

ハロゲンを用いないグリーン触媒開発の試み

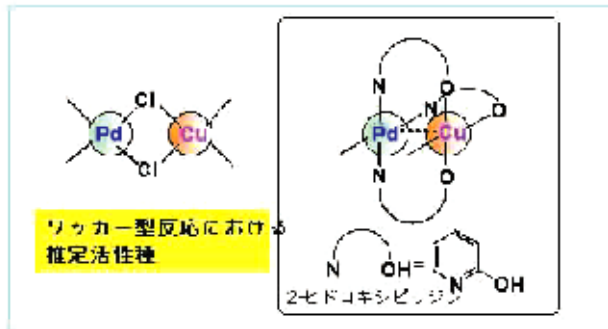
三菱化学株式会社 科学技術センター
錯体触媒研究所 東島 道夫

工業触媒としてのハロゲンの使用は、反応設備の腐食や廃水処理等の環境負荷の増大をもたらし、その代替技術が望まれている。企業による非(低)ハロゲン触媒の研究開発事例を紹介する。

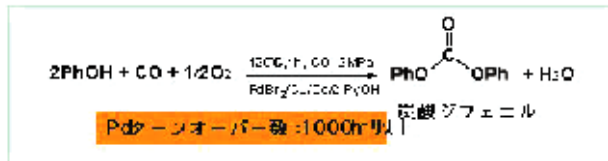
複数の金属を均一触媒として用いる液相反応において、ハロゲン元素が重要な役割を担うことが多々ある。有名な反応としては、塩化パラジウム 塩化銅系触媒を用いるプロピレンからアセトンの製造(ワッカー型反応)やコバルト マンガン 臭素酸触媒を用いるパラキシレンの液相酸化によるテレフタル酸の製造などが、その代表例として挙げられる。最近、グリーンケミストリーの観点からハロゲン代替触媒技術が注目されている。

例1. ヘテロバイメタル錯体の酸化的カルボニル化反応への応用

ワッカー型反応で重要な活性種と考えられるハロゲンで架橋されたパラジウム 銅錯体に代わり、2-ヒドロキシピリジンで架橋された同様の錯体を調製し、直鎖アルコールの酸化的カルボニル化反応の触媒として用いた



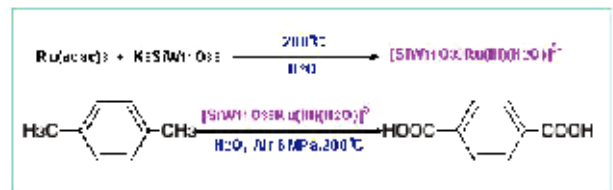
興味深いことに非ハロゲン条件にも拘わらず、炭酸エステルを効率良く生成することを見出した。更に、臭化パラジウムに由来する少量のハロゲンの存在下では、溶媒と第3金属(セリウム)を組み合わせることで、芳香族炭酸エステル生成についても高い活性を示すことが分かった。



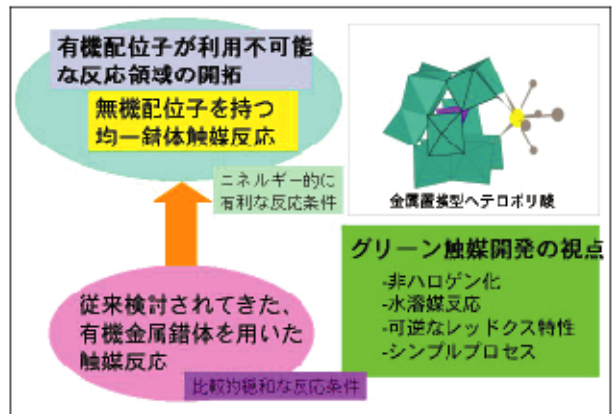
2-ヒドロキシピリジン非存在下では、高濃度の4級アンモニウムハライド(数千~数万ppm)を添加しないと、この反応は殆ど進行しない。いずれの場合においても2-ヒドロキシピリジンなしでは反応後、パラジウム金属の析出が顕著に見られた。これらの系では、架橋配位子がハロゲン代替としてパラジウム-銅間の酸化還元を促進していると考えられる。

例2. 無機配位子を持つ金属錯体の空気酸化反応への応用

金属縮合酸であるヘテロポリ酸の欠損部位に遷移金属を包含させることが可能である。取り込まれた金属にとって、ポリ酸は酸化劣化とは無縁な無機配位子として機能する。ルテニウムを包含したヘテロポリ酸を、200℃、非ハロゲン水溶媒中でパラキシレン空気酸化に用いたところ、キシレン転化率100%、約80%の選択率でテレフタル酸を生成することが明らかとなった。



高温、加圧下でも、ポリ酸が安定にルテニウムの配位子として機能し、分子状酸素が活性化された結果であると考えられる。現在、大規模工業的に行われている酸化法では、臭素による腐食、及び酢酸溶媒の一部が完全燃焼して二酸化炭素を発生するという問題点があり、非ハロゲン水溶媒への転換が可能となれば、コストのみならず環境負荷へのメリットは大きいと考えられる。また、酸化反応の場合、エネルギー回収の点から高温反応は必ずしもデメリットにはならない。



ダイオキシンのような猛毒性化合物を根本的に生成させないためには、ハロゲンを用いない反応の開発が重要である。しかし、一方皮肉なことに、ハロゲンを用いる有機合成、触媒系は殊に優れた活性、選択性をもたらす反応系がいかに多いことか。ハロゲンの代替技術を開発することは、それ自体、有機合成反応の骨格を変革する根本的な課題でもある。