

30年の壁をついに越えた新型触媒の開発

—分子状酸素によるベンゼンからフェノール直接合成の実現—

岩澤 康裕 (化学専攻 教授), 唯 美津木 (化学専攻 助手)

フェノール (C₆H₅OH) は世界中で毎年7メガトン以上も生産され、ポリマー、医薬品原料、化成品など様々な用途に使われる重要な物質である。過去30年間、分子状酸素を使ってベンゼンからフェノールを直接合成する試みは数多く研究されてきたが、その反応を実現する触媒を開発することは誰もできなかった。すなわち、触媒の性能に求められる転化率^{注1)}5%・選択性^{注2)}50%の壁を超える触媒はこれまで見いだされていない。我々はそれをはるかに超える新型レニウム触媒を発見した。

フェノールは現在、図1に示すようにクメン法といわれる3段階ステップによって合成されている。まず、ベンゼン (C₆H₆) をリン酸触媒でプロペン (C₃H₆) と反応させクメン (C₆H₅C₃H₇) を得る。次にクメンを塩基触媒でクメン過酸化物 (C₆H₅C₃H₇OOH) に転換する。最後にクメン過酸化物を硫酸で分解してフェノール (および必要でないアセトンが否応なしに同時に生成される) を得る。このように現在の化学合成プロセスは、

3段階であるため、また爆発の危険のある過酸化物を中間体とするため、さらに多量のアセトンが同時に生成するため、そして環境問題の原因となるリン酸や硫酸を触媒に用いるなどのため、低エネルギー効率、低フェノール収率、不要な副生成物生成、環境への負荷という4大課題を抱えている。これらの理由からクメン法に替わる合成プロセスの開発が強く望まれていた。とくに最も好ましいのは、分子状酸素を酸化剤に用いて1段でベンゼンを直接フェノールに転換する方法である。しかし、そのための有効な触媒は過去30年間、見いだされなかった。

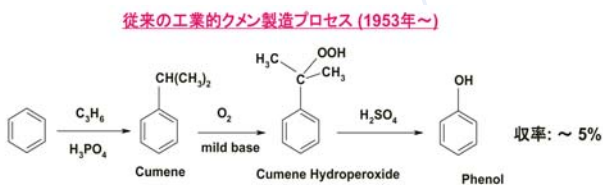
我々は、驚くほど優れたフェノール合成触媒性能を示す新型レニウム (Re) クラスター触媒を発見した。本触媒は、新型構造のレニウムクラスターがゼオライトの細孔 (0.56 nm サイズ) 内に分散したものである。実験的解析と密度汎関数 (DFT) 計算とから新型触媒の構造は図2に示すようにレニウム原子10個のクラスター骨格を持ち、クラスター内部に窒素原子を内包することが分かった。

本触媒は、CH₃ReO₃を化学的気相成長 (CVD) 法によりゼオライト細孔内に固定化しアンモニア (NH₃) 処理をして得られる。クラスターは酸素により分解して触媒作用の無い [ReO₄] モノマーになる。このモノマーはNH₃により完全に元の活性クラスターに戻る。従って、実際の触媒反応プロセスは、ベンゼンと酸素に加えてNH₃を添加するのがミソである。定常反応条件で転化率5.8%、選択性87.7%でフェノールが得られる。また、パルス反応条件では転化率9.9%、選択性93.9%でフェノールが得られる。

これらの研究は、われわれと日本学術振興会特別研究員ラジャラム・バル (Rajaram BAL) によって行われた。最近の成果は Angew.Chem.Int.Ed. の HOT PAPER として近々掲載される。

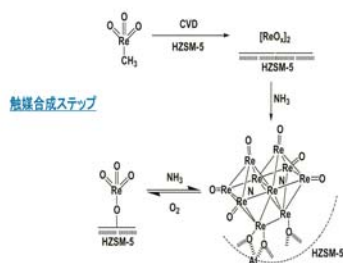
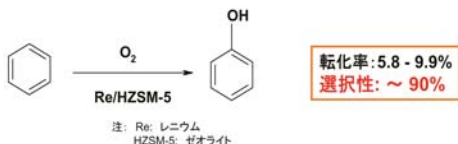
(2005年11月29日プレスリリース)

注1) 転化率: ベンゼンがどの位生成物に転化されたかの割合 (%)
 注2) 選択性: ベンゼンから得られる生成物のうちどの位がフェノールであるかの割合 (%)
 注3) 余計な副生成物がなく、高選択的にフェノールを生成する。有害物質の生成がない。

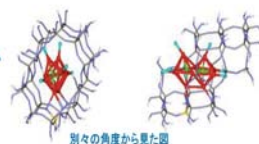


欠点: 低フェノール収率、低エネルギー効率、不要な副生成物生成、環境負荷型

今回の研究成果: グリーンケミストリー^{注3)}、驚異的选择性



DFT理論により提案されたレニウムクラスター構造



■ 図1: ベンゼンからフェノールへの合成反応

■ 図2: 提唱される活性 Re クラスター構造と理論計算によるモデル

電気を流す二酸化チタン —新しい透明導電体の開発—

長谷川哲也 (化学専攻 教授), 一杉 太郎 (化学専攻 助手)

可視光に対して透明でかつ電気を良く流す物質を透明導電体と呼ぶ。透明導電体は、液晶やプラズマディスプレイなど、電気信号により光の透過 / 遮断や発光を制御するデバイスには電極として欠かせないものである。近年、液晶ディスプレイの急速な普及に伴い、透明導電体の需要も爆発的に増大している。現在、透明導電体としては、スズを添加した酸化インジウム (Indium Tin Oxide ; ITO) が広く用いられているが、主成分であるインジウムは資源として乏しいため、ITO に替わる材料の開発が求められている。我々は最近、二酸化チタン (TiO_2) を用いた新しい透明導電体の開発に成功した。

二酸化チタンは透明ではあるが、そのままでは半導体としての性質を示し、電気を流しにくい。しかし我々は、パルスレーザー蒸着法^注を用いて、二酸化チタン中の一部のチタン原子をニオブ (Nb) という金属元素で置き換えた化合物 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$) を合成して測定を行い、

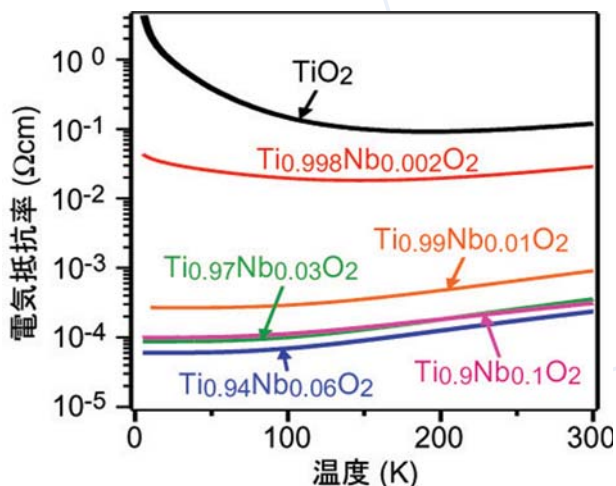
この化合物が高い導電性を示すことを発見した。図 1 は、ニオブの置換により電気抵抗がどのように変化するかを示したものである。純粋な二酸化チタンは、室温での電気抵抗率が $0.1 \Omega \text{ cm}$ 程度であり、低温になるほど抵抗が上昇するという、半導体に特有の性質を示す。これに対し、数%のチタンをニオブに置換すると、室温抵抗率が $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台まで低下し、かつ温度の低下に従い抵抗も減少するという、金属としての振る舞いをみせるようになる。また、図 2 に示すように、薄膜は透明である (膜厚 50 nm で透過率 95% 以上)。これらの特性は、ITO にほぼ匹敵する。

なぜニオブ置換により導電性が生じたかであるが、これは元素の価数を考えると理解しやすい。二酸化チタンに含まれるチタンの価数は $+4$ である。これに対し、置換したニオブは $+5$ 価となっていると考えられる。従って、ニオブを置換することにより、1 個の自由電子が生じ、

これが導電性を与える。自由電子は電磁波 (光) を吸収するので、物質を不透明にしてしまうが、今回、電子の密度を適当な値 (10^{21} 個 / cm^3 程度) に調整できたため、良く電気を流し、かつ透明度も高い材料が得られた。

二酸化チタンは光触媒として有名であり、実用化も進んでいるが、今後は同物質が、広い意味でのエレクトロニクス用材料としても脚光を浴びることを期待したい。

注) パルスレーザー蒸着 (pulsed laser deposition ; PLD) 法とは、固体の原料にレーザーを照射し、そこから生じた原子や分子などを基板上に堆積させる方法である。非熱平衡プロセスであるため、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ のような準安定な化合物を得やすい。



■ 図 1: ニオブ置換二酸化チタン薄膜の電気抵抗率



■ 図 2: チタン酸ストロンチウム基板 (左) と同基板上に堆積したニオブ置換二酸化チタン薄膜 (右) の写真