

Heterogeneous Basic Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide (超臨界二酸化炭素中における不均一系塩基触媒作用)

關 祐威

1. 緒言

二酸化炭素 (CO_2) は、固有の臨界温度 (304 K) および臨界圧力 (7.4 MPa) を超えると、超臨界二酸化炭素 (scCO_2) と呼ばれる相状態になる。 scCO_2 は気体と液体の中間の物性値を持つため、固体触媒反応に対して反応媒体として使用すると、高密度であるため反応物・生成物に対して高い溶解力・抽出力を発揮する、熱伝達性が大きいので反応熱を効果的に除去する、低粘性・高拡散性であるため触媒細孔内部における物質移動を促進する、などの利点がある¹⁾。さらに scCO_2 の物性値は温度と圧力を変化させることにより、液体に近い状態から気体に近い状態まで連続的に変化させることができるため、反応に適した条件設定も可能である¹⁾。このように scCO_2 は、 CO_2 が無毒、不燃性、安価、そして地球上に豊富に存在するという点もあって、従来の有機溶媒の代替として活用できる理想的な反応媒体として期待されている。

CO_2 のイオン化ポテンシャル 13.7 eV、電子親和力 3.8 eV という値が示すように CO_2 は本質的に求電子的である。このため CO_2 は Lewis 酸および Brønsted 酸とはほとんど結合性相互作用しないが、塩基性物質とは速やかに反応し、安定な Lewis 酸 - 塩基錯体形成を通じてその塩基性を著しく低下させる。このため scCO_2 の使用はこれまで一部の酸触媒反応および中性の遷移金属触媒反応に限られ、 scCO_2 中で強塩基触媒反応を行おうとする試みは全くされてこなかった。著者はグリーンケミストリーの観点から、今後汎用されると期待される scCO_2 の反応媒体としての可能性をさらに広げることを目的として、 scCO_2 中で機能する不均一系強塩基触媒の開発に挑んだ。その結果、メソポーラスアルミナおよび硫酸イオン含有メソポーラスアルミナが、酸性媒体である scCO_2 中でも中和されることなく、強塩基触媒作用を示すことを見出した。

ここでは、著者がこれまでに得た scCO_2 中における不均一系塩基触媒作用に関する知見について概説する。

2. 超臨界二酸化炭素中における Tishchenko 反応に有効な固体強塩基触媒の開発

Tishchenko 反応は元来、アルミニウムアルコキシド触媒の影響下、アルデヒドの自己酸化

還元反応により対応するエステルを与える反応であるが、高温排気処理で活性化した一部の固体強塩基触媒も Tishchenko 反応を促進することが知られている。

固体強塩基触媒を用いる Tishchenko 反応の研究は分子間 Tishchenko 反応に限られていたが²⁾、著者はアルカリ土類酸化物 (MgO, CaO, および SrO) およびアルミナ (Al₂O₃) がフタルアルデヒド (1) のフタリド (2) への分子内 Tishchenko 反応に対し、高活性を示すことを見出した³⁾。特に、Ca(OH)₂ を高真空下、873 K で 2 h 前処理して得た CaO の活性は高く、このものを窒素雰囲気下、ベンゼン溶媒中、313 K で 1 と反応させると 15 min で 2 が定量的に生成する。表面塩基性の異なる固体強塩基触媒間の活性比較、触媒の前処理温度依存性、溶媒効果、および赤外分光法による 1 の吸着状態の観測から、反応は強塩基点 (表面酸化物イオン) および酸点 (表面金属カチオン) の作用により、Cannizzaro 型不均化反応とそれに続く吸着アルコキシド種、*o*-MOCH₂C₆H₄CHO (M は表面金属カチオン) 内部におけるアルコキシド基のアルデヒド基への求核付加を経て進行することが示された。

1 の分子内 Tishchenko 反応は強塩基点の作用により進行し、医薬品の分野で重要なフタリド骨格を与え、また誘電率の低いベンゼン溶媒中で円滑に進行するので、scCO₂ 中で機能する強塩基触媒開発のための試行反応として最適である。そこで scCO₂ 中におけるこの反応に対し、高活性を示す触媒の開発を試みた。その結果、規則性メソ細孔を持つアルミナの骨格内部に、電子求引性の SO₄²⁻を導入することで、scCO₂ 中でも強塩基触媒作用を示す硫酸イオン含有メソポーラスアルミナ (*meso*Al₂O₃/SO₄²⁻) の創製に成功した (図 1)⁴⁾。この触媒表面の塩基点の平均強度は、従来の高純度アルミナ (JRC-ALO-4; $\gamma + \eta$ -構造) と比べ、かなり弱いことが吸着ピロールを酸性プローブ分子として用いる赤外分光法⁵⁾により確認されたが、表面には scCO₂ 中でも機能する強塩基点が点在している。

scCO₂ 中で 1 から 2 への反応を行ったところ、ベンゼン溶媒中で最高活性を示した CaO が瞬時に失活したのに対し、*meso*Al₂O₃/SO₄²⁻ は高収率で 2 を与えた (図 1)。また、同じ反応条件下、Vaudry-Davis 法により調製したメソポーラスアルミナ (*meso*Al₂O₃; SO₄²⁻含有量, 0 wt%)⁶⁾ と SO₄²⁻ を不純物として多く含むアルミナ (JRC-ALO-2; SO₄²⁻含有量, 1.72 wt%; $\gamma + \eta$ -構造) も *meso*Al₂O₃/SO₄²⁻ と比べると活性は低いものの、JRC-ALO-4 (SO₄²⁻含有量, 0 wt%) よりははるかに高い活性と長い寿命を示すことも見出した。

*meso*Al₂O₃/SO₄²⁻-scCO₂ 系へ共溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を添加すると反応は著しく加速されたが、CH₃OH や CH₃CO₂H といったプロトン性溶媒の添加は著しい触媒活性の低下を引き起こした。特に弱い Brønsted 酸である CH₃OH (pK_a = 15.5) が毒物質として作用した結果は、*meso*Al₂O₃/SO₄²⁻ の強塩基点が scCO₂ 中でも機能し、Tishchenko 反応を促進したことを明確に示している。

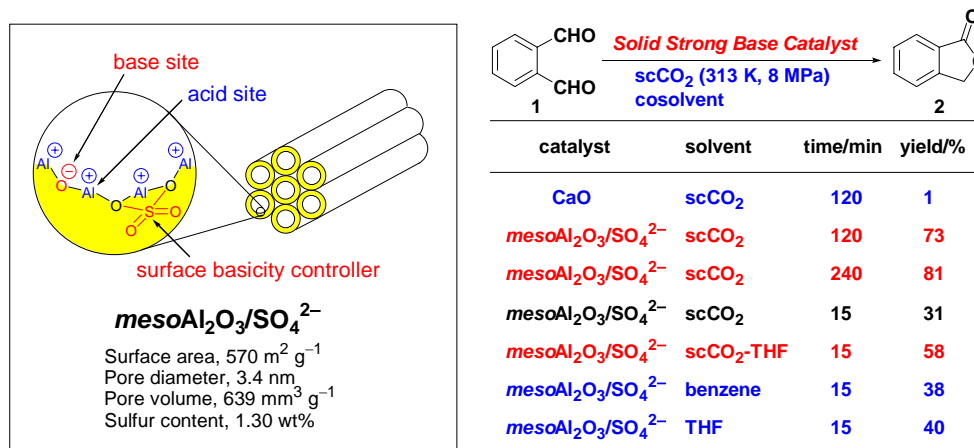
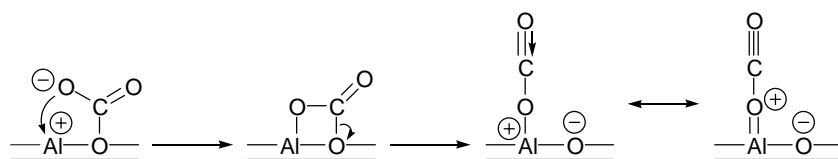


図 1 scCO₂ 中で機能する固体強塩基触媒, mesoAl₂O₃/SO₄²⁻ と Tishchenko 反応結果 .

mesoAl₂O₃/SO₄²⁻ の強塩基点が高密度の Lewis 酸性 CO₂ 中で中和されことなく生き延びた要因は, 近傍 Lewis 酸点の作用による吸着 CO₂ の非局在化機構によるものであると結論した (スキーム 1) .



スキーム 1 Lewis 酸点の作用による塩基点からの CO₂ 引き抜き機構 .

3. CO₂-TPD 法によるメソポーラスアルミナの表面塩基性キャラクタリゼーションおよびその超臨界二酸化炭素中における Knoevenagel 反応に対する不均一系塩基触媒作用

mesoAl₂O₃ の強塩基点は, 代表的な固体塩基触媒であるアルカリ土類酸化物や従来から使用されている規則性細孔を持たないアルミナ (e.g., JRC-ALO-4) の強塩基点と比べ, scCO₂ 中でも中和されにくいという特異な性質を持っていることを前項の研究で明らかにした . しかしながら, mesoAl₂O₃ の塩基点の性質はまだほとんど解明されていない . そこで, mesoAl₂O₃ の塩基点強度および mesoAl₂O₃ 表面と CO₂ との相互作用を解明する目的で, CO₂ を酸性プロープ分子とする TPD (Temperature-Programmed Desorption) 測定を行った⁷⁾ .

TPD プロットの比較から, mesoAl₂O₃ 表面積当たりの CO₂ 脱離量は, MgO や JRC-ALO-4 と比べて圧倒的に少ないが (表面積当たり CO₂ 脱離量序列: MgO >> JRC-ALO-4 > mesoAl₂O₃), mesoAl₂O₃ は高温領域 (ca. 1100 K) において CO₂ の脱離ピークを持つことが分かった . これらの結果は, mesoAl₂O₃ の塩基点の平均強度は MgO や JRC-ALO-4 と比べて弱い, 表面には CO₂ を強く吸着する強塩基点が点在していることを示している . 著者は, このような強塩基

点も Brønsted 酸性あるいは Lewis 酸性反応分子が接近してくると、スキーム 1 に示す機構によって CO₂ を容易に放出し、塩基触媒反応を促進すると考えている。実際、*meso*Al₂O₃ は強塩基点の作用により進行する Tishchenko 反応を scCO₂ 中で円滑に促進するだけでなく、代表的な塩基触媒反応である Knoevenagel 反応も scCO₂ 中で進行させることが見出された(図 2)⁷⁾。Knoevenagel 反応に対する活性序列は、MgO << JRC-ALO-4 < *meso*Al₂O₃ であり、CO₂-TPD が示した CO₂ 脱離量序列とは逆である。

以上の結果は、大部分の塩基点は弱くて CO₂ を強く吸着しないが、局所的には強塩基点が存在するような表面を持つ触媒が、scCO₂ 中で高い塩基触媒活性を示すのであり、そのような触媒の一つが *meso*Al₂O₃ であることを示している。

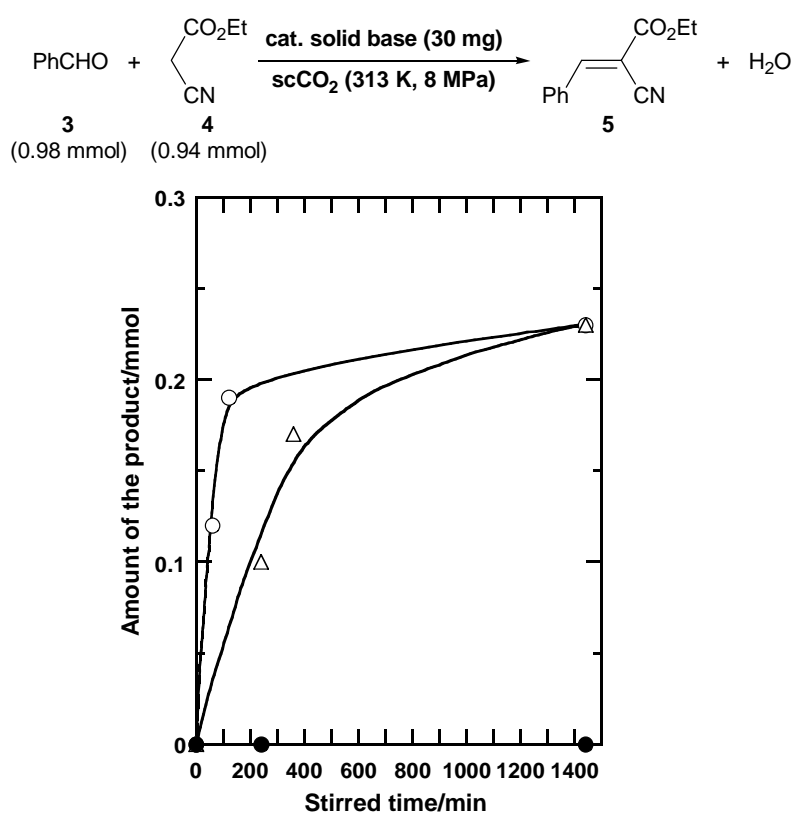


図 2 固体塩基触媒による scCO₂ 中での Knoevenagel 反応。●, MgO; ○, JRC-ALO-4; △, *meso*Al₂O₃。

4. 結論および今後の展望

著者はグリーンケミストリーという見地から、理想的な反応媒体として注目されている scCO₂ が酸触媒反応や中性の遷移金属触媒反応のみならず、強塩基触媒反応に対しても使用できることを実証した。得られた知見の中で特に重要と考えられるものを以下に列挙する。

(1) 炭酸塩に変化しにくいアルミナの強塩基点は、scCO₂ 中で失活しにくい傾向がある。

- (2) Vaudry-Davis 法により調製したメソポーラスアルミナは、従来から使用されている規則性細孔を持たないアルミナよりも塩基点の平均強度が弱く、それゆえ CO₂ との親和性が低い、局所的に scCO₂ 中でも機能する強塩基点を持つ。
- (3) 硫酸イオン, SO₄²⁻ をアルミナの骨格内部に導入すると, scCO₂ 中における強塩基点の耐性が向上する。SO₄²⁻ 源としては Al₂(SO₄)₃ が最も優れており、規則性メソ細孔の有無に関係なく、SO₄²⁻ が無い場合と比べ、強塩基点の耐性向上をもたらす。

これまでに述べてきた研究以外にも著者は、活性化したメソポーラスアルミナ表面へ金属ナトリウムを担持させ、メソポーラスアルミナ表面に超強塩基点を発現させることにも成功している。この超強塩基性物質, Na/mesoAl₂O₃, は工業的有用性の高い二重結合移行反応に対し、高活性および高選択性を示す。今後も、超臨界二酸化炭素媒体中での使用のみならず、従来の液相反応や気相反応での活用も視野に入れた、塩基性物質としてのメソポーラスアルミナおよび修飾メソポーラスアルミナの開発を続けていきたいと考えている。

5. 文献

1. (a) Baiker, A. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 453. (b) Grunwaldt, J.-D.; Wandeler, R.; Baiker, A. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2003**, 45, 1.
2. (a) Tanabe, K.; Saito, K. *J. Catal.* **1974**, 35, 247. (b) Seki, T.; Kabashima, H.; Akutsu, K.; Tachikawa, H.; Hattori, H. *J. Catal.* **2001**, 204, 393. (c) Seki, T.; Akutsu, K.; Hattori, H. *Chem. Commun.* **2001**, 1000.
3. (a) Seki, T.; Hattori, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2510. (b) Seki, T.; Tachikawa, H.; Yamada, T.; Hattori, H. *J. Catal.* **2003**, 217, 117.
4. (a) Seki, T.; Onaka, M. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 262. (b) Seki, T.; Onaka, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1240.
5. Binet, C.; Jadi, A.; Lamotte, J.; Lavalley, J. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 123.
6. Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M. E. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1451.
7. Seki, T.; Onaka, M., submitted for publication.