

固体超強塩基触媒と有機合成

鈴 鴨 剛 夫

住友化学工業(株)有機合成研究所 〒569 高槻市塚原 2-10-1

(1994年 8月 3日 受理)

Solid Superbase Catalyst and Its Application to Organic Synthesis

Gohfu SUZUKAMO

Organic Synthesis Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
2-10-1 Tsukahara, Takatsuki, Osaka 569

(Received August 3, 1994)

γ 型のアルミナを攪拌しながら 200~600℃ で水酸化ナトリウム、金属ナトリウムと逐次加熱処理することによって、塩基強度 (H_-) が 37 以上の固体超強塩基が得られることを見出した。本固体超強塩基の調製の要点は、まずアルミナを水酸化ナトリウムと反応させて表面にアルミン酸ナトリウムを生成させ、ついで加熱下に金属ナトリウムで処理することである。このことにより塩基強度 (H_-) が 37 以上という最強の固体超強塩基触媒が得られるが、ここで、①原料のアルミナとして、 γ 型を用いることが超強塩基性を発現するうえで重要である、②アルカリ金属添加時の処理温度も重要な因子である、③アルミン酸ナトリウムの常圧における二つの構造、すなわち β 型 (低温安定型) と γ 型 (高温安定型) のうち、こうして調製したものは室温でも γ 型構造が保持されることから、このアルミン酸ナトリウムはアルミナとの相互作用により束縛された構造を有している、④触媒の ^{23}Na 固体 NMR スペクトルでは、 Na^+ に帰属されるピークのみを示し、⑤ XPS スペクトルによると、金属ナトリウムからアルミン酸ナトリウムに電荷の移動が生じて酸素原子の電子密度がさらに高くなっている、などのことが明らかになった。かかる新知見をいかすことによって、高活性な固体超強塩基触媒が安定して製造され、実用化されるに至った。

1. は じ め に

固体酸触媒が古くから研究されて多くの種類の触媒が実用化されているのに対して、固体塩基触媒の研究例は比較的少ない^{1,2)}。

著者らは、早い時期から塩基強度の大きい固体塩基の開発を目指して研究を進めた。同時に、有機合成に有用な反応を温和な条件で高選択的に促進する固体塩基触媒の工業的応用の可能性を追求した。

その結果、アルミナ、特に γ -アルミナをアルカリ金属水酸化物と加熱処理し、さらに攪拌しながらアルカリ金属で加熱処理することによって、塩基強度 (H_-) が 37 以上の固体超強塩基が得られることを見出した³⁾。

本固体塩基は末端オレフィンの内部オレフィンへの異性化をはじめとして、置換シクロプロパン化合物のシス/トランス異性化、アルキルベンゼン類のオレフィンによる側鎖アルキル化などに高い触媒活性を示し^{4~6)}、工

業的にもきわめて有用であることがわかった。

2. 固体超強塩基触媒の調製法と特性

本固体超強塩基は不活性ガス雰囲気下、 γ -アルミナを攪拌しながら 200~600℃ でアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属と逐次加熱処理して調製される。アルカリ金属水酸化物のアルミナに対する比率が通常 5~40 wt %、アルカリ金属の比率が 2~15 wt % のとき特に高活性な触媒が得られる。

2.1 塩基性

ここで、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を NaOH で加熱処理して得られる固体を中間体 (A)、さらに Na で加熱処理して得られるものを固体塩基 (B) と呼ぶことにする。表 1 に 310~320℃ で調製したものの指示薬法によって求めた塩基性を示す。中間体 A の塩基強度 (H_-) が 26 以下であるのに対して、固体塩基 B の塩基強度 (H_-) は 37 以上の値を有することがわかった。田部らの提案によれば、塩基強

表1 中間体Aと固体塩基Bの塩基強度分布

固体塩基	塩基性 H_- 範囲 / mmol · g ^{-1a)}		
	26.5-35.0	35.0-37.0	37.0<
γ -Al ₂ O ₃ -NaOH (A)	0.0	0.0	0.0
γ -Al ₂ O ₃ -NaOH-Na (B)	b)	1.0	1.3

a) 指示薬 4-クロロアニリン (H_- =26.5)、ジフェニルメタン (H_- =35.0)、クメン (H_- =37.0)

b) 指示薬の色の変化が不明瞭なため、正確な値が測定できなかった

度 (H_-) が26以上のものが超強塩基と呼ばれるが^{1a)}、本固体塩基はまさに超強塩基であり、現在までに知られている固体塩基の中で最強位にある⁷⁾。

2.2 X線回折 (XRD)

本調製法において、まず Al₂O₃ と NaOH との直接反応でアルミン酸ナトリウム (NaAlO₂) が生成するが、その構造は用いる Al₂O₃ の構造に左右される。 γ -型の Al₂O₃ を用いることが超強塩基性を発現するうえで重要であり、またアルカリ金属の添加処理温度も重要な要素である⁸⁾。

焼成 γ -Al₂O₃ と、これに NaOH を加えて 310℃ で加熱処理したもの (中間体 A)、およびさらに Na を加えて同温度で加熱処理して得られた本固体塩基 B の X 線回折図の比較を 図1 に示す。

中間体 A の X 線回折図には $2\theta=33^\circ\sim 35^\circ$ に β -NaAlO₂ の回折ピークがみられる。

この系に Na を同温度で添加したもの (B) の X 線回折図では、Na によるピークはみられない。本固体の色調

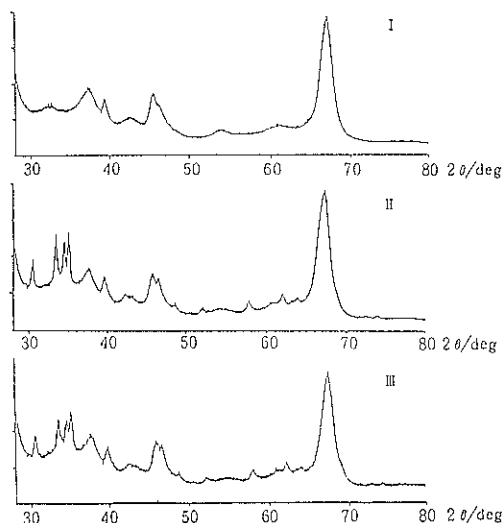
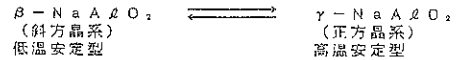


図1 γ -アルミナより調製した固体塩基の X 線回折図

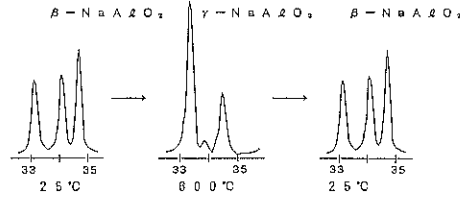
I: 原料, γ -アルミナ,
II: 中間体 A, III: 固体塩基 B

アルミン酸ナトリウムの相転移



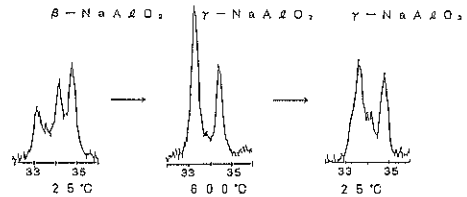
高温 X 線回折図 ($2\theta: 32\sim 36^\circ$)

市販 NaAlO₂



25℃から600℃に加熱すると β -型から γ -型へ転移が起こるが、25℃にするとも β -型に戻る。

本中間体



25℃から600℃に加熱すると β -型から γ -型へ転移が起こる。しかし、低温に戻しても γ -型が保持される。

図2 高温 X 線回折図

は白色ないし灰青色である。

一方、 α -Al₂O₃ を同様に NaOH で加熱処理して得られるものの X 線回折図は β -NaAlO₂ の鋭い回折ピークを示す。これに Na を加えて加熱処理したものには、 $2\theta=29^\circ$ に金属 Na の回折ピークがみられ、Na はそのままの状態で存在していることを示している。また得られた固体は黒色であり、オレフィン異性化の触媒活性は小さい。活性な触媒を得るためには、はじめに用いる Al₂O₃ の構造が重要である。

NaAlO₂ には、常圧で二つの構造、すなわち β -型 (斜方晶系、低温安定型) と γ -型 (正方晶系、高温安定型) があり、可逆的である。結晶転移温度は 470℃ である⁹⁾。

α -Al₂O₃ から得られた β -NaAlO₂ や市販の NaAlO₂ は高温 (600℃) まで加熱すると γ -型に変化し、室温にすると β -型に戻る。一方、 γ -Al₂O₃ から調製したものは 600℃ まで加熱すると β -型から γ -型に転移するが、室温にもどしても γ -型の構造は保持される (図2)。このことは γ -Al₂O₃ から調製した NaAlO₂ の構造が束縛されていることを示唆している。

2.3 固体 NMR

²³Na 固体 NMR スペクトル測定の結果、 γ -Al₂O₃ に単

にNaを200℃で分散した固体は $\delta = 1043, 1126\text{ppm}$ にNaに帰属されるピークを示すのに対し、本固体塩基Bは $\delta = -9\text{ppm}$ に Na^+ に帰属されるピークのみを示す。また、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から同様な処理によって調製したものは、 1133ppm に Na^0 に帰属されるピークを示す。

2.4 XPS

中間体Aと固体塩基Bの光電子スペクトルのNa1sピークとオージェ電子スペクトルのNaKLLピークの位置は、ともにイオン化したNaの状態を示す(図3上)。このことからBにおいては添加したNaは表面でイオン化していると推定され、これは上述のNMRスペクトルの測定結果と対応する。原料の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、中間体Aと固体塩基BのO1sXPSスペクトルを図3下に示した。O1sのピークは、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、中間体A、そして固体塩基Bの順に低エネルギー側にシフトしていくことが理解される。同様のシフトは、K系触媒(アルミナにKOH、金属K添加)のO1sについても観測された。このことは固体塩基Bの表面酸素の電子密度が、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や中間体Aよりも一層増加していることを示している。

以上、本固体超強塩基の調製法とこうして得られる超強塩基の特性について、塩基性、XRD、固体NMR、XPSなどから解説した。

すなわち、本固体超強塩基では、多孔性担体に単にNaを分散したものと違って、Naがイオン化していることが観測された。中間体で生成する NaAlO_2 が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ との相互作用により束縛された構造を有しており、そこへ加えられたNaから電荷の移動が起こることによって固体表面の酸素の電子密度が一層高くなる。このことが超強塩基点を発現する理由であると考えている。

3. 有機合成反応への応用

3.1 オレフィン二重結合の移動反応

— 5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(VNB)の異性化による5-エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(ENB)の合成

VNBからENBの合成に本固体塩基を異性化触媒として適用したところ、本触媒は以下に記述するようにきわめて高い性能を示すことがわかった。

ENBはエチレン・プロピレン・非共役ジエン系共重合ゴム(EPDM)の第三成分として用いられる¹⁰⁾。EPDMは、耐熱性、耐候性、耐オゾン性などの優れた特性を有することから、自動車部品を中心とする各種工業用品、建築資材、電線・電気部品などさまざまな分野で使用さ

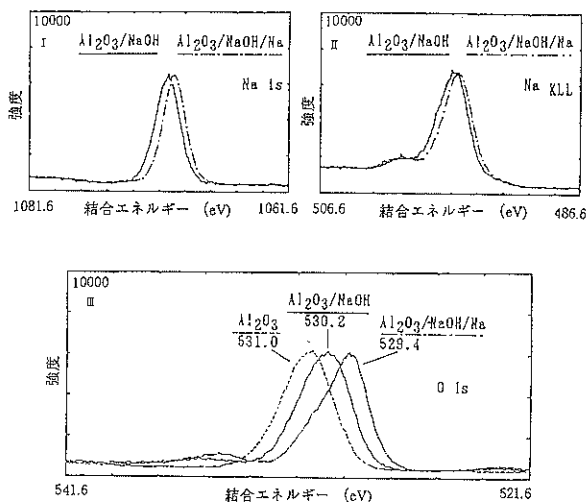
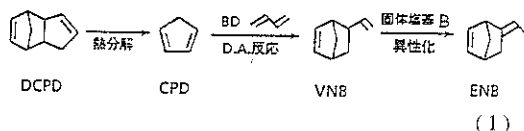


図3 Al_2O_3 、中間体A、固体塩基BのXPSスペクトル
I: AとBのNa 1sピーク、
II: AとBのNa KLLピーク、
III: Al_2O_3 、AとBのO 1sピーク

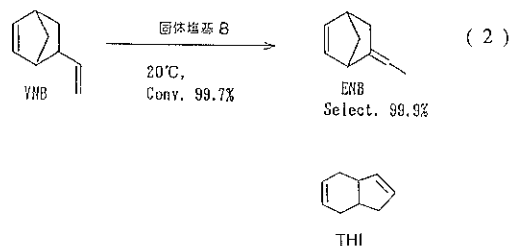
れている。

ENBは、まずジシクロペンタジエン(DCPD)を熱分解して得られるシクロペンタジエン(CPD)とブタジエン(BD)とのDiels-Alder反応でVNBを合成し、つぎにこれを異性化することによって製造される((1)式)。



原料のVNBは、比較的熱に不安定で加熱によって3a,4,7,7a-テトラヒドロインデン(THI)に異性化しやすく¹¹⁾、また生成物のENBと沸点が近接しており精留による分離が困難である。したがって、この異性化反応工程では触媒の性能によってプロセスの効率が大きく左右される。

VNBからENBへの異性化反応において、前述の固体超強塩基触媒はきわめて高い触媒活性を示す^{3,12)}。すなわち、VNBと触媒とを常温で接触するだけでVNBの反応率99.7%、ENBの選択率99.9%以上の成績を達成する((2)式)。



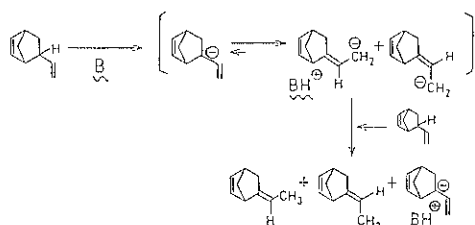


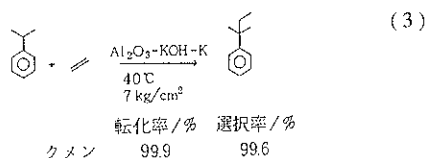
図4 VNBからENBへの異性化反応機構

温和な条件で反応が進行するので、THIは副生しない。反応後、触媒を分離することによって定量的に目的物を得ることができ、精製などの操作は不要である。固体表面上での異性化反応の推定機構を図4に示す。

3.2 アルキンベンゼンの側鎖アルキル化反応

アルキンベンゼンのオレフィンによる側鎖アルキル化反応においても、本触媒は優れた性能を示す。この反応は塩基触媒に特有の反応である。

例として、本固体塩基触媒の存在下に行ったクメンとエチレンの反応を示す((3)式)。



比較的温和な条件下、きわめて高い転化率と選択率でtert-アミルベンゼンが得られる。

4. おわりに

本固体塩基の特徴は、以上述べてきたようにその調製法とそれに由来する塩基性にある。その塩基強度は、これまで報告されている中で最強位に列する。本固体塩基は空气中で発火することなく、比較的安全に取り扱えるので工業的に好都合であり、世界に先駆けて固体超強塩基触媒の実用化に成功した。

昨今、従来以上に地球環境・資源問題がクローズアップされている。有機合成にたずさわる者にとって、副生物それ自身を出さない効率的な工業プロセスを確立することは、この面における最大の寄与となろう。合成技術のkeyとなる触媒、なかでも固体触媒を用いてプロセスを簡略化することは、バルク製品のみならず、ファイン製品

の合成にも応用されてきている。表面科学から得られる多くの新しい知見から数多くの高性能触媒が生まれ、それが合成プロセスの革新に結びつくことを期待している。

文 献

- 1a) 田部浩三, 野依良治: “超強酸と超強塩基” (講談社サイエンティフィック, 東京, 1980) 4章
- b) S. Malinowski and J. Kijenski: “Catalysis” (ed. by C. Kemball, D.A. Dowden, The Royal Society of Chemistry, London, 1981) Vol.4, p. 130.
- 2a) T. Matsuda, J. Tanabe, N. Hayashi, Y. Suzuki, H. Miura and K. Sugiyama: Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 990 (1980).
- b) S. Tsuchiya, S. Takase and H. Imamura: Chem. Lett. 611 (1984).
- c) H. Hattori: Mater. Chem. Phys. **18**, 533 (1988).
- d) 泉 有亮: 触媒 **30**, 583 (1988).
- 3a) 長瀬恒之, 鈴鴨剛夫, 深尾正美, 西尾憲一: 特公昭 50-3274 (1975).
- b) 鈴鴨剛夫: 触媒 **25**, 77 (1983).
- c) G. Suzukamo, M. Fukao and M. Minobe: Chem. Lett. 585 (1987).
- 4a) 長瀬恒之, 鈴鴨剛夫, 深尾正美: 特公昭 48-8081 (1973).
- b) 鈴鴨剛夫, 深尾正美: 特開昭 63-196529 (1988).
- 5) 長瀬恒之, 鈴鴨剛夫, 深尾正美: 特公昭 48-8083 (1973).
- 6) 長瀬恒之, 鈴鴨剛夫, 深尾正美, 吉岡宏輔: 特公昭 53-8496 (1978).
- 7) 田部浩三: 触媒 **27**, 198 (1985).
- 8) 鈴鴨剛夫, 深尾正美, 美濃部正夫, 近石一弘: 日化会第56春季年会, 予稿集 **3** II E15 (1988.4, 東京).
- 9) J. Thery, A.-M. Lejus, D. Briacon and R. Collongue: Bull. Soc. Chim. Fr. 973 (1961).
- 10a) H.E. Fritz, K.E. Atkins and G.L. Connor: U.S. Patent 3,347, 944 (1967).
- b) E.A. Grozdreva, N.A. Belikova, A.F. Plate and A.I. Shatenshtein: Dokl. Chem. **189**, 967 (1969).
- c) Z.A. Mirzoyan, G.V. Kovaleva, I.I. Pisman, I.A. Livshits, L.M. Korobova and M.A. Dalin: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **30**, 28 (1974).
- 11) A.F. Plate and N.A. Belikova: J. Gen. Chem. USSR **30**, 3902 (1960).
- 12a) 長瀬恒之, 鈴鴨剛夫, 深尾正美, 西尾憲一: 特公昭 49-35264 (1974).
- b) 鈴鴨剛夫, 深尾正美: 特開昭 62-96434 (1987).