

金属添加酸化チタン光触媒によるベンゼンのヒドロキシル化反応

(名大院工^{*}、名大エコ研^{**}) 大竹加寿子^{*}・服部忠^{*}・吉田寿雄^{**}

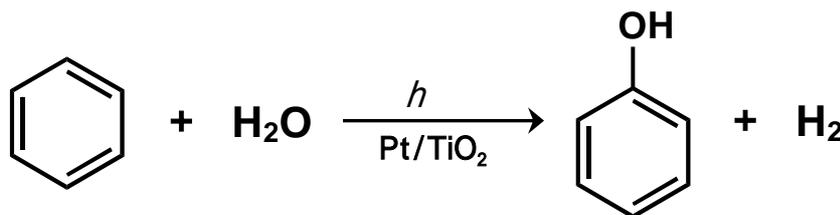
現行のフェノール合成プロセスであるクメン法はプロピレンの消費を必要とする多段階反応から成り、アセトンの副生などの問題を抱えているため、シンプルかつ高選択的なプロセスの開発が切望されている。ベンゼンの直接酸化によるフェノール合成に関しては、種々の酸化剤や触媒を用いて多くの研究が行われてきた。しかし、選択的(60-100%)にフェノールを合成することが可能な酸化剤については、亜酸化窒素、過酸化水素や酸素/水素混合ガスなどのように高価であったり、安全性が低かったりといった問題がある。また、安価であり安全性の面でも望ましい酸化剤である分子状酸素を用いると、逐次酸化が容易に進行してしまうためフェノールを選択的に合成することは困難である(20-60%)。一方、光触媒を用いた反応系においても酸化剤として分子状酸素を用いた試みがなされているが、やはり逐次酸化や完全酸化の進行を抑制できずフェノール選択率は低い(10-40%)。^{1, 2)}

本研究では酸素酸化よりもマイルドな酸化反応を目指して、**光触媒的に活性化された水を酸化剤として用い、選択的なフェノール合成**を試みた。触媒はPtを添加したTiO₂(Pt/TiO₂)を用いた。触媒、ベンゼン、水を石英反応管中で攪拌混合し、Xeランプで光照射を行った。

系内に酸素が存在する条件では既報^{1, 2)}どおり完全酸化が主として進行し、フェノール選択率は54%と低かったが、Arパージによって系内の酸素を除去して反応を行なったところ、主生成物としてフェノールと水素を得ることができた。しかし、波長制限を行わずに光照射を行った場合は生成フェノール量に対して大過剰な水素の生成および二酸化炭素の生成が確認されたことから、重合反応や水によるベンゼンの分解反応の進行が示唆された。また、触媒としてPtを添加していないTiO₂を用いた場合には、ヒドロキシル化反応は進行しなかった。

そこでPt/TiO₂を触媒として用いて、反応管中をArでパージし、かつ入射光の短波長側(<385nm)をカットした条件で90分間反応をおこなったところ、**収率2.2%、選択率92%でフェノールを生成させることに成功した**。この条件ではフェノールとほぼ同量の水素の生成が確認されていることから、反応は以下のような非常にシンプルな式で表すことができる。副生成物としては、微量のシクロヘキサノール、シクロヘキサノン、ビフェニル、二酸化炭素を確認した。

今回見出したこの反応は、温和な条件で芳香環を直接酸化することが可能な反応として広範囲な応用が期待され、現在本研究室ではアルキルベンゼン³⁾や多環芳香族、ヘテロ環化合物⁴⁾などへの適用を検討している。



[参考文献]

- 1) 寺谷ら, *日化*, 2, 283 (1984).
- 2) K. Shimizu et al., *Appl. Catal. A*, 225, 185 (2002).
- 3) 青木ら, 第96回触媒討論会(A)3K03 (2005).
- 4) 田之上ら, 第96回触媒討論会(A)4C05 (2005).