

分子状酸素による選択的液相酸化反応の可能性は？

竹平 勝臣

1. はじめに

ずいぶん昔の話になる。1967年に東京工業試験所に入所して、ノルマとしての仕事は別として、自分で興味を持って最初に手掛けようとしたのは液相での選択的酸素酸化反応であった。当時、液相での分子状酸素を用いての酸化反応では、自動酸化反応の研究がほぼ完成しており、種々の工業的応用が行われていたが、この自動酸化反応は分子状酸素のピラジカル性を利用するラジカル連鎖反応によるもので、反応は主として炭化水素からの水素引き抜きによって生じるラジカル種の反応性によって支配される。例えば、アルキル置換芳香族あるいはブタン等からカルボン酸を合成するには自動酸化は効率的な方法であるが、シクロヘキサンからシクロヘキサノンの合成では低効率の反応を強いられている。触媒の寄与は連鎖開始あるいは生成する過酸化物中間体の分解等が主となり、本来触媒に期待されるべき酸素分子を活性化してその選択的酸素導入を行うことは未だ困難であった。当時、液相反応で酸素分子の活性化と選択的酸素導入を行うために注目されていたのが、生体内での酸化酵素による酸素酸化反応であり、酵素モデル系を用いての酸化反

応が検討されるようになった。同時に、この酵素モデル系から類推して、触媒によって酸素の活性を制御しつつ選択的酸化反応を行うことを目的として、種々の金属種による酸素錯体の合成とそれを選択的酸素酸化反応に導く研究も行われていた。また、当時、この分野の研究は世界的にも盛んに行われており、1979年に南仏の Bendor 島で第1回、イタリアの Galizignano で第2回、次いで第3回目が1987年7月に筑波大学で、いずれも『酸素活性化と均一触媒酸化』と題する国際会議が開かれている。古い資料ではあるが、当時のこの分野の研究に関するレビューを東京工業試験所発行の雑誌「化学工業資料」に『酸素分子の活性化ならびに均一系接触酸化反応』と題して纏めたことがある¹⁾。残念ながら、その後のこの研究分野の進展については、筆者は十分なフォローが出来ていない。しかし、筆者の知る限りにおいては、酵素モデル系による基礎的研究等は別として、実用的な液相酸素酸化反応という意味での「酸素分子の活性化による液相での選択的酸化反応」の成功例は未だ見られないようである。筆者の不勉強の故の誤解であればお許し願いたい、もし事実であるとすれば何故困難なのであろうか。

また、如何なる解決法があるであろうか。

2. 選択酸化反応について

酸化反応は一般に高難度反応であると言われる。これは酸素酸化反応が触媒によって酸素が持つ複雑な反応性を制御することが困難で、結果として完全酸化等の副反応が多く生起して選択性が低下することによる。それでも、固体触媒を用いての気相酸化反応においては、幾つかの新しく実用的選択酸化反応プロセスが開発されて来た。それは複合酸化物あるいは担持金属触媒など、触媒表面で酸素分子は解離活性化され原子状酸素種となり、場合によっては格子酸素を経て、活性点に到達し比較的均質な原子状の活性酸素種を形成するためであろう。但し、銀触媒上でのエチレンの酸素酸化によるエチレンオキサイド合成では、分子状の活性酸素が反応に関与することが知られており、例外的な存在である。

しかし、液相での温和な条件下での分子状酸素による酸化反応ではこうはいかない。酸素分子を活性化しての液相酸素酸化反応での致命的な問題点は一原子酸素化反応が先行し、残りの酸素原子は副生物にとり込まれることである。この形の反応は共酸化反応として、既にハルコン法などの過酸化物によるオレフィンエポキシ化反応で知られ、実用プロセスが稼働している。その後もこの分野では、オランダ Shell 社の $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系触媒から発展して、イタリア EniChem 社で TS-1 などのチタノシリケート系新触媒が開発され、酸化剤として過酸化水素が用いられるなどと研究が進展している。

しかし、ここでは分子状酸素を酸化剤とする酸化反応に拘りたい。共酸化反応では常

に目的物と等モル量の副生物が得られるので、経済性が悪い。望むべくば 1 種の生成物を選択性良く合成したいものである。これには分子状酸素中の酸素原子を 2 個ともに同一の生成物中にとり込むしかない。ここでは二つの研究例を紹介する。

3. Ru ポルフィリン錯体による酸素酸化反応

2 個の酸素原子を同時に炭化水素基質中にとり込むにどうすれば良いのであろうか。理想的には分子状酸素を金属錯体上で活性化して等価な 2 個の活性酸素原子とすることである。実はこれに成功した例が米国ミシガン大学の J. T. Groves 等により報告された²⁾。彼等はテトラメシチル置換したポルフィリン (テトラメシチルポルフィリン: TMP) の Ru 錯体 ($\text{Ru}(\text{TMP})$) を合成し、

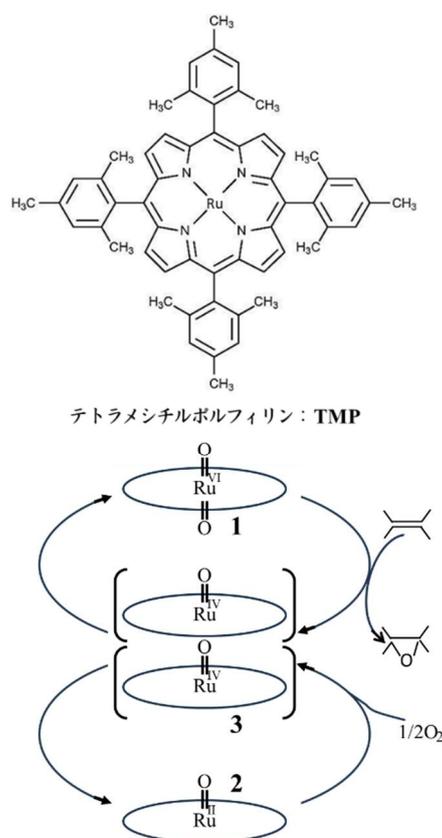


図 1. $\text{Ru}(\text{TMP})$ 錯体触媒によるオレフィンの酸素酸化反応機構

これを触媒としてベンゼン溶媒中 25 °C で各種オレフィンの酸素酸化によるエポキシド合成反応を行った。TMP ではメシチル基平面がポルフィリン環平面に対して垂直に立っており、このような Ru に対する立体障害が大きいポルフィリンを用いると酸素が等価な原子状で活性化され 2 個ともに生成エポキシド中にとり込まれると言う。立体障害が重要な役割を示すことは、例えばオルト位の 2 個のメチル基が無くて立体障害の小さいテトラ-*p*-トリル置換ポルフィリン Ru 錯体では μ -オキシ二量体を生成するのみでオレフィンのエポキシ化反応は全く進行しないことから理解される。図 1 に示すように、この酸化反応の活性種は活性酸素錯体 Ru(TMP)(O)₂ (1) と考えられる。まず酸素分子が Ru^{II} 錯体 (2) 上で活性化されて 2 個の原子状酸素-Ru^{IV} 錯体 Ru(TMP)(O) (3) を生成し、これが不均化を受けて Ru(TMP)(O)₂ (1) を生成する。この Ru(TMP)(O)₂ がオレフィンをエポキシ化して Ru^{IV}(TMP)(O)に戻るが、これから Ru^{II}(TMP)(O)を経て Ru (TMP)(O)₂ が再生すると言う説明であった。

この二段階の酸化反応機構には些かの無理があるようにも見える。いずれにしても、この酸化反応は分子状酸素を酸化剤とする酸化反応の問題点、一原子酸素酸化-副生物生成の隘路を突破するかに見えて、注目を集めた。しかし、残念ながらその後のフォローアップがなされなかった。この論文が発表されて 5 年後であったが、1990 年にハンガリーのバラトン湖畔で第 4 回の『酸素活性化と均一触媒酸化』の国際会議が開かれ、Groves の参加とその後の研究の進展の発表が期待されていたが、残念ながら彼は参

加せず、会場ではその不在が話題になるほどであった。

4. Rh-Cu 系触媒による酸素酸化反応

酸素酸化反応の研究を行っていて、その困難さの故に海外での勉強の可能性を探っていた。もともと文系志望で文学書に凝ったこともある筆者にとってロシア文学と並んでフランス文学には強い魅力を感じ、特に多くのノーベル文学賞受賞者を出したフランス、パリは有力な留学先候補であった。当時、パリ西郊のフランス国立石油研究所 (Insititut Français du Pétrole: I.F.P.) に H. Mimoun がいて、比較的単純な金属錯体を用いて酸素分子を活性化して種々の酸化反応を精力的に研究していた。留学するならこしかなないと、先ず科学技術庁の長期在外研究員を狙ったが残念ながら失敗、そこでフランス政府の給費留学生試験を受けて留学が決定した。筆者は当時、研究論文はトップネームで 7 報ほど発表してはいたが、未だ学位は持っていなかった。I.F.P.では当然、H. Mimoun と共同研究が出来るものと期待して行ったところ研究室のボスの I. Sérée de Roch が出してきたテーマがブタジエンのジアセトキシル化反応であり、Pd-Te系触媒の研究でほぼ 1 年間で費やした³⁾。これは、仏政府給費留学生の立場では止むを得ない選択であったと思う。しかし、その間も H. Mimoun とヴェネズエラからの留学生 Mercedes Perez Machirant が行っていた Rh-Cu 系錯体触媒によるオレフィン酸化反応に関しては良く議論をして知識を得ることが出来た。そのうちに、研究室長が Sérée de Roch から Mimoun に代わり、彼から 1 年間の政府給費留学生生活の後、フランス国立科学研究センター (Centre

national de la recherche scientifique、CNRS) からの給費を取ってくれるので、もう 1~2 年間滞在しないかとの提案があった。筆者は喜んでこれを受けようと家内とも相談したが、家内が二番目の子供のお産を日本でしたいと言い、且つ日本の職場との関係などもあって、これを断らざるを得なかった。

前置きが長くなったが、以下 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{HMPA})_4$ 触媒によるオレフィン酸化の研究⁴⁾ について紹介する。ここで HMPA は hexamethylphosphorotriamide である。この触媒を用いて、反応温度 40 °C、酸素圧 860 mmHg、エタノール溶媒中での 4 時間の 1-ヘキセンの酸化反応を行うと、原料オレフィン基準で 98%以上の選択率、ターン・オーバー値 100 で 2-ヘキサノンが得られる。ここで注目すべきは O_2 消費量から計算しても、消費された酸素が全て 2-ヘキサノン中にとり込まれていることである。Mimoun が提唱する酸化反応機構を図 2 に示す。反応は二段階、即ち酸素分子の活性化 (peroxy metallation もしくは quasiperoxy metallation) とワッカー型 (hydroxy metallation) の機構で進行する。前段階では、 Rh^{III} 上で O_2 が活性化され、これにオレフィンが配位して環状過酸化物 (peroxymetallacycle) 中間体を経由してメチルケトンを生成する。後段の反応では、生成する $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-OH}$ にオレフィンが配位してワッカー型の (hydroxy metallation) 機構でメチルケトンが得られる。結果として酸素分子中の 2 個の酸素原子はいずれもメチルケトン中にとり込まれて、酸化反応が完結する。この酸化反応では、酸素分子活性化による一原子酸素化と後続するワッカー

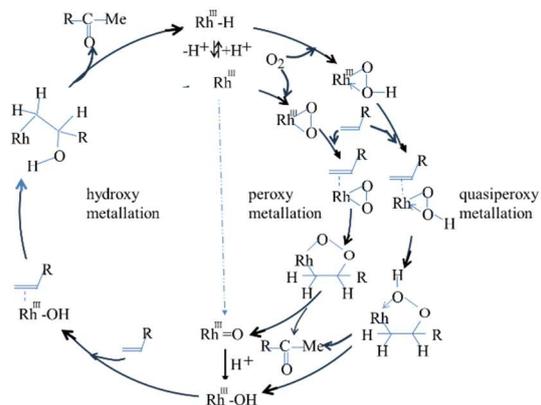
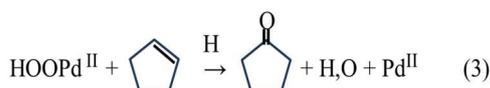
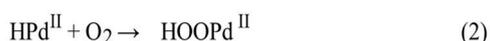


図 2 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{HMPA})_4$ 触媒によるオレフィンの酸素酸化反応機構

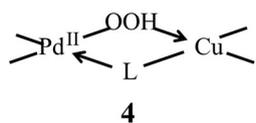
型水酸化により反応が完結する点で、後段の反応が起きなければ一原子酸素化で反応が終了してしまう。やはり、酸素分子中の酸素原子を同時並行で基質中に導入する反応は困難であるということになる。加えて、後から聞いた話では、このような二段の素反応課程が組み合わさって反応が進行するのは反応初期のみであって、長時間の反応では一原子酸素化のみが優先するようになる。これは当然予想されることでもあり、酸素分子からの二原子酸素化が困難であることを示している。

筆者は帰国後は前述のブタジエンのジアセトキシル化反応の触媒を Rh 等の他の貴金属に拡張して検討すると同時に、Mimoun の研究に倣って Pd 系触媒を用いてエタノール溶媒中での環状オレフィンの酸素酸化反応を検討した。当時シクロヘキセンはベンゼンの部分水添で合成できるようになっていたので、その酸化反応で効率的にシクロヘキサノンが合成できれば現行シクロヘキサノン製造法を代替し得ると考えて、環状オレフィンの酸化反応を選んだ。PdCl₂-CuCl₂ 系触媒を用いてのエタノール溶媒中でシクロペンテンの酸素酸化反応では、比較的高収率でシクロペンタノンが合成でき

たが、シクロヘキセンの酸化は容易では無かった。この酸化反応は酸素分子活性化機構により進行すると考えているが、当時は飽くまでも PdCl₂-CuCl₂ 触媒によるワッカー型反応機構に拘る審査員が居て論文を通すのに苦労した。当時の論文の審査は国際郵便での原稿の遣り取りにより行われていたので、審査意見書中に黒く消した審査員名が判読でき、それがカナダのワッカー酸化の権威 P.M. Henry であった。その後時間はかかったが、何とか初期の目的通り酸素活性化機構を主張する論文として公表することが出来た。このアルコール溶媒中、PdCl₂-CuCl₂ 触媒によるシクロペンテンの酸素酸化では酸素加圧化で反応が促進され、例えば反応温度 50°C、490Pa の酸素加圧下では 2 時間の反応で転化率 99%、選択率 97% でシクロペンタノンが得られ、ターン・オーバー値は 110 mol/g-atom Pd に達した。この反応は Pd のみで表せば式 (1~3) で進行すると考えられ、Pd-Cu 触媒での活性種



は 4 の過酸化物 (ヒドロパーオキシ) 構造をとっていると考えられる。



但し、この反応では溶媒アルコールの酸化によるアセタール生成が認められ、酸素に関する物質収支は完全にはおさえていない。Mimoun の酸化反応と同様に Pd^{II}-OH によ

るワッカー型酸化反応が部分的に後続している可能性も否定できない。

5. おわりに

分子状酸素を酸化剤として液相均一系触媒により酸化反応を行うに際して、一原子酸素化で終わらずに、2 個の酸素原子を同時に炭化水素基質中に導入することは出来るであろうか。筆者の知る限りにおいて、今まで実用的レベルでこの酸化反応に成功した例は無い。原理的には Groves のアプローチが在り得るが、そのフォローアップが出来なかったことに見られるように容易ではない。Mimoun のアプローチは正攻法とは言えないが、2 個の酸素原子をとり込んだ点では評価できる。実用的には安価な過酸化水素が合成できるようになれば、これを用いて種々の酸化反応が可能となるので、一原子酸素化のための触媒技術開発が主流となるであろう。しかし、それでも分子状酸素を用いて、2 原子同時酸素化を行うことは酸化触媒の研究者にとっては夢の課題であろう。果たして可能であろうか。

1) 竹平勝臣、化学工業資料 **22** (5) 144-170 (1988)

2) John T. Groves and Robert Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5790-5792 (1985).

3) K. Takehira, H. Mimoun and I. Séré de Roch, *J. Catal.*, **58**, 155-169 (1979).

4) H. Mimoun, M. Mercedes Perez Machirant, and I. Séré de Roch, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5437-5444 (1978).

5) K. Takehira, T. Hayakawa and H. Orita, *Chem. Lett.*, **1985**, 1835-1838.

6) K. Takehira, H. Orita, I. H. Oh, C. O. Leobardo, G. C. Martinez, M. Shimizu, T.

Hayakawa and T. Ishikawa, *J. Mol. Catal.*,
42, 247-265 (1987).

2024.08.28