

高温高压水を反応場とした層状固体酸触媒反応

環境リスク評価学分野 47-136681 名越 詩織

指導教員 大島義人 教授

Keywords: high-temperature and pressure water, layered metal oxide, catalyst, organic synthesis

1. 緒言

近年、環境負荷の低い化学品やプロセスの開発を目指す「グリーンケミストリー」のアプローチが有機合成や触媒化学、環境工学において強く求められている^[1]。このグリーンケミストリーを目指した反応場のひとつとして、高温高压水の利用が注目されている^[2]。高温高压水とは、超臨界状態（374℃、22.1 MPa 以上）及びその近傍における水のことを指す。高温高压水は、高い密度と低い誘電率により有機物の溶解能力が高く、有機合成場としての利用が可能であるだけでなく、温度と圧力によって物性が変化することから、反応制御が可能な反応場として注目されている(Fig. 1)^{[3][4][5]}。

加えて水が H^+ と OH^- に解離することで水自身が酸塩基触媒として働くことから、酸触媒反応を利用する多くの有機合成反応場としての利用に期待が持たれる一方、より高度な選択性制御の手法が求められている^[6]。

本研究では層状固体酸触媒による反応制御に着目した。層状固体酸触媒 ($HTaWO_6$) の構造の概略図を Fig.2 に示す。層状固体酸触媒とは層構造を持つ金属酸化物である。 $HTaWO_6$ は層構造の外部、内部に強い Brønsted 酸点を持つことから酸触媒としての利用が特に期待される。しかし単位体積あたりの理論反応比表面積は非常に大きい一方で、層の入り口が閉じてしまうことが多く報告されており^[7]、層間への反応物の挿入(以下、インターカレートと表記)が難しいため触媒利用においては層を剥離し、凝集ナノシートとして利用している。

そこで本研究では上記に示したような特徴を有する層状固体酸触媒の反応に対して、高温高压水の利用の検討を行った。今回は高温高压水が持つ高拡散性、低誘電率などの特徴を生かし層状固体酸触媒の層状構造を生かした触媒反応について検討を行った。まず層状固体酸触媒は高温高压水中で利用された例は報告されていないため、高温高压水中での安定性評価を行った。また層状固体酸触媒特有の層間を利用した反応に関して、モデル反応を用いた比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 層状固体酸触媒の合成^[8]

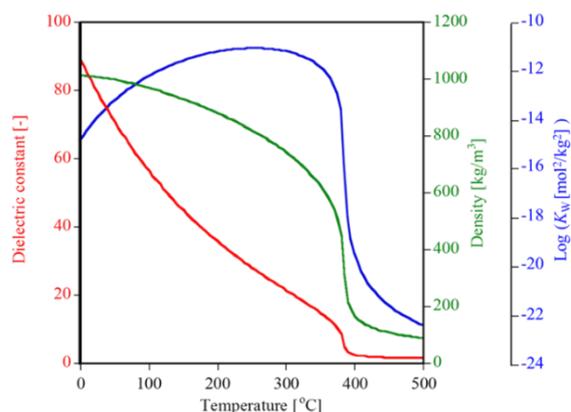


Fig. 1. 水のイオン積・誘電率・密度の温度依存性 (25MPa)

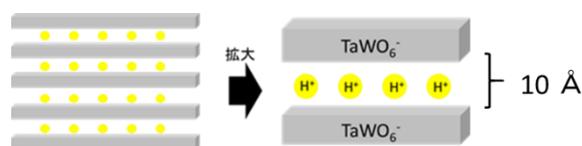


Fig. 2. 層状固体酸触媒の概略図

ニオブとモリブデンからなる層状結晶性複合酸化物 LiNbMoO_6 と、タンタルとタングステンからなる LiTaWO_6 を固相法により合成した。得られた粉末を 2 M 硝酸溶液中にて 2 週間攪拌することでプロトン交換し、 HNbMoO_6 、 LiTaWO_6 を調製した。

2.2 高温高压水中での安定性評価

6 cm^3 の SUS316 製の回分式反応管に水と層状固体酸触媒 0.2 g を封入し、所定時間加熱した。冷却後、回収した固体を分析することで、反応時間による触媒の変化を確認した。

2.3 HTaWO_6 を触媒としたアミドの加水分解反応

選択的に反応物の分子径や物質の性質は影響するか比較検討するためモデル反応を選定した。モデル反応としてアミドの加水分解を選定した。検討したアミド種はアセトアミド、ベンズアミド、*N,N*-ジメチルベンズアミドの三種類である。まず、それぞれのアミドを 0.01 M になるよう水に溶解させた。次いでその溶液を SUS316 製の容量 10 cm^3 の反応管に 7 ml 封入した。反応は振盪式リアクター加熱攪拌装置を用いて 100 rpm で振盪しながら行った。

2.5 分析方法

触媒に関する分析は、XRD にて触媒の結晶構造を、ICP-MS にて溶液中に溶出した金属イオンを測定した。反応生成物の定量・定性については、GC-FID、HPLC、IC を用いた。

3. 結果と考察

3.1 高温高压水中の層状固体酸触媒安定性評価

合成した HNbMoO_6 及び HTaWO_6 の高温高压水中での安定性を実験的に検討した。はじめに HNbMoO_6 の 350°C、22 MPa の高温高压水中での時間変化を確認した。未使用の状態の触媒には、5° ~10° 付近に金属酸化物中に層が存在することを示すピークがあるのに対し、高温高压水に入れた後すぐに層構造の消失が確認された。また、反応後の溶液を ICP-MS で分析したところ、触媒中のモリブデンの 4.7% がイオンとして溶出していることが分かった。これらの結果から、 HNbMoO_6 は高温高压水中で使う触媒としては不適であると判断した。

次に HTaWO_6 の高温高压水中での安定性評価の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。未使用の触媒（以下、Fresh と表記する）と高温高压水で処理した触媒のピーク位置について比較するとほぼ変化がみられず、時間変化による触媒の構造変化も確認されなかった。また、ICP-MS の分析でも金属イオンの溶出はほとんど見られなかったことから、 HTaWO_6 は高温高压水中においても安定な触媒であることが確認された。以上の結果から、今後の研究においてモデル層状固体酸触媒として HTaWO_6 を使用することとした。

3.2 層状固体酸触媒(HTaWO_6)を用いたアミドの加水分解

1) ベンズアミドの加水分解

ベンズアミドは、高温高压中で窒素分子がプラス帯電することが知られている¹⁸。層状触媒を構成する TaWO_6 は層内をマイナス帯電させている。そのため、プラス帯電を持つ窒素分子がインターカレー

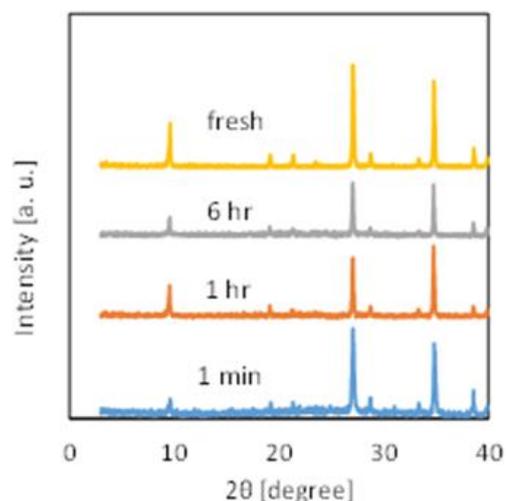
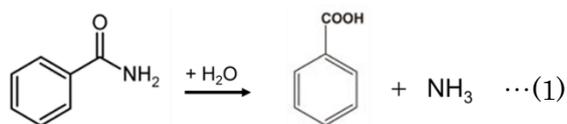


Fig 3. 高温高压水中での安定性評価 (HTaWO_6 , 300°C, 8.59 MPa)

トしやすく、酸点である Ta、W に吸着することで反応すると考えられる。このとき、加水分解によりベンズアミドは安息香酸とアンモニアに分解される(1)。



触媒(HTaWO₆)存在時と、無触媒時のベンズアミドの加水分解反応におけるベンズアミド転化率の温度依存性を Fig.4 に示す。この結果から 200°C から 350°C のすべての温度域において無触媒よりも反応が早く進むことがわかり、ベンズアミドの系においては HTaWO₆ が触媒効果を示すことが明らかになった。このとき、3) でも述べるとおり、XRD 測定で層間距離が Flesh よりも拡張されており(Fig 6)、層間を利用し反応が起こったことが示唆された。

2) アミド種による反応速度への影響

ベンズアミド、*N,N*-ジメチルベンズアミド、の加水分解反応について擬一次反応速度定数を以下の式(2)で算出し、アレニウスプロットを行った結果を Fig. 5 に示す。また、各アミド種の構造を Fig. 6 に示す。

$$k = -\frac{\ln(C/C_0)}{t} \quad \dots(2)$$

また、プロットからベンズアミドの活性化エネルギー *E_a* は 20.9 kJ/mol、*N,N*-ジメチルベンズアミドの *E_a* は 54.8 kJ/mol と算出された。酸触媒による *N*-メチルアセトアミドの加水分解に関する既往の報告⁹⁾では *E_a* は 78±12 kJ/mol であると報告されている。*N,N*-ジメチルベンズアミドは、既往の加水分解反応の *E_a* とおおむね一致しており⁹⁾、妥当な値であると考えられる。一方でベンズアミドの *E_a* に関しては再現性も含めて再検討する必要がある。アセトアミドの反応についても検討を行ったが 1h の反応ではすべての温度についてアセトアミドが完全に分解することを確認した。これはアセトアミドが最も単純な構造を持つアミドであり、分子径も小さいため層間にも入りやすかった可能性が考えられる。

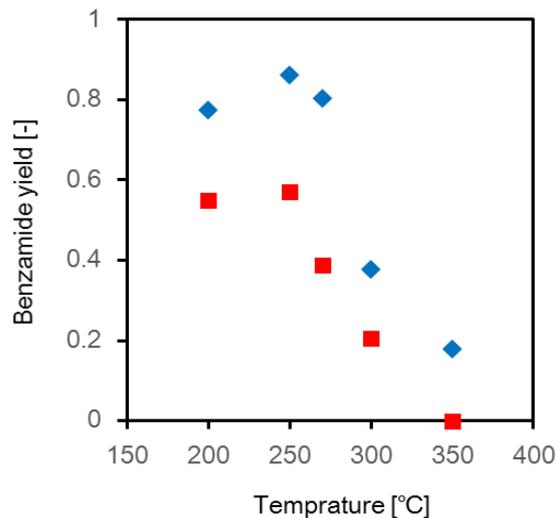


Fig. 4 高温高压水中でベンズアミドの転化率 (反応時間: 1 h, ベンズアミド初期濃度: 0.01M) ◆: 無触媒、■: HTaWO₆

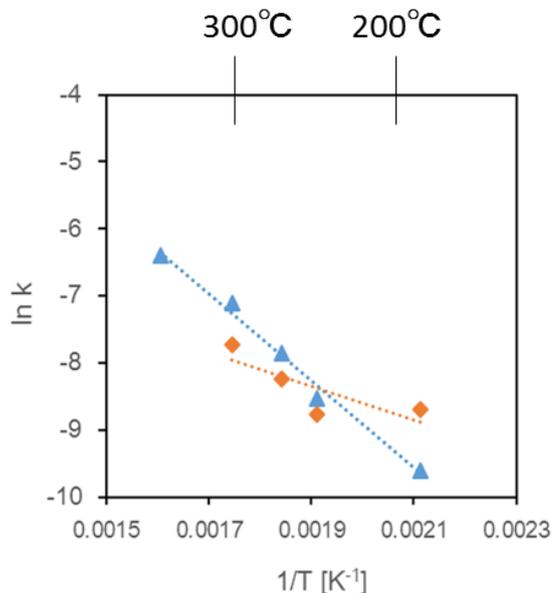


Fig. 5 各種アミドの加水分解のアレニウスプロット ▲: ベンズアミド、◆: *N,N*-ジメチルベンズアミド

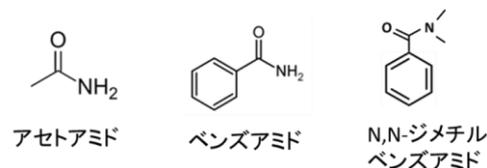


Fig.6 反応に使用したアミド種と構造の違い

3) アミド種による触媒への影響

アミド種の違いによる層状固体酸触媒の構造変化のXRDデータをFig.7に示す。まずFleshのHTaWO₆と比較するとすべての反応において、層の存在を示す10°付近の(002)ピークがより低角側に移動している。これは層間に反応物であるアミドがインターカレートしたことによるものと考えられる。アセトアミドは層状触媒のTaWO₆とアセトアミドの電子的反発により層間に入った部分とそうでない部分できない部分、あるいは反応に伴い生成したアンモニアなどの物質の存在が結晶構造に影響を及ぼし、(002)ピークが2つに分かれた可能性が考えられる。また、ベンズアミドとN,N-ジメチルベンズアミドは200°Cにおいて、層構造を維持しながら反応が進んでいるが、300°Cになると(002)ピークの強度が減衰していることがわかる。加水分解は温度上昇に伴い、進行も早くなることから反応により生成する物質が層構造を壊す可能性が示唆された。層構造が保たれない原因は明らかではないが、可能性として、触媒の層を成しているTaWO₆が反応に伴い生成したアンモニアなどの陽イオン性のものと結合し、触媒の変性が起こることが影響していると考えられる。

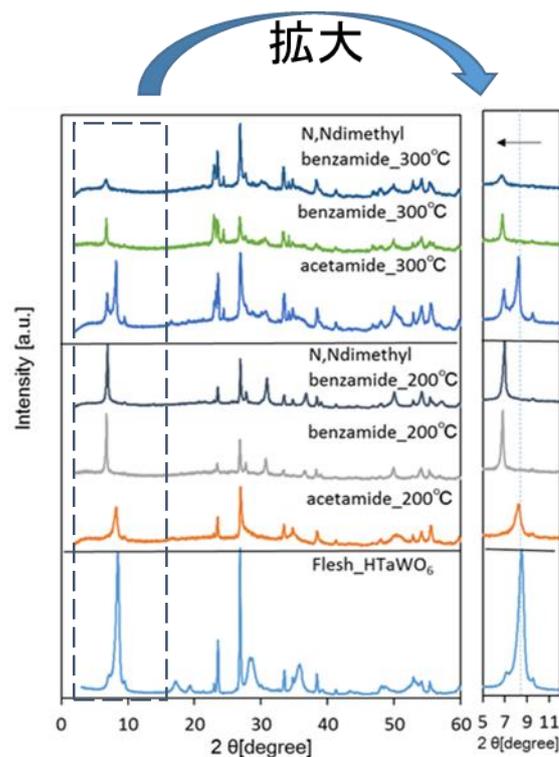


Fig 7. 各アミド種による反応後のHTaWO₆のXRDデータ

5. 結言と今後の展望

本研究では、高温高压水中での層状固体酸触媒 (HTaWO₆) 反応の実現可能性を探るため、高温高压水中での安定性評価及び実際のモデル反応を用いた反応特性評価を行った。その結果、層状固体酸触媒 HTaWO₆ は高温高压水中において安定な構造であることが分かった。また、ベンズアミドの加水分解反応から高温高压水中においても HTaWO₆ が触媒効果を示すことがわかった。反応後の XRD データの (002) ピークが反応後に低角側にシフトしていることから層内部で反応が起こっていたと考えられる。また層内での反応性は層を構成する TaWO₆ と反応物の電荷の相性(pKa)が非常に大きく影響し、反応物や反応生成物によっては HTaWO₆ の層構造を壊してしまう可能性があることもわかった。

本研究での知見を利用することで複数の反応物の中からターゲットの対象物質のみを反応させるなど複雑な反応系制御への展開が期待される。

【参考文献】 [1]R. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry, Theory and Practice, Oxford University Press (1998). [2]化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門, 丸善, 東京, 2008. [3]R. A. Sheldon, Organic synthesis, past, present and future, *Chem. Ind.*, (1992)903-906. [4]W. Wagner, A. Pruss, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**(2002)387-535. [5]秋月 信, 高温高压水中の固体酸触媒反応の速度論と有機合成への展開, 東京大学大学院博士論文 (2013) [6] 日本化学会, 層状化合物, 共立出版, (2014) [7]C. Tagusagawa. et. al., *Catal. Today*, **142** (2009) 267-271. [8]Robin. A. Cox., *Can. J. Chem.* **86**(2008)290-297.[9] N. Kinomura, N. Kumada, Intercalation of weak Lewis bases into HTaWO₆ · nH₂O, *Solid State Ionics.*, **51**(1992)1-5.[9]Dirk Zahn, On the Role of Water in Amide Hydrolysis, *Eur.J. Org. Chem.*(2004)4020-4023.