

鉄錯体内包メソポーラスゼオライト触媒を用いたベンゼンの直接水酸化反応

愛媛大学 工学部工学科 化学・生命科学コース 無機材料化学研究室
山下 塔矢

ベンゼンを含む炭化水素類の直接水酸化反応は高難度酸化反応として、現在もなお、学術的・工業的に魅力的な反応のひとつである。当研究室ではこれまでに種々の鉄錯体を内包したゼオライト触媒を調製し、過酸化水素を酸化剤としたベンゼン酸化反応を行い、選択的にフェノールが生成することを報告した¹⁾。近年、Y型ゼオライトを酸・塩基で処理してメソ細孔を有するメソポーラスゼオライトの調製が盛んに行われている²⁾。そこで本研究では、塩基処理時間を変えて調製したメソポーラスゼオライトに鉄錯体($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$)を内包した触媒を調製し、それらの触媒を用いたベンゼン酸化反応を行った。

メソポーラスゼオライトは市販のY型ゼオライトに逐次的な酸塩基処理(H_4EDTA , NaOH , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$)を行うことで調製した。未処理のゼオライト(Na-Y_N)に対し、X時間 NaOH で塩基処理を行った各メソポーラスゼオライトを $\text{Na-Y}_b\text{X}$ ($X = 0\sim 24$ h)とした。鉄錯体内包触媒 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_b\text{X}$ は、 $\text{Na-Y}_b\text{X}$ に硫酸鉄七水和物により部分鉄イオン交換した $\text{Fe-Y}_b\text{X}$ を用い、2,2';6',2''-ターピリジン(terpy)を添加することで得られた。ベンゼン酸化反応は触媒(Fe 量 = $7.9 \mu\text{mol}$)、ベンゼン(7.9 mmol)、30% H_2O_2 (7.9 mmol)、アセトニトリル(10 mL)、 50°C 、 Ar 雰囲気の下で行った。生成物はGC-FIDにて定量した。

調製したメソポーラスゼオライト($\text{Na-Y}_b\text{X}$)のXRDパターンは未処理の Na-Y_N のものと酷似していたため、酸塩基処理後もY型ゼオライトの構造が維持されていることがわかった。 $\text{Na-Y}_b\text{X}$ のメソ細孔容積は未処理の Na-Y_N と比べてかなり大きくなった(Fig. 1)。 $\text{Na-Y}_b\text{X}$ のメソ細孔容積は、調製時の塩基処理時間が長くなるほど大きくなり、 $X = 1.0$ のときに最大値を示し、さらに塩基処理時間が長くなると減少した。

調製した鉄錯体内包メソポーラスゼオライト触媒($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_b\text{X}$)について、各種キャラクタリゼーションを行った。XRDとFT-IRの結果から、ゼオライト骨格が錯体導入後も保持されていることがわかった。

UV-vis., ICP, CHN 元素分析の結果から、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 錯体 ($\text{Fe} : \text{terpy} = 1 : 2$)が形成していることがわかった。XRD, UV-vis., TG-DTAなどの結果を総合的に判断して、鉄錯体がY型ゼオライトの空孔内に固定化されていると結論した。

アセトニトリル溶媒中、鉄錯体を内包したメソポーラスゼオライトを触媒としたベンゼンの酸化反応を行ったところ、どの触媒を用いた場合においてもフェノールが選択的に生成した。鉄錯体内包メソポーラスゼオライト触媒($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_b\text{X}$)の触媒活性は、未処理のゼオライトを用いた触媒($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_N$)より向上した。

$[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_b\text{X}$ の触媒活性は、調製時の塩基処理時間が長くなるほど増加し、 $X = 5.0$ のときに最大値を示し、さらに塩基処理時間が長くなると低下した。

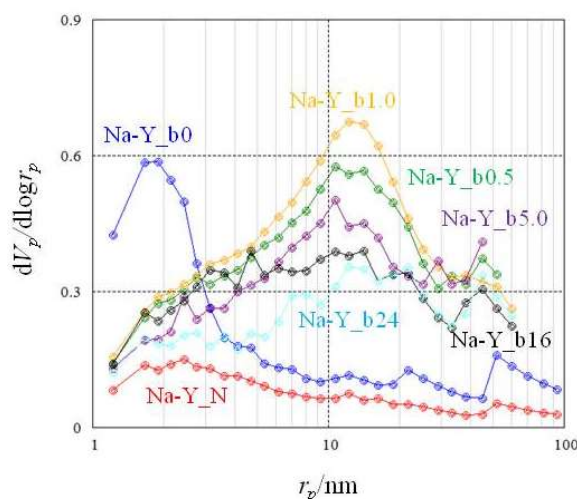


Fig. 1 Pore distribution of $\text{Na-Y}_b\text{X}$ and Na-Y_N .

1) S. Yamaguchi, Y. Miyake, K. Takiguchi, D. Ihara, H. Yahiro, *Catal. Today*, **303**, 204 (2018)

2) D. Verboekend, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 916 (2012)