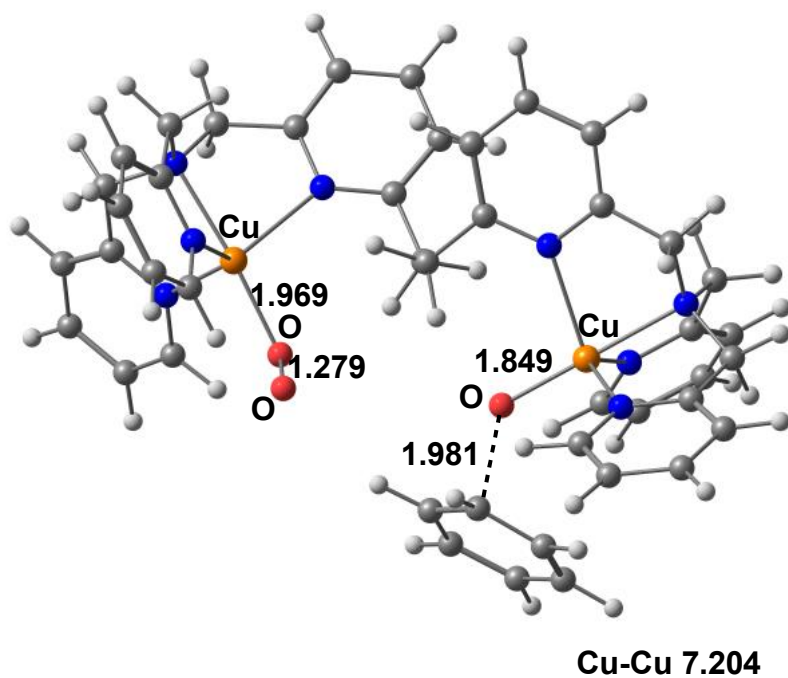
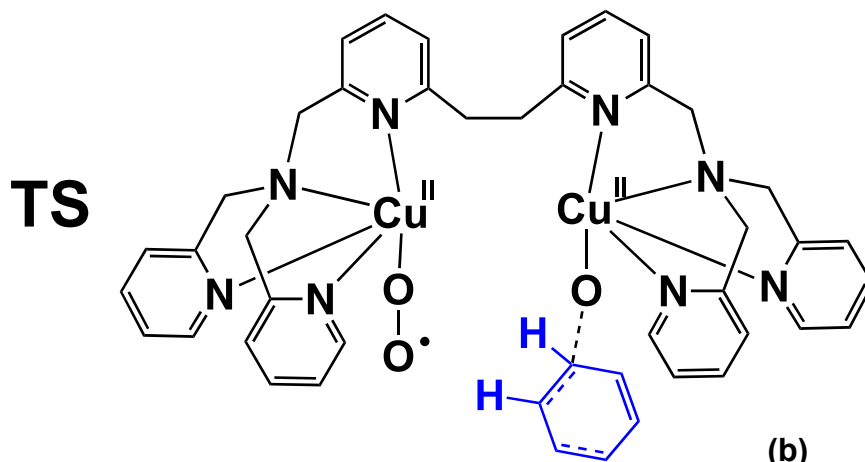


反応混合物の¹H NMR スペクトル

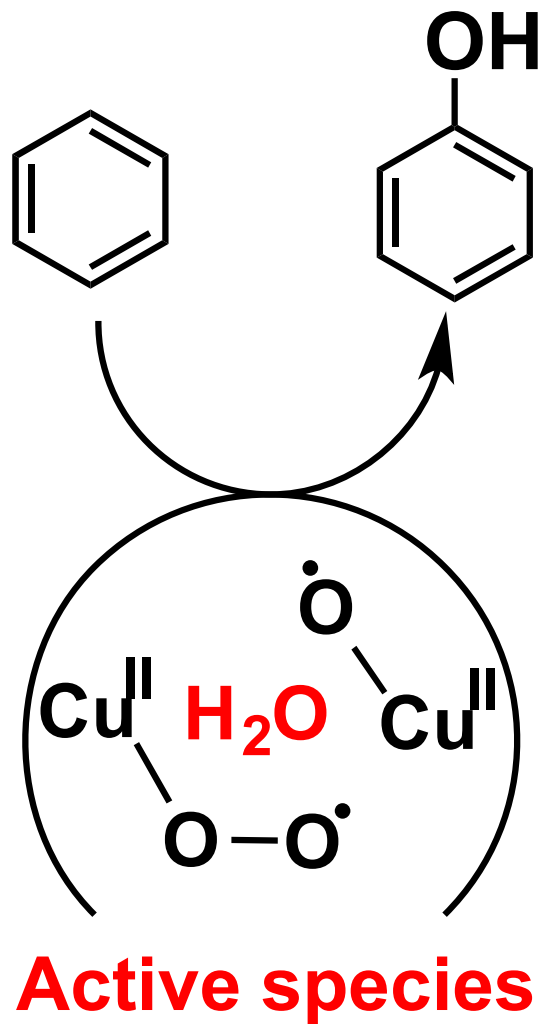


- 従来のフェノール合成はベンゼンから3段階の反応を必要としたが、新技術では1段階の直接酸化である。
- 新技術は常温・常圧・中性条件で反応が進行し、従来法に比べて環境適合性が高い。

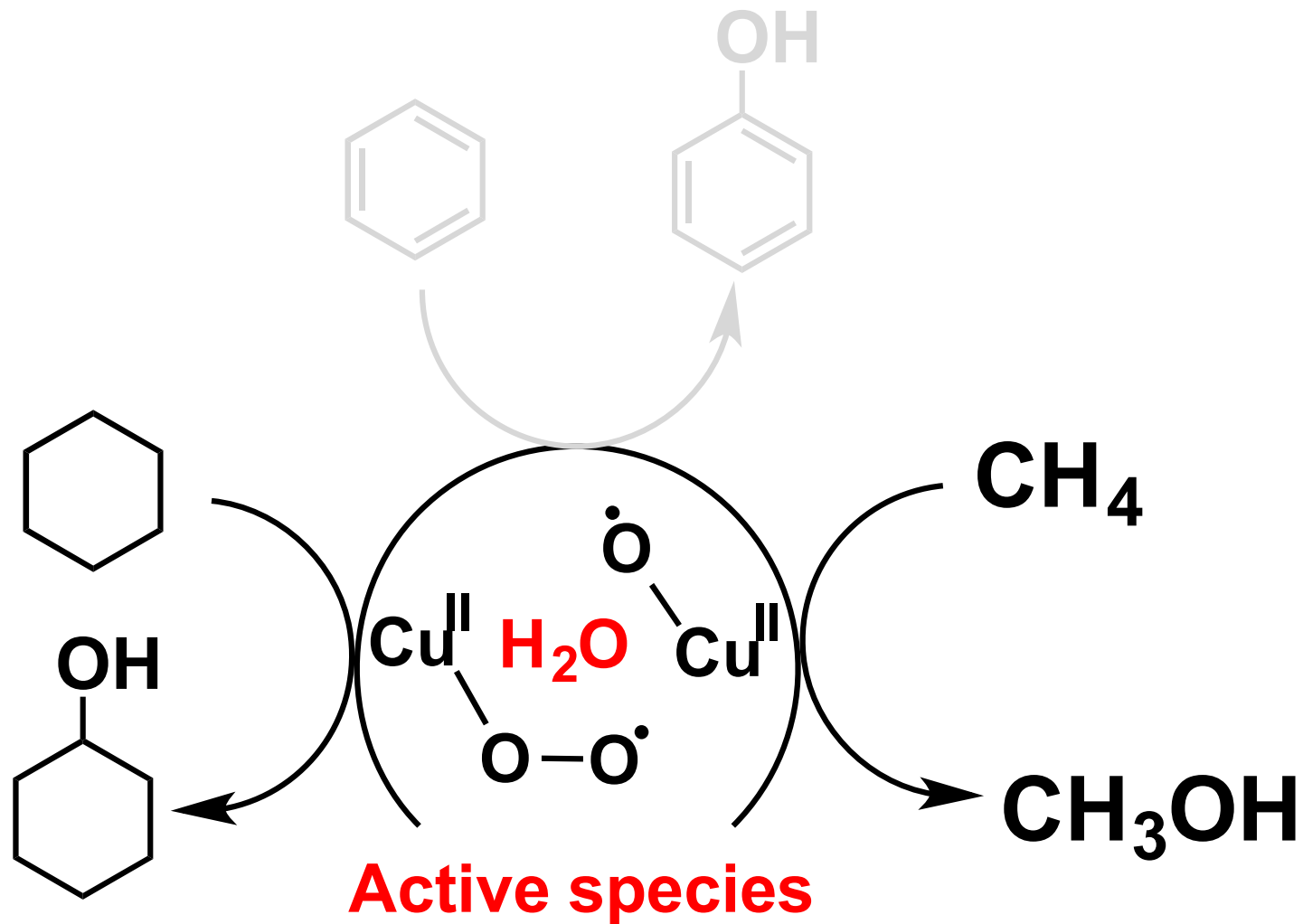
遷移状態構造と分子軌道



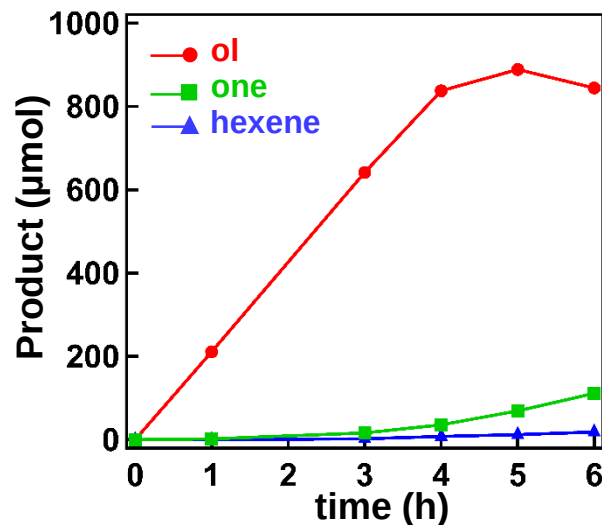
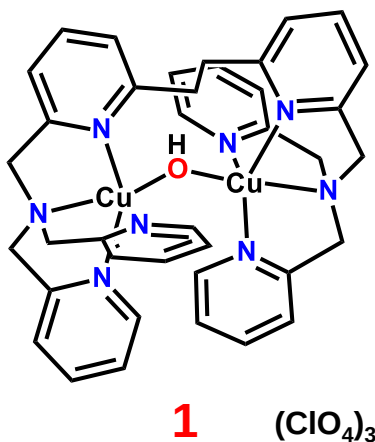
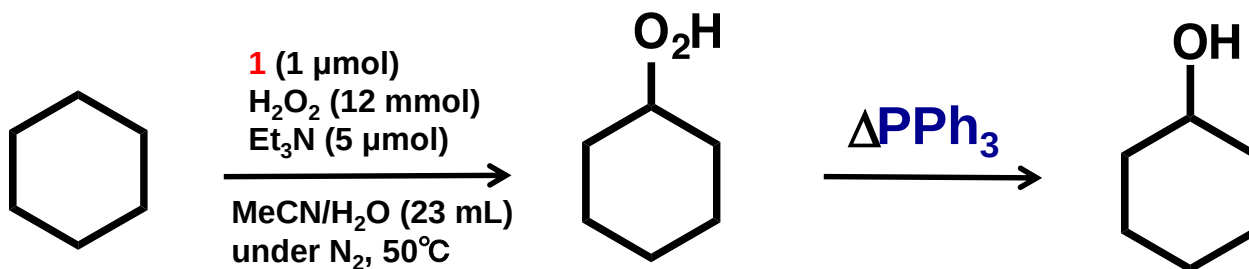
二核銅錯体触媒のフェノール合成



二核銅錯体触媒のアルカン酸化



シクロヘキサンの選択的酸化



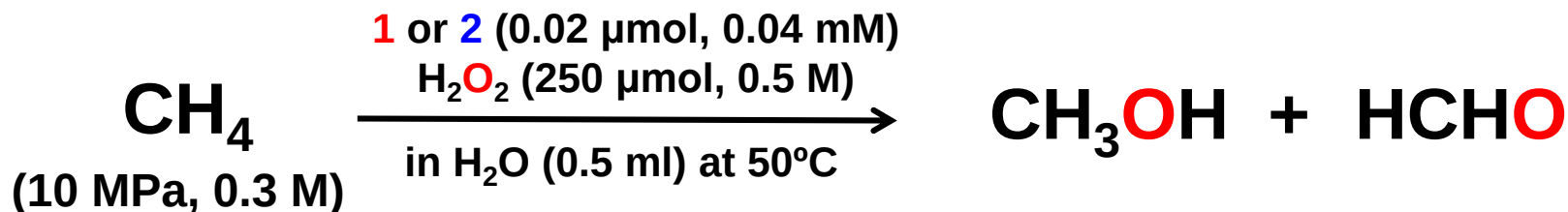
TON **970**

TOF (h⁻¹) **210**

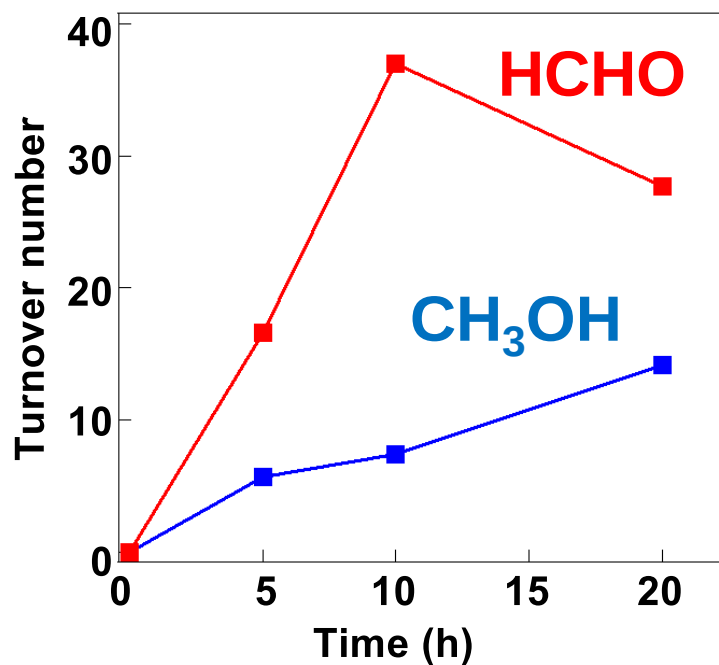
H₂O₂ efficiency **45%**

Titration method	Remaining H ₂ O ₂ (+ RO ₂ H)
Iodometric titration	72% 8% H ₂ O ₂ + RO ₂ H
KMnO ₄ titration	64% H ₂ O ₂

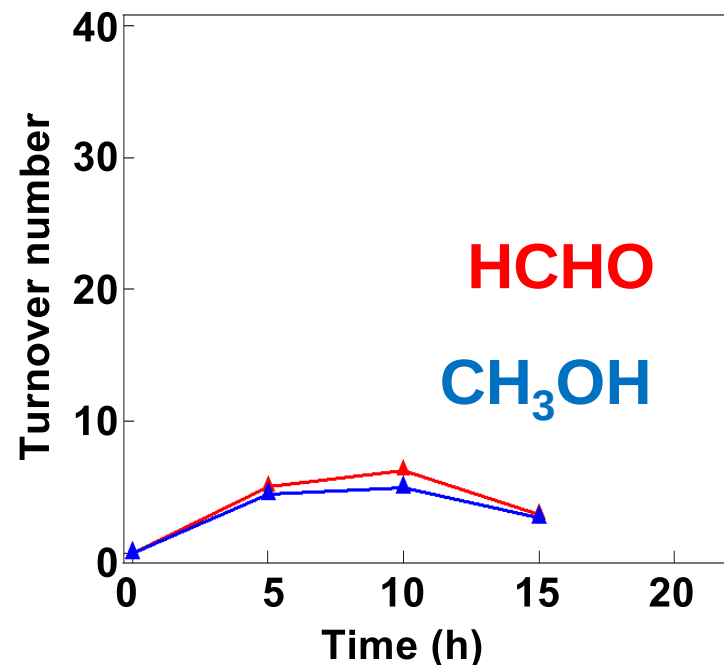
メタンの選択的酸化



二核銅錯体1



単核銅錯体2



想定される用途

- 二核銅錯体を固体担体に担持した固体触媒に展開することが可能であり、生産プロセスでのメリットが得られると考えられる。
- 上記以外に、様々な芳香族化合物の選択的酸化に適用することにより、付加価値の高い化合物の製造に展開する効果が得られることも期待される。
- また、達成された高い反応性や選択性に着目すると、メタンを含む様々なアルカン類の酸化によるアルコールやアルデヒド製造といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：フェノール系化合物の製造方法
 - 公開番号：特開2017-19751
 - 出願人：学校法人同志社
 - 発明者：小寺政人、辻朋和
-
- 発明の名称：メタンなどの高難度酸化基質の選択的酸化触媒の開発
 - 出願番号：特願2019-35326
 - 出願人：学校法人同志社
 - 発明者：小寺政人、辻朋和、高橋宏仁、和田一仁

お問い合わせ先

同志社大学 リエゾンオフィス
産官学連携コーディネーター 大井 英之

TEL 0774-65-6223

FAX 0774-65-6773

e-mail jt-liais@mail.doshisha.ac.jp