

アルドール縮合をモデルとした高温高压水中の 固体塩基触媒反応に対する水物性の影響の解明

2016年3月修了 環境システム学専攻 47-146680 中井 佑輔
指導教員: 大島 義人 教授

Keywords: Hot compressed water, Aldol condensation, Solid base catalysts

1. 緒言

化成品や医薬品などは有機合成反応によって製造され、その反応が進行するためには反応基質が溶媒に溶解する必要がある。有機合成の溶媒としては、ベンゼンやジクロロメタンといった発がん性を有する物質が使用されることがあるが、作業者に対しより負荷の小さな溶媒を使用することが望ましい。

水は人体にも環境にも優しい溶媒であるが常温常圧下では極性が高く、多くの有機物が不溶であるため有機合成溶媒として適していない。一方で温度を上げると誘電率やイオン積などの溶媒物性が大きく連続的に変化する^[1]。高温高压下で誘電率が減少すると有機物が溶解するようになり水中で有機合成が可能になる。またイオン積も変化し、高イオン積条件では反応が促進されること^[2]、さらに水素結合が臨界点近傍で開裂することで水分子がモノマーやダイマーとなり触媒効果を示すこと^[3]、そして誘電率の変化により反応物の溶媒中の安定性が変化し反応速度が変化すること^[4]など水物性が反応に影響を与えることが報告されている。また高温高压水中で金属酸化物を固体触媒として利用すると水物性により触媒効果が変わることが報告されている。例えば固体触媒 WO_x/ZrO_2 を用いたシクロヘキセン水和反応の速度が圧力に大きく依存すること^[5]、固体酸触媒 TiO_2 の表面プロトン濃度がイオン積の 0.45 次に比例する報告^[6]や水密度によって固体触媒表面上の支配的な酸性質が変化することで 1-オクテンの脱水反応の反応機構が変化する報告^[7]がある。

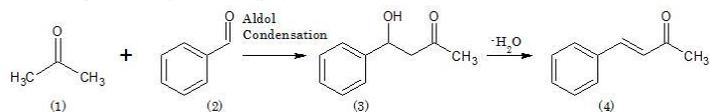
このように高温高压水は単に溶質を溶解する機能だけでなく、積極的に水物性を変化させることや固体触媒を利用することで反応機構を変化させ、反応速度や選択率を制御できる可能性がある。高温高压水中で固体触媒を利用した場合の水が関与する比較的単純な反応機構や反応への水物性の効果は明らかになってきているが、高温高压水中で固体触媒を用いた有機合成で重要な C-C 結合生成反応に対する水の物性効果は不明確な点が多く、それらが明確になれば高温高压水中で行うことが出来る有機合成の可能性が広まり、化成品合成に必要な反応制御性についてより多くの反応を検討できるようになると考えられる。

2. 研究目的

本研究では 2 分子間 C-C 結合生成反応のモデルとしてアルドール縮合を取り上げ、高温高压水中における固体塩基触媒反応に水物性が与える影響を反応工学的検討によって明らかにすることを目的とした。触媒として $Mg(OH)_2$ 及び $Mg-Al$ 複合水酸化物(LDH)を用いた。本発表では水物性が反応速度に与える影響を $Mg(OH)_2$ を用いて検討した結果について主に報告する。

3. 実験方法

実験は図 1 に示す固定床型流通式反応装置で



Scheme 1 アルドール縮合反応経路

(1): アセトン, (2): ベンズアルデヒド, (4): ベンザルアセトン
(3)アルドール生成物(4-Phenyl-4-hydroxybutane-2-one)

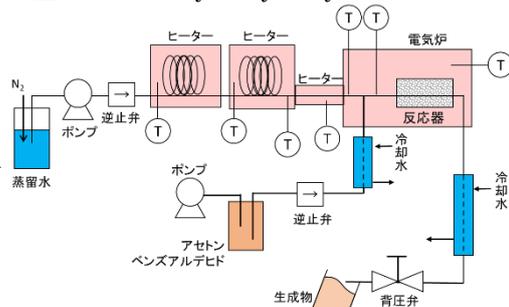


図 1 反応装置図

行い、触媒は粒径 0.3-0.5 cm に整形して用いた。反応条件は温度 250-450°C、圧力 23.0-32.5 MPa とし、アセトンはベンズアルデヒドよりも少なくとも 25.1 倍と過剰に供給した。触媒を用いた実験において反応時間の指標として触媒重量を体積流量で割った W/F を用いた。生成物の同定に GC-MS、定量に HPLC を用いた。触媒の分析には XRD、BET 比表面積測定装置を用いた。

4. 結果及び考察

4.1 反応速度の濃度依存性(350°C, 400°C, 25 MPa)

図 2 に 350°C、25 MPa における無触媒系と $Mg(OH)_2$ 系の反応時間とベンザルアセトンの収率 (Y_p) の関係を示す。無触媒条件ではベンザルアセトンはほとんど生成しないのに対し、 $Mg(OH)_2$ 存在下では短時間で生成することが確認された。副生成物としてアセトン同士の縮合物メシチルオキシド、ベンズアルデヒドの不均化生成物として安息香酸が確認されたが、いずれの収率も多くても 2% 以下であったため目的の反応であるアルドール縮合が主に起こっているとして解析を進めた。

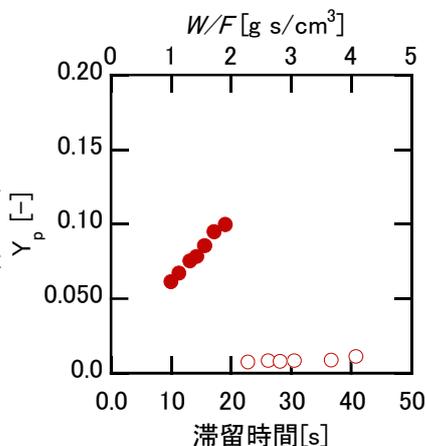


図 2 収率と反応時間の関係 (350°C, 25 MPa, ○: 無触媒, ●: $Mg(OH)_2$)

反応工学的解析を行うために、ベンザルアセトン生成速度(r)の基質の濃度に対する依存性を検討した。 $-\ln(1-Y_p)$ が W/F に対し直線に乗ることから、反応速度はベンズアルデヒド濃度に 1 次に比例するとした。次にアセトン濃度を変えた実験を 400°C で行い、次数を求めた結果 1.23 となった。

4.2 表面反応機構(250-450°C, 25 MPa)

続いて、反応活性の温度依存性について検討した。実験より求めた擬 1 次速度定数 $k[A]^{1.23}$ のアレニウスプロットを図 3 に示すが、臨界温度を超えると $k[A]^{1.23}$ が急激に上昇し、直線に乗っていないことがわかる。固体触媒 TiO_2 を用いた 1-オクテンの水和反応においても速度定数がアレニウスプロットに乗らず、その原因は Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構を基に酸性質の変化とイオン積によって説明されている^[7]。本研究も同様に塩基性質の変化とイオン積による整理を試みたが実験結果を十分に説明できなかった。

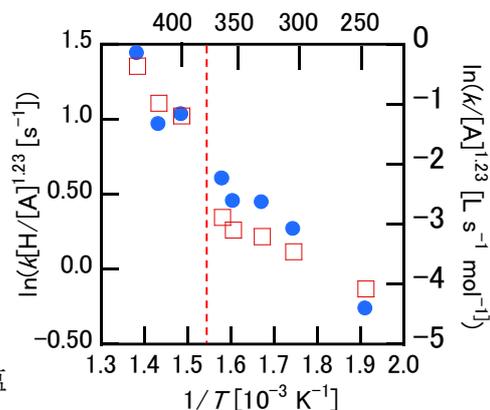


図 3 アレニウスプロット (□: $k[A]^{1.23}$, ●: ER 機構 $k[H]/[A]^{1.23}$, 点線: 臨界温度)

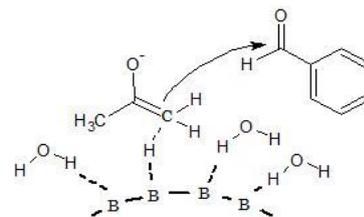
そこで LH 機構とは異なり、片方の基質が触媒に吸着し、もう片方の基質は吸着せずバルク中から吸着分子に衝突して反応するという Eley-Rideal (ER) 機構による整理を試みた。その場合反応速度式は下記で表すことができる。ただし、水は基質より過剰に存在するため、 $K_H[H] \gg 1 + K_A[A]$ とした。

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_E K_A [A]_0^{1.23}}{K_H [H]} [B] = k[B] \quad (1)$$

(K_i : i 成分の吸着平衡定数、 $[i]$: 濃度、 k_E : 速度定数、A: アセトン、B: ベンズアルデヒド、H: 水)

上式から $k[H]/[A]^{1.23}$ はアレニウス式に従うと考えられる。速度定数を上式で整理した結果を図 3 に示す。プロットが直線を示すこと、また求めた活性化エネルギーが 32.3 kJ/mol と既往の報告(32.6 kJ/mol)^[8]と近い値を示したことから $Mg(OH)_2$ を用いたアルド

ール縮合は検討した条件下で ER 機構によって進むことが示唆された。ベンズアルデヒドに比べアセトンと水が過剰に存在するため触媒表面にベンズアルデヒドが吸着できず、またアセトン同士の縮合が起きにくい為 ER 機構になったと推察される。この結果を考慮に入れた反応機構を Scheme 2 に示す。



Scheme 2 ER 機構(B: 塩基点)

4.3 反応に寄与する塩基点の性質(350°C, 400°C, 25 MPa)

TiO₂ を用いた 1-オクテンの水和反応において圧力 25 MPa では LH 機構を用いて臨界温度 374°C を超えると支配的な酸点が Brønsted 酸から Lewis 酸に変化すると報告されている^[7]。Brønsted 塩基と Lewis 塩基では塩基強度が異なる報告^[9]があり、臨界温度前後で反応に寄与する塩基強度がわかれば、塩基性質の変化に基づく反応機構の変化がわかるため、Mg(OH)₂ の塩基強度について検討を行った。ここで現在の一般的な固体触媒の性質の検討は気相または常圧下で行われており、高温高压水中の触媒性質とは異なる可能性が考えられる。そのため、本実験では酸性物質である安息香酸を基質に含め、触媒を被毒させることで反応に寄与する塩基点を変化させ、擬 1 次速度定数の変化から塩基点の性質を検討した。両温度において安息香酸濃度の増加と共に擬 1 次速度定数 $k[A]^{1.23}$ が減少し、高温高压水中において Mg(OH)₂ の活性点が塩基性であることが確認された。擬 1 次速度定数の減少量は 400°C の方が小さく、400°C において塩基点はより被毒されにくいことがわかった。安息香酸は酸性であるため塩基点に非常に吸着しやすいと考えられ、ER 機構によって反応が進む場合 $K_{BA}[BA] \gg 1 + K_A[A]$ と仮定すると下記の式によって安息香酸と水の吸着ギブズエネルギーの比が求められる。

$$\frac{k_0}{k} = 1 + \frac{T \ln(G_{BA}) [BA]}{T \ln(G_H) [H]} \quad (2)$$

(G: 吸着ギブズエネルギー, k_0 : [BA]=0 における速度定数, BA: 安息香酸)

実験結果を図 4 に示す。傾きから各温度で吸着ギブズエネルギーの差を求めた結果 350°C では 44.2 kJ/mol、400°C では 42.3 kJ/mol と温度による差がほとんど見られなかった。これはアルドール縮合に活性を持つ塩基点の強度が臨界温度前後によって変わらないことを意味しており、検討した全ての温度域で塩基強度が変化せず ER 機構で進むという考察を支持する結果となった。

4.4 圧力依存性(400°C, 23.0-32.5 MPa)

水濃度の反応への影響を検討した。式(1)より $k[A]^{1.23}$ は水濃度に -1 次に比例すると考えられるが、実験結果は -1.80 次と水濃度により反応が過剰に抑制されることがわかった。イオン積が影響するプロピレンの水和反応の場合、圧力の上昇と共に擬 1 次速度定数も増加すると報告されており^[7]、本結果はイオン積の影響とは異なると考えられる。そのためイオン積の他に圧力によって大きく変化する水物性として誘電率の影響について考察した。誘電率と速度定数の関係は、溶媒の比誘電率と溶質の双極子モーメントの静電相互作用により溶媒和のギブズエネルギーが変化するという仮定から求められる Kirkwood の解析で検討される。この解析では基質及び遷移状態が溶媒

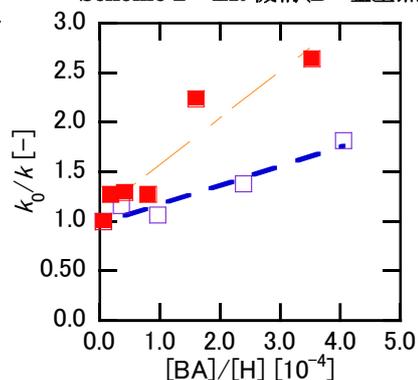


図 4 安息香酸濃度と速度定数の関係 (□: 400°C, ■: 350°C)

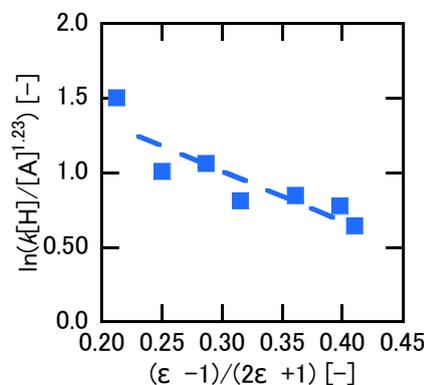


図 5 Kirkwood プロット

和を受ける反応系において擬1次速度定数と誘電率の関数 $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ が直線関係にあることが計算から示されている。

図5に擬1次速度定数からER機構における水の吸着阻害効果を除いた速度定数と誘電率の関係を表すKirkwoodプロットを示す。図5から誘電率は速度定数に負の影響を与えることがわかった。

これは高压(高誘電率)では遷移状態よりも基質の方が強く安定化されること($\Delta E_R > \Delta E_T$)で活性化障壁が大きくなり($E_{a2} > E_{a1}$)、高压条件では反応速度が遅くなったことを示唆していると考えられる(図6)。アセトンから生じたエノラートは陰イオンを含んでいるため高誘電率の溶媒中で安定化されやすく、一方で遷移状態はアセトンとベンズアルデヒドのアルドール生成物の構造に近いと考えられ、芳香環やカルボニル基酸素が構造に含まれており、陰イオンが非局在化されやすいため溶媒和による安定化はエノラートほど大きくないと考えられる。このようにアルドール縮合のような反応基質中にイオンが含まれる反応において、水の誘電率が反応速度に影響を及ぼす可能性が示唆された。

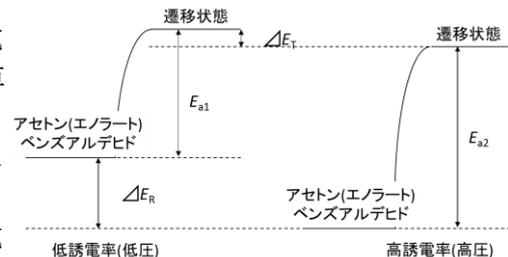


図6 溶媒和による活性化エネルギー変化

4.5 LDHの活性と構造変化(250-400°C, 25 MPa)

要旨ではLDHを用いた実験結果の一部について報告する。LDHを高温高压水中で用いると温度によって触媒構造が変化した。250°Cから350°Cにおいては層構造を残しながら $Mg(OH)_2$ と $AlO(OH)$ に、臨界温度を超えて水密度が急激に低下する400°Cでは層構造が消滅し $Mg(OH)_2$ と $MgAl_2O_4$ に変化し、その傾向が200°Cから層間の脱水が始まる気相中^[10]とは異なることがわかった。

図7に構造変化後の触媒のアルドール縮合に対する活性を示す。350°CでLDHと $Mg(OH)_2$ の活性がほぼ等しくなったものの、層構造を有する250°Cと300°CではLDHの方が高活性であった。気相中で層間の脱水により層構造を失う温度域においても、高温高压水中では水が存在することで層構造の崩壊が抑止されるためLDHが水密度の大きい高温高压水中で使用できる可能性が示された。

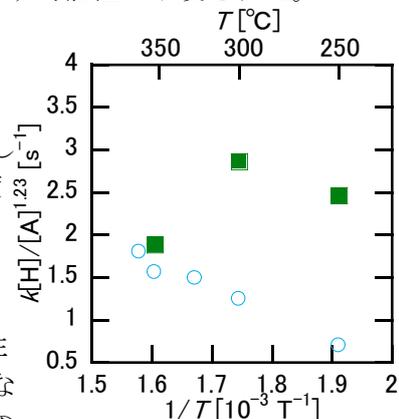


図7 速度定数と温度の関係 (■: LDH, ○: $Mg(OH)_2$)

5. 結言

本研究では高温高压水中でアルドール縮合をモデルとして $Mg(OH)_2$ 及びLDHを用いた固体塩基触媒反応への水の効果を明確にすることを試みた。本研究では水が関与する高温高压水中の反応機構として用いられるLH機構ではなく、ER機構で進行する可能性を初めて報告した。また塩基点の性質を検討し、温度による塩基強度の変化が確認されないことから反応がER機構で進むことが示唆された。水密度が反応速度に負の影響を及ぼすことがわかり、これは水の誘電率の変化による反応物質の安定化効果によると示唆された。本研究で得られた表面反応がER機構で進むこと及び誘電率の効果に関する知見は、モデルとして用いたアルドール縮合に留まらず、高温高压水中の固体塩基触媒を用いた2分子間C-C結合生成反応に対する重要な示唆を与えると考えられる。

参考文献: [1] A. V. Bandura and S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**(2006)15. [2] J. D. Taylor *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(2001)67-74. [3] Y. Ikushima *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**(1999)2910-2914. [4] G. González and D. Montané, *AIChE J.*, **51**(2005)971-981. [5] P. Yuan *et al.*, *Catal. Commun.*, **12**(2011)753-756. [6] K. Tomita and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(2004)2345-2348. [7] M. Akizuki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids.*, **56**(2011)14-20. [8] J. D. Gettler and L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**(1943)1824-1829. [9] M. León *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(2010)3663-3671. [10] J. P. Ramírez *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **13**(2007)870-878.