

P1107

ダイヤモンドの穏和な条件下での酸化反応

CREST 関西大工 鈴木俊光、加藤誠二、中川清晴、石井康隆、蒲生西谷美香、安藤寿浩

緒言

ダイヤモンド表面の官能基交換反応において酸化反応は最も早くに安藤により研究され、400°C 以上の高温で酸素酸化が進行し、カルボニル基や、酸無水物、ラクトンなどが生成することが知られている。近年石井等は N-ヒドロキシフタルイミ (以下 NHPI) をラジカル触媒に用いる穏和な条件下の酸素酸化反応を展開している¹⁾。本研究では、水素化ダイヤモンドの酸化反応に NHPI を用いて 100°C 前後における酸素酸化を検討した結果、低温で水素化ダイヤモンド表面を酸化できることを見いだした。

実験方法

市販ダイヤモンド粉末を 900°C で 1 時間水素化処理し、表面の官能基を除き水素化ダイヤモンドを調製した。この試料をオートクレーブに仕込み、酢酸中で酸素を 0.5-2.5MPa まで仕込み、75-120°C で 1 ないし 15 時間反応させ、溶媒を洗浄し除き乾燥後、FT-IR により官能基の変換状況を追跡した。

結果と考察

右に NHPI の構造式を示す。酸素雰囲気下でこの化合物は OH より H が引き抜かれ、PINO ラジカルを生じる、この PINO ラジカルが基質の C-H 結合より水素を引き抜き炭化水素ラジカルが生じ、通常の自動酸化が起こる。このとき、PINO は再び NHPI に戻るため NHPI は触媒として循環再使用される。図 1 に水素化ダイヤモンドを 2.5MPa の酸素分圧において、50-120°C で酸化したときの生成物の IR を示す。酸素酸化を行ったときに比較し、全ての吸収が鋭く、単一の官能基が導入されていることが推察される。1751cm⁻¹ の最も強い吸収は LiAlH₄ による還元で消失することから、C=O 二重結合によるものと帰属された。

1) 石井康隆 有機合成協会誌, 57, 38 (1999)

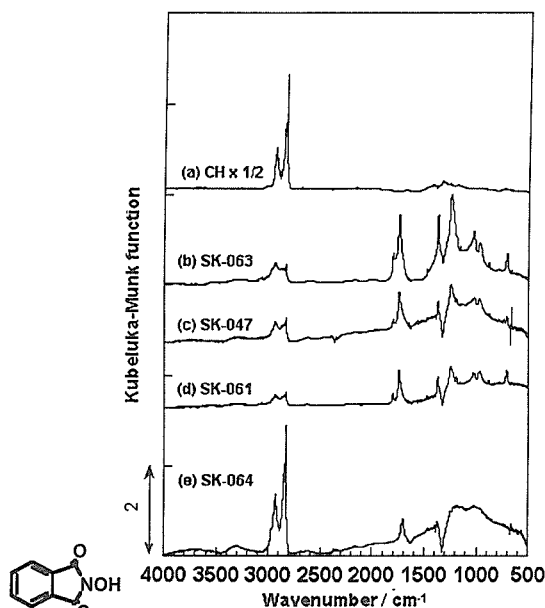


Fig. 1 Diffuse reflectance FT-IR spectra of oxidized diamond powder

- (a) Hydrogenated diamond at 900°C for 1h
- (b) Oxidation at 120°C
- (c) Oxidation at 90°C
- (d) Oxidation at 90°C
- (e) Oxidation at 50°C

P1108

ダイヤモンド酸化物：エタンの脱水素反応における新規触媒担体

CREST 関西大学工学部 鈴木俊光 中川清晴 蒲生西谷美香 安藤寿浩

緒言

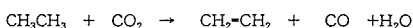
14 族の化合物の酸化物シリカは触媒の担体として、広く用いられている。周期律表でシリコンの上に位置する炭素は sp² 炭素からなる活性炭が比表面積の大きな触媒の担体としては用いられている。sp³ 炭素からなるダイヤモンドが触媒の担体として用いられたことは無い。安藤等がダイヤモンド表面を酸化して含酸素官能基を導入することに成功して以来、種々のダイヤモンド表面の修飾が行われるようになった。この研究ではダイヤモンド表面を酸化して得たダイヤモンド酸化物を触媒担体とする新しい触媒反応の開発を行った。

実験方法

粉末微粒子ダイヤモンドを水素気流下に 900°C まで熱し、表面を水素化し、さらに 450°C で 1 時間空気気流下に酸化して、表面に酸素を導入したダイヤモンドを調製した。このものに、種々の金属の硝酸塩水溶液を浸漬し、乾燥後 450°C で焼成し、金属酸化物担持酸化ダイヤモンドを得た。

脱水素反応は固定床流通系反応装置を用い、所定量の触媒 (0.2g) を充填し、基質のエタンと不活性ガスまたは二酸化炭素気流下で 500-700°C の温度範囲で反応を行い、生成物を GC で分析した。

結果と考察



既に酸化ガリウムを触媒としてエタンの脱水素を二酸化炭素気流中で反応を行うと脱水素反応が著しく促進されることを報告した¹⁾。この反応を酸化ダイヤモンドを担体としていくつかの金属酸化物を担持して行った結果を図 1 に示す。酸化クロム、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ガリウムに触媒活性が見られ、酸化ダイヤモンド担体のみでは空塔のエチレン収率と同じであった。

酸化ダイヤモンドが触媒の担体として有効なことを世界で初めて見いだした。

1) K. Nakagawa, K. Okamura, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Chem. Commun.*, 1998, 1025

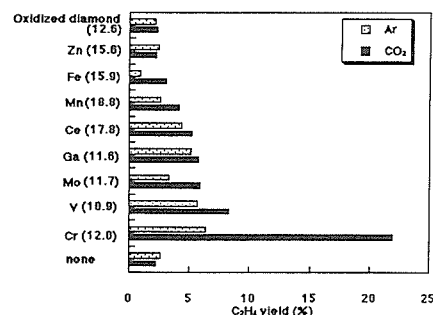


Fig.1 Dehydrogenation of C₂H₆ in the presence of CO₂ or Ar over oxidized diamond-supported metal oxide catalysts

Temperature : 650°C, Reaction time : 0.5h,
C₂H₆ : CO₂(Ar) = 5 : 25 (mL/mL), Catalyst = 200mg,
SV = 9000h-mL/g-cat, () : surface area (m²/g)
M : oxidized diamond = 5 : 95 (wt%)