

論文の内容の要旨

論文題目 メタノールを原料とする触媒反応の開発
C₁源としてのメタノールの利用

氏名 大西 武士

メタン、一酸化炭素、メタノールは主要な C₁ 原料であり、天然ガス、石炭、重質油など種々の有機資源から誘導される。脱石油をめざす化学工業プロセスの原料転換への大きな流れとして、今後これらの利用技術が大きな役割を果たすと考えられる。そこでこれらを原料とし、目的とする化合物を合成するためには触媒技術の開発が必要である。特にメタノールは常温・常圧で液体のため取り扱いが容易であり、また合成ガスから比較的安価に供給されることから、メタノールを C₁ 源として利用する新たな触媒技術の開発は重要であると考えられる。

メタノールは汎用化学製品の一つであり、その反応性から以下のような化学製品の合成原料として利用されている。OH 基交換をもとに炭素結合をつくり C_n 化合物を合成する反応、あるいはハロゲン化メチルやメチルアミンの合成、O-H 結合切断を含むエーテル、エステル生成反応がある。

本論文ではメタノールを利用した触媒反応に関して、3つのテーマで研究を行った。

(1) Ru(II)-Sn(II)クラスター触媒によるメタノールのみを原料とする酢酸合成

メタノールのみを原料とし炭素-炭素結合をつくる新しい酢酸合成プロセスについて、反応機構を解明し、それをもとに高活性で選択性の高い触媒を調製する方法についての研究。

(2) Ru/モルデナイト触媒によるメタノールを使ったメラミンの選択的 *N*-メチル化反応

ゼオライト細孔を利用して生成物の制御を行い、部分的に *N*-メチル化したメラミンを選択的に合成。

(3) 金属酸化物を触媒とするメタノールとアリルアルコールからの選択的 3-メトキシ-1-プロパノール合成

メタノールをプロトンとメトキシ基に活性化し、二重結合へアンチマルコフニコフ的に付加することにより 3-メトキシ-1-プロパノールを選択的に合成。

以上の転化反応について、メタノールの活性化とその利用について述べる。

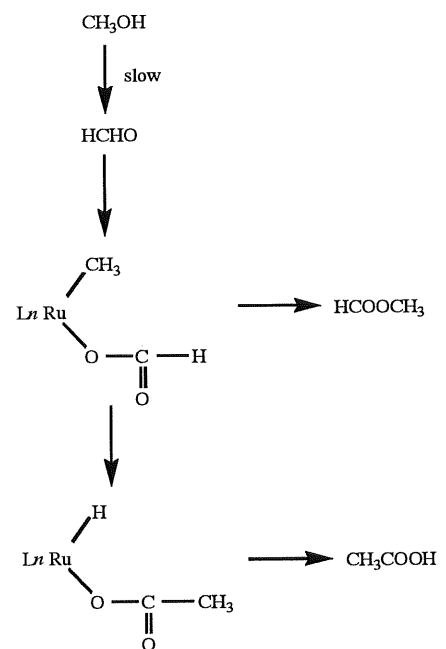
(1) Ru(II)-Sn(II)クラスター触媒によるメタノールのみを原料とする酢酸合成

酢酸は重要な汎用化学製品であり、主としてメタノールのカルボニル化（モンサント法）により合成されている。しかしこの方法には次のような問題点が指摘されている。(i) 副原料である CO を製造するために、付加的な設備・費用を必要とする。(ii) 触媒として高価な Rh を用いていること。(iii) 助触媒として装置腐食性の高いヨウ化物を必要とし、プラントの設計・維持にコストがかかる。

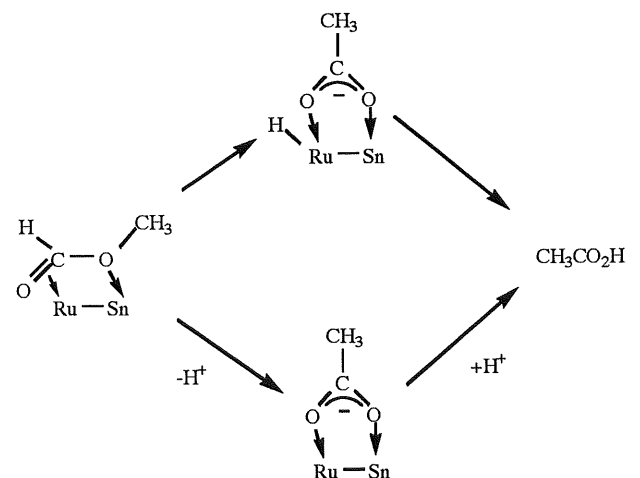
篠田らは新しいプロセスとして、Ru(II)-Sn(II)の直接結合をもつ異核クラスター錯体 ($[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5(\text{PPh}_3)]^{3-}$) が液相均一系でメタノールのみを基質とし、酢酸(酢酸メチル)を一段で生成する触媒となることを見出した (Chem. Commun., (1990) 1511)。この反応は CO もヨウ化物も必要としない点で注目される。そこでこの新規な触媒反応の機構について詳細に検討するため、速度論的な解析を行った。

Cl⁻イオンあるいは PPh₃ を添加すると、酢酸メチルの生成が抑制されギ酸メチルの生成が顕著になるが、メタノールの転化速度については前者では変わらないが後者では減少することがわかった。また両生成物の活性化エネルギーにはほとんど差がないことがわかった(約 76 kJ/mol)。¹³C 雰囲気中で反応を行ったところ生成した酢酸メチルに ¹³C が取り込まれていないことから、この反応にはカルボニル化は含まれていないことがわかった。ホルムアルデヒドを基質とし反応を行い、Cl⁻イオン添加効果を調べたところ同様の傾向が見られた。しかし活性化エネルギーは酢酸メチル(27.9 kJ/mol)とギ酸メチル(40.6 kJ/mol)で差が見られた。この結果より、メタノールの脱水素によるホルムアルデヒド生成が律速段階で、その後共通の中間体からギ酸メチルと酢酸を生成するものと考えられる。Cl⁻イオン添加効果より、SnCl₃ 配位子からの Cl⁻イオンの解離平衡が考えられる。それにより生じる Sn 上の空配位座が酢酸生成には必要であり、それが阻害されるとギ酸メチルが生成するものと思われる。またギ酸メチルを基質として与えると、酢酸メチルが生成することも確認された。この場合も同様に Cl⁻イオン・PPh₃ 添加により酢酸生成が阻害される。以上より想定される反応機構をスキーム 1 に示す。ギ酸メチルの異性化を考慮すると酢酸を生成するステップでは、Ru と Sn 上に活性点ができ、多中心的な相互作用により、μ-カルボキシレート型の架橋構造を経て酢酸が生成すると考えられる (スキーム 2)。

均一系での結果をもとに、活性を向上させるため担体上に Ru-Sn 種を担持して固気相系での反応を行った。Y 型ゼオライトに $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ をイオン交換後 SnCl₂ のメタノール溶液で処理した触媒によりメタノール転化反応を行ったところ、約 50 時間の誘導期を伴い、9.0 %の定常活性を得た (200°C, 触媒 3.0 g, W/F = 1300 g-cat h⁻¹ mol)。誘導期中の挙動を調べたところ、アンミン配位子の脱離とともに、SnCl₂ の拡散が起こり細孔内で Ru-Sn 結合が生成することがわかった。つまり調製段階では活性種が生成していないため Sn/Ru 比が 0.2 と小さく Ru 種が十分に利用されていないことがわかった。



スキーム1 メタノールからのギ酸メチルおよび酢酸生成の機構



スキーム2 ギ酸メチルの異性化の想定反応スキーム

そこで本論文では、スーパーケージ内に効率良く Ru - Sn 種を形成することを目的とし、新たな調製法について検討した。前駆体の Ru 錯体を真空排気下で 250°Cまで 0.4°C/min で昇温することでアンミン配位子を脱離し Ru(0)/Y を調製した。その後塩素ガスで処理し Ru-Cl 種をつくり、さらに SnCl₂処理を気相で行った。このように調製した触媒でメタノール転化反応をおこなったところ約 40 時間の誘導期を伴い、酢酸メチルが生成した (200°C, 触媒 1.0 g, W/F = 1520 g-cat h⁻¹ mol)。酢酸メチル生成活性は塩素処理, SnCl₂処理条件に依存し、最適条件では 10.9 %の活性を示し、200 時間以上 10 %の活性を持続した。調製の各段階で触媒のキャラクタリゼーションを行ったところ、有効な Ru の酸化数は 2 から 3 の間で、誘導期中に Ru_m-Sn_n種が生成していることがわかった。この調製法によりスーパーケージ内に Ru - Sn 活性種を形成することで、比較的高活性で寿命も長い触媒を調製できることがわかった。

(2) Ru/モルデナイト触媒によるメタノールを使ったメラミンの選択的 *N*-メチル化反応

メラミン樹脂は硬度が高く、耐薬品製、耐水性に優れているものの、加工面での問題がある。しかしアミノ基を部分的にアルキル化することで、柔軟性が増すといわれていることから、効率的なメラミンの *N*-アルキル化反応の開発が望まれている。アルコールによるアルキル化反応を行う場合、メラミンと部分的にアルキル化したメラミンのアミノ基の反応性にほとんど差がないため、連続してアルキル化が進行し、モノ・ジ・トリアルキル体の混合物を与え選択性が低下する。そこでメラミンに近いサイズの細孔径をもつモルデナイト(0.65 × 0.70 nm) を担体とし、[Ru(NH₃)₆]³⁺をイオン交換で導入後、真空排気下で 250°Cまで 0.4°C/min で昇温し触媒を調製した(Ru/M)。反応はオートクレーブ中、懸濁系で行った。

Ru/M および Pd/C によるメラミンのメチル化反応の結果を表 1 に示す。またメラミンと *N*-アルキル化メラミンのアミノ基の反応性が等しいと仮定した場合、転化率から計算される値をカッコ内に示した。Pd/C (細孔径 1.75 nm) では、Entry 6 に示すように生成物 **1**, **2**, **3** の選択性は式(1)-(4)から予想される値とほとんど一致した。これは細孔径が大きいため、選択性があらわれなかったためと思われる。Entry1 - 3 では、転化率が低いため **3** の生成はほとんど無視でき、**1** が少なく、**2** が統計分布からの計算値より大きいことがわかった。これは **2**→**3** の反応速度が **1**→**2** の反応速度よりおそいことを示している。また Entry4, 5 でメラミン転化率は 100%であるが、**2** の生成がかなり見られ、**3** の生成がほとんどみられないことが特徴的である。

Ru/モルデナイト触媒を用い細孔径を利用することで、メタノールを利用したメラミンの *N*-メチル化反応に選択性がみられ、トリメチル体の生成を抑制できることがわかった。

表1 Ru/MおよびPd/C触媒を用いたメタノールによるメラミンの*N*-メチル化反応

Entry	Temperature	Time (h)	Conversion (%)	Yield (%) ^a		
				1	2	3
1 ^b	170	48	14.5	10.2 (13.8)	4.3 (0.7)	trace (0.01)
2 ^b	180	12	30.1	20.9 (26.6)	9.1 (3.4)	0.1 (0.1)
3 ^b		24	47.9	33.1 (37.9)	14.1 (9.2)	0.7 (0.8)
4 ^b		48	100	54.8 (10.9)	37.2 (39.8)	8.0 (48.3)
5 ^b	200	24	100	40.6 (10.9)	43.4 (39.8)	16.0 (48.3)
6 ^c	180	20	19.1	17.8 (17.8)	1.3 (1.3)	trace (0.03)

^a1: *N*-methylated, 2: *N, N'*-di-methylated, 3: *N, N', N''*-tri-methylated. The values in parentheses are calculated on the basis of rate Eqs. (1)-(4). According to these equations, only **3** should be obtained at the exact 100% conversion. Therefore, the values for Entries 4 and 5 are evaluated at 99% conversion. ^bRu/M catalyst under a H₂ atmosphere. ^cPd/C catalyst under an Ar atmosphere.

$$\frac{[\text{melamine}]}{[\text{melamine}]_0} = \exp(-3kt) \quad (1)$$

$$\frac{[\mathbf{2}]}{[\text{melamine}]_0} = 3\exp(-3kt) - 6\exp(-2kt) + 3\exp(-kt) \quad (3)$$

$$\frac{[\mathbf{1}]}{[\text{melamine}]_0} = -3\exp(-3kt) + 3\exp(-2kt) \quad (2)$$

$$\frac{[\mathbf{3}]}{[\text{melamine}]_0} = 1 - \exp(-3kt) + 3\exp(-2kt) - 3\exp(-kt) \quad (4)$$

(3) 金属酸化物を触媒とするメタノールとアリルアルコールからの選択的 3-メトキシ-1-プロパノール合成

3-メトキシ-1-プロパノールはリソグラフィー用洗浄剤、各種溶剤、また医薬原料・可塑剤の製造中間体として重要な化合物であり、安価な合成法が求められている。そこで、比較的毒性の少ないメタノールとアリルアルコールを原料に、炭素二重結合への付加反応による合成法は有望なものと考えられる。しかしこの反応では、マルコフニコフ的に付加し 2-メトキシ-1-プロパノールが生成することも考えられるが、この物質は毒性（催奇形性）があるため、選択的な反応条件が必要とされる。金属酸化物は酸点と塩基点をもち、アルコールをプロトンとアルコキシドに活性化し、二重結合への付加反応の触媒となることが知られている。ここでは金属酸化物とゼオライトを触媒とし液相懸濁系で反応を行った。

アルゴンおよび水素雰囲気下で反応を行った結果を表 2 に示す。MgO, ZrO₂, Al₂O₃ については、3-メトキシ-1-プロパノールが主生成物として得られた (Entry 1-3)。また 2-メトキシ-1-プロパノールの生成はほとんどみられなかった。MgO が転化率、3-メトキシ-1-プロパノールへの選択性ともに最も高く、SiO₂ はまったく活性を示さず (Entry 4), ZrO₂ と Al₂O₃ は中間的な性質を示した。

次に MgO およびゼオライトを用いて、水素下で反応を行った。MgO については、選択性はアルゴン下より低下したものの、アリルアルコールの転化率は 2 倍以上になり 3-メトキシ-1-プロパノールの生成量が増加した。また MgO を 230°C に加熱し、水素気流下 (120 ml/min) で 2 時間処理したところ (Entry 6), アリルアルコールの転化率はさらに増加し、3-メトキシ-1-プロパノールの生成は 23.6% となった。しかし 350°C で水素処理を行うと (Entry 7), 転化率・選択率ともに低下した。

ゼオライトを用いると、同定できない副生成物が多数あるだけでなく、2-メトキシ-1-プロパノールが主生成物となった。ゼオライトなどの酸触媒では、2-メトキシ-1-プロパノールは CH₃-CH⁺-CH₂OH を経由し生成するものと考えられる。金属酸化物触媒で 3-メトキシ-1-プロパノールが高選択的に生成するには、塩基点上でメトキシドイオンが生成することが重要なステップと考えられる。この反応ではメタノールがアンチマルコフニコフ的に付加していることを示すもので、興味深いと考えられる。

MgO 表面は主として OH 基で、これらが活性点であると思われるが、前処理温度 600 K 以上では強い塩基点が部分的に生成する可能性がある。Entry 7 での 350 °C 処理では部分的に脱水がおり、強塩基点が生成している可能性がある。そのため基質や生成物の吸着が強すぎ、活性が低下したものと思われる。つまりこの反応では適度な塩基性が活性発現には重要であると考えられる。

金属酸化物を触媒とし、アリルアルコールとメタノールから、3-メトキシ-1-プロパノールを選択的に合成することができた。活性の発現には適度な塩基性が必要であることがわかった。

表2 金属酸化物触媒によるアリルアルコールとメタノールの反応

Entry	Catalyst	Allyl alcohol conversion (%)	Selectivity (%) ^c					
			3MP	2MP	AC	1,1,3-MP	MA	PA
1 ^a	MgO	10.9	93.5	—	—	—	0.9	4.0
2 ^a	ZrO ₂	3.9	45.4	—	0.4	—	5.2	43.0
3 ^a	Al ₂ O ₃	6.3	66.0	—	4.4	3.9	—	14.8
4 ^a	SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 ^b	MgO	23.3	78.0	—	—	—	1.9	4.7
6 ^b	MgO ^d	29.3	80.7	—	—	—	1.7	4.4
7 ^b	MgO ^e	24.3	73.5	—	—	—	1.8	7.9
8 ^b	HY ^d	69.4	—	5.2	—	—	—	10.8
9 ^b	Ga-silicate ^d	86.1	—	5.5	—	—	—	1.8

触媒 1.0 g, アリルアルコール 48.3 mmol, メタノール 412 mmol, 反応温度 230 °C, 反応時間 8時間: ^aアルゴン下, ^b水素下。

^c3MP: 3-methoxy-1-propanol; 2MP: 2-methoxy-1-propanol; AC: acrolein; 1,1,3-MP: 1,1,3-trimethoxypropane

MA: β-methylallyl alcohol; PA: 1-propanol. Dash mark (-) indicates the selectivity is below 0.1 %.

^d水素気流下(120 ml/min)で230 °C, 2時間前処理。^e水素気流下(120 ml/min)で350 °C, 2時間前処理。