

《解説》

塩基性触媒としてのゼオライト による新しい反応

服 部 英

北海道大学エネルギー先端工学研究センター

ゼオライトの塩基性を評価する手法として、XPSによる O_{1s} 、吸着ピロールの N_{1s} のBEを測定する方法、IRによる吸着ピロールのN-H伸縮振動波数の測定、TPDによる吸着二酸化炭素の脱離温度の測定を紹介する。

塩基性ゼオライトは、アルカリイオン交換とそれ自身塩基性を示す物質をキャビティー内に包含させることにより調製できる。アルカリイオンの種類を変えることにより、またSi/Al比を変えることにより塩基強度を調節できる。イオン交換だけでは強い塩基点を発現することは出来ないが、アルカリ酸化物等を包含させることにより強塩基性ゼオライトを調製できる。

これら塩基性ゼオライトの固体塩基触媒として有機合成に応用した例を、オレフィン二重結合移行、Meerwein-Ponndorf-Verley還元、アルキレーション、アルドール縮合、Knoevenagel縮合、環の変換について述べた。

1. はじめに

ゼオライトはイオン交換することにより酸・塩基性を変えることができる点が固体酸・固体塩基触媒としての特徴と言えよう。ゼオライトの酸性点を触媒活性点として進行する反応は、石油精製のクラッキングをはじめ多々あり、膨大な研究がなされている。一方、塩基性は酸性と対をなす概念であるにもかかわらず、一般の固体塩基触媒の有機合成反応への応用も数少なく、まして塩基性ゼオライトの研究例は少ないのが現状である。しかし、ファインケミカルズへの応用を始め、各所で塩基性ゼオライトを含めた固体塩基触媒の応用が報告され始めてきた。塩基性ゼオライトは塩基性質の調節が容易であることに加え、形状選択性を有するので固体塩基触媒としての応用はこれから重要になってくると思われる。

本稿では、ゼオライトの塩基性のキャラクターゼーション、および、触媒調製について概説したのち、塩基性ゼオライトの各種有機合成反応への応用例を述べる。

2. 塩基性ゼオライトのキャラクターゼーション

キャラクターゼーションの手法により得られる情報は異なる。いくつかの手法と得られた情報について述べよう。

2.1 XPS

Okamotoら¹⁾は、Si/Al比および交換カチオンの異なるゼオライトX、Yの O_{1s} のBEをXPSで測定し、Oの塩基強度とBEのシフトについて報告している。図1に示すように、 O_{1s} のBEは交換カチオンの電気陰性度が增大するにしたがい大きくなり、Oの負電荷が大きくなる。負電荷の大小だけで塩基強度が決まるわけではないが、窒素化合物では、 N_{1s} のBEと塩基強度との間により相関が見られる。Oについても同様に考えると、交換カチオンの電気陰性度が小さくなるほどゼオライト格子のOの塩基

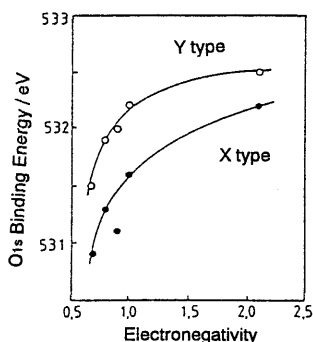


図1 O_{1s} のBEと交換カチオンの電気陰性度との関係

強度は強くなるといえる。Al/Si 比を変えることによってO_{1s}のBEに影響がある。Al/Si 比を変えることによってO_{1s}のBEに影響がある。Al/Si 比が大きくなると、格子Oの塩基強度が強くなることが報告されている。

Huangら²⁾は、アルカリイオン交換したX, Yゼオライトにピロールを吸着させN_{1s}のBEを測定し、塩基強度との関連を報告している。すなわち、塩基強度は交換カチオンをLi⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺と変えるにしたがい増大し、N_{1s}のBEも減小する。

2.2 IR

吸着したピロールのN-H伸縮振動の波数が塩基強度の指標となる。塩基強度が大きいほど、N-HのHとの酸塩基相互作用が強く、N-H伸縮振動の波数が低波数へシフトする。Barthomeuf³⁾は種々のアルカリイオン交換ゼオライトに吸着したピロールのN-H伸縮振動波数を測定した。カチオンの電気陰性度とともに表1に示す。

表1 ゼオライトに吸着したピロールのN-H伸縮振動波数のシフト(Δr_{NH})と酸素の平均電荷(q_0)

Zeolite	Δr_{NH}	q_0
CsX	240	-0.461
NaX	180	-0.413
KY	70	-0.383
NaY	30-40	-0.352
KL	30	-0.356
Na-MOR	30	-0.278
Na-Beta	30	-0.240
Cs ZSM-5	0	-0.236
Na ZSM-5	0	-0.225

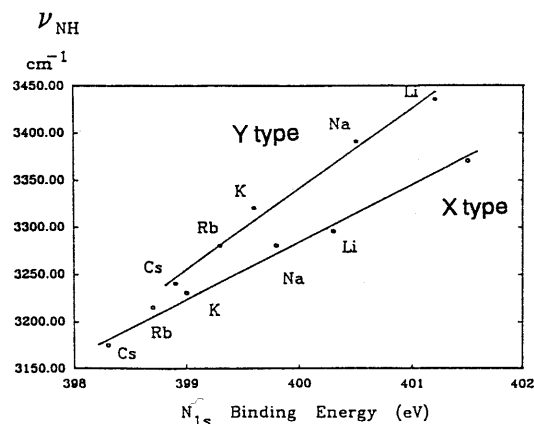


図2 吸着ピロールのN_{1s}のBEとN-H伸縮振動波数との関係

Huangら³⁾は、吸着ピロールのIRとXPSを測定した。図2に示すように、N-H伸縮振動の吸収波数とN_{1s}のBEとの間により相関関係が見られることを報告している。イオン交換するアルカリをLi, Na, K, Rb, Csとするにしたがい塩基強度が増大することを示している。

2.3 TPD

CO₂のTPDは最も一般的な塩基性測定手法であるが、この方法で、アルカリイオン添加型のゼオライトがイオン交換ゼオライトよりも強い塩基点を発現することが報告されている⁴⁾。図3に示すように、アルカリをイオン交換容量以上にゼオライトに含有させると、CO₂の脱離ピークは大きく、高温に現れる。アルカリ酸化物がゼオライトキャビティー内に生成し、塩基量・強度が増大したことを示している。

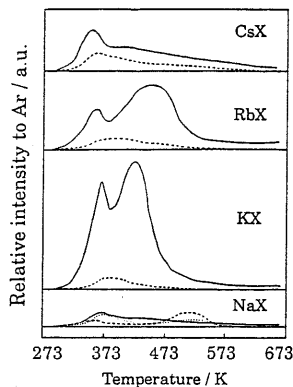


図3 吸着CO₂のTPDプロット
-----イオン交換, ——イオン添加

3. 塩基性ゼオライトの調製

塩基性ゼオライトの調製として、アルカリイオン交換することと、それ自身塩基性を示す物質をキャビティー内につくることが行われている。また、ゼオライトのAl/Si比を変えることによって塩基性の調節が可能である。

3.1 イオン交換ゼオライト

アルカリ土類や希土類などの多価イオンで交換すると酸性質が発現する。イオン交換で塩基性を発現させるにはアルカリイオンを用いる以外にはないといえる。アルカリイオンで交換すると塩基性ゼオライトとなることは、トルエンのメタノールによるアルキル化が側鎖に起こることによって示唆された⁵⁾。活性はイオン半径の大きいRb⁺やCs⁺を用いた方が、また、Al/Si比の大きいXゼオライトの方

が高かった。反応の結果より推定された塩基性の強さは、後に測定された前項で述べた塩基性評価の結果と一致した¹⁾。イオン交換やAl/Si比を変えるだけでは強い塩基性ゼオライトを調製することは出来ず、強い塩基性を得るためには他の方法によらざるを得ない。

3.2 塩基性物質添加ゼオライト

ゼオライトキャビティー内に塩基性物質を導入すると、ゼオライトの特徴である形状選択性を保持した塩基性触媒を調製することが出来る。例えば、X型ゼオライトに酢酸セシウム水溶液を含浸させると、交換容量以上のCs⁺が添加されたゼオライトをつくる事が出来る。

HathawayとDavis⁶⁾は、この様に調製されたCs添加XやYゼオライトが、イソプロパノールの脱水素やトルエンのアルキル化に対して、イオン交換ゼオライトより格段に高い活性を示すことを報告している。ブテンの二重結合異性化に対しては、イオン交換型のKX, RbX, CsXよりも、イオン添加型のKX, RbX, CsXの方が2桁以上活性が高いことも報告されている⁴⁾。XゼオライトへのCs添加では、単位セル当り8個の酸化物(C₂O)すなわち、スーパーケージに1個の酸化物までは均等にキャビティー内に分布されるとの報告もある⁷⁾。また、アルカリイオン添加型のゼオライトは、処理によっては骨格構造を容易に崩壊する。特に、水蒸気存在する条件で高温に加熱すると構造の崩壊が起こり易くなる⁸⁾。

低原子価の希土類をゼオライトに担持すると塩基触媒となる^{9,10)}。Yb, Euをアンモニアに溶解しゼオライトに含浸させる。加熱排気するとアンモニア、水素、窒素が脱離し、塩基触媒作用を示す。活性種はYbNH, EuNHなどのイミドと考えられている。この場合塩基点はNである。酸化物系の塩基点はOであるので、塩基点がNである特異性が期待されるが、今のところ見られていない。

4. ゼオライトの塩基触媒作用

ゼオライトを触媒とする有機合成反応は、ゼオライトの酸性、担持された金属の触媒能に起因するのは多いが、塩基性に起因する反応は少ない。イオン交換のみでは強い塩基点を発現せず、また強い塩基性ゼオライトの調製は、比較的近年行われたものであり、反応への試行例が少なかったことによると思われる。しかし、形状選択性ととも塩基性質を

い範囲にわたって連続的に調節し得るという特徴を持つゼオライトは重要であり、これからは使用される機会は多くなると思われる。ここではゼオライトが塩基触媒反応に用いられた例を述べる。

4.1 オレフィン二重結合移行

1-ブテンの異性化は触媒の性能を調べるテスト反応としてよく行われる強い塩基点を必要とする反応である。反応温度0℃では、イオン交換しただけでは活性を示さないが、アルカリ添加型のX, Yゼオライトは活性を示すようになる⁴⁾。CsXが最も高い活性を示す。反応は、生成する2-ブテンのcis/trans比は高く、1-ブテンのアリル位の水素がH⁺として塩基点によって引き抜かれアリルアニオンを中間体として進行する。

Yb, Euをアンモニアに溶解しNaY, KYゼオライトに含浸し加熱排気した触媒は、加熱温度200℃付近でYbNH, EuNH種がキャビティー内に生成し、ブテンの異性化活性が高くなる^{9,10)}。生成2-ブテンのcis/trans比は9-10であり、塩基触媒反応であることが示唆されている。

代表的な固体塩基触媒であるMgOではアリルベンゼンの異性化は進行するが、ゼオライトキャビティー内にMgO微粒子を生成させた触媒では進行しない¹¹⁾。反応物規制の形状選択性が見られた例である。

4.2 Meerwein-Ponndorf-Verley還元

M-P-V還元はアルコールの水素を用いた還元で、1つの水素移行反応である。アルデヒドとケトンはアルコールと反応し、対応するアルコールとなる。この反応にCs⁺やRb⁺でイオン交換したXゼオライトが触媒となる¹²⁾。2-プロパノールを用いたときの提案されている機構を図4に示すが、塩基点が

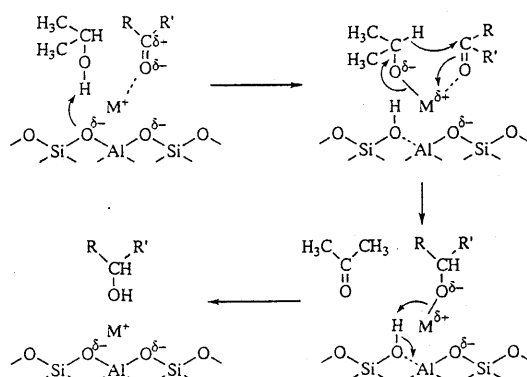
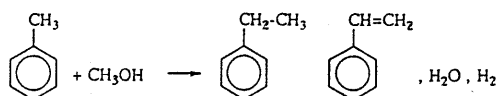


図4 Meerwein-Ponndorf-Verley還元
のスキーム

2-プロパノールからH⁺を引き抜くことにより反応が開始される。塩基点の他にアルデヒド、ケトンで活性化するためにアルカリカチオンが酸点として作用している。

4.3 アルキル化

芳香族の核アルキル化は酸触媒で、側鎖アルキル化は塩基触媒で起こるのが一般的である。トルエンのメタノールによるアルキル化にはCs⁺イオン交換Xゼオライトが活性を示す⁵⁾。メタノールの脱水素によりホルムアルデヒドが生成し、それがトルエンとアルドールタイプの反応によりスチレンを生成する。エチルベンゼンはスチレンの水素化により生成する。ゼオライトの塩基点はメタノールの脱水素、アルドールタイプの反応の両方に関与している。



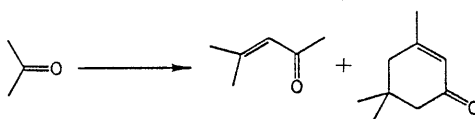
アルカリイオンをイオン交換容量以上含有するイオン添加 X, Y ゼオライトは、イオン交換ゼオライトよりも高い活性を示す¹⁸⁾。過剰に存在するアルカリが酸化物としてキャビティー内に存在し、強い塩基点を発現し活性を向上させている。

コンピューターグラフィックスによると、キャビティー内で反応分子が塩基点の他に酸点の作用を受けており、これが高い活性をもたらしていると推測されている¹⁴⁾。

最近、炭酸ジメチルをアルキル化剤として用いる反応が固体塩基触媒で進行することが報告されている^{15~17)}。フェニルアセトニトリルのαメチル化は、アルカリ交換 X, Y ゼオライトを触媒として、メチル化剤としてメタノール、炭酸ジメチルを用いると進行するが、炭酸ジメチルの方が格段に反応性が高い。NaY ゼオライトが活性低下が少なく、高選択的にαメチルフェニルアセトニトリルを生成する。

4.4 アルドール縮合

アセトンアルカリメタルクラスターを含有する A, X, Y, L ゼオライトを触媒を用い 350°C で反応させるとメシチルオキサイドとイソホロンが生成するが、生成割合はゼオライトのタイプによって異なる¹⁸⁾。細孔径の小さい A, L ゼオライトではアセトン2分子から生成するメシチルオキサイドが、X, Y ゼオライトではアセトン3分子より生成するイソホロンが多く生成する。



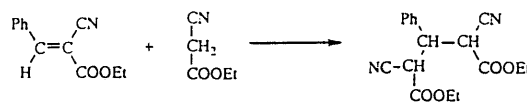
ホルムアルデヒドとプロピオン酸メチルのアルドール縮合でメチルメタクリレートを生産する反応も K⁺イオン交換後 KOH 添加 Y ゼオライトを用いると収率よく進行する¹⁹⁾。この反応にも酸点と塩基点の共存が必要とされている。アルドール縮合にはアルドール付加に引き続き脱水が起こるので、脱水反応に酸点が必要ではないかと推測される。

4.5 Knoevenagel 縮合

アルデヒドとニトリルの Knoevenagel 縮合は、アルカリイオン交換したゼオライトが触媒となる。次の反応は Knoevenagel 縮合に引続き Michael 付加が起こり得て、両反応とも塩基の存在で進行するが、ゼオライトを用いると生成物規制の形状選択性により、Knoevenagel 縮合だけ起こすことが出来る⁷⁾。この反応にも、Cs をイオン交換容量以上に添加した X 型ゼオライトは、イオン交換ゼオライトより高い活性を示す。



Knoevenagel condensation



Michael addition

4.6 環の変換

5員環、6員環の環内にO原子を有する化合物を NH₃ や H₂O と反応させ、O を N や S と交換させる反応にゼオライトが触媒として働く^{20~24)}。反応例を下に示す。

Hoelderich²⁵⁾は、ゼオライトの酸塩基性と活性と選択性との関係を表2のようにまとめた。ゼオラ



X = S, NH

表2 環の変換(O/N, O/S)に対する
ゼオライトの酸塩基性の効果

Reaction		basic	acidic
saturated	5 ring + NH ₃	-	+
saturated	5 ring + H ₂ S	+	> +
saturated	6 ring + NH ₃	-	++
unsaturated	5 ring + NH ₃	+	-
unsaturated	5 ring + H ₂ S	+	-
saturated	5 ring lactone + NH ₃	+	+
saturated	5 ring lactone + H ₂ S	+	-
saturated	6 ring lactone + NH ₃	-	+

イトの塩基性が増加するとOをSに変換する反応が促進される傾向が見られる。酸点・塩基点がどの分子にどの様に作用するのかについては明かではないが、それらが重要な役割をしていることは明かである。

5. おわりに

他の固体塩基触媒と比較した場合、ゼオライトの固体塩基触媒としての特質が幾つか挙げられる。まず、塩基強度を広い範囲にわたって変化させることが出来る。塩基性物質をキャビティー内に存在させることにより、強い塩基点を発現させることが可能となり、カバー出来る塩基強度の範囲が一段と広まった。また、ゼオライト骨格 Si-O-Al に由来する酸点の共存が、塩基性ゼオライト触媒の特徴となり、酸・塩基点の共同作用で促進される反応もある。塩基性ゼオライトに最も期待されているのが、形状選択的塩基触媒作用であろう。現在のところ、明確な形状選択性を示す例はほとんど報告されていないが、近い将来にいくつかの例がでてくると予測される。

References

- 1) Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
- 2) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **137**, 322 (1992).
- 3) D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **65**, 157 (1991).
- 4) H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, *Chem. Lett.*, **1991**, 1881.
- 5) T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).
- 6) P. H. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **116**, 263 (1989).
- 7) a) I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Lesperas, P. Geneste, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 623 (1993). b) M. Lasperas, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Microporous Mater.*, **1**, 343 (1993).
- 8) F. Yagi, H. Tsuji, H. Hattori, H. Kita, *Acid-Base Catalysis II*, (1994), p. 349.
- 9) T. Baba, G. J. Kim, Y. Ono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 891 (1992).
- 10) T. Baba, S. Hikita, R. Koide, Y. Ono, T. Hanada, T. Tanaka, S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3177 (1993).
- 11) H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *Proc. 10th Intern. Congr. Catal.*, Budapest (1982), p. 1171.
- 12) J. Shabtai, R. Lazer, E. Biron, *J. Mol. Catal.*, **27**, 35 (1984).
- 13) P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.*, **119**, 497 (1989).
- 14) A. Miyamoto, S. Iwamoto, K. Agusa, T. Inui, *Acid-Base Catalysis*, Kodansha (1989), p. 497.
- 15) Z. H. Fu, Y. Ono, *J. Catal.*, **194**, 145, 166.
- 16) Z. H. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **1993**, 18, 59.
- 17) Z. H. Fu, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **1993**, 21, 43.
- 18) T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *J. Catal.*, **33**, 486 (1974).
- 19) P. T. Wierzchowski, L. W. Zatorski, *Catal. Lett.*, **9**, 411 (1991).
- 20) Y. Ono, *Heterocycle*, **16**, 1755 (1981).
- 21) Y. Ono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 19 (1980).
- 22) Y. Ono, K. Hatada, K. Fujita, A. Halgeri, T. Keii, *J. Catal.*, **41**, 322 (1976).
- 23) Y. Ono, T. Mori, K. Hatada, *Acta Phys. Chem.*, **24**, 233 (1978).
- 24) P. B. Venuto, P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 259 (1968).
- 25) W. F. Hoelderich, *Acid-Base Catalysis* (Ed. K. Tanabe et al.), Kodansha (1989), p. 1.

New Reactions Catalyzed by Basic Zeolites

Hideshi HATTORI

Center for Advanced Research of Energy Technology,
Hokkaido University, Sapporo 060

Zeolites possessing basic properties have been developed for the catalysts for base-catalyzed reactions. The present review describes the methods for characterization of basic properties,

the preparative methods for basic zeolites, and applications of the basic zeolites to organic reactions.

For characterization, the binding energies of O_{1s} of the frame oxygen and of N_{1s} of the adsorbed pyrrol measured by XPS reflect the basic properties of the zeolites. The wave numbers of N-H stretching of the adsorbed pyrrol measured by IR correlate with the basic strength of the zeolites. The basic strength is also evaluated by TPD of the adsorbed CO_2 .

The basic properties of the zeolites are able to be adjusted by selecting the alkali ions as exchanged cation and the Si/Al ratio of the zeolite framework. Strongly basic zeolites can be prepared by encapsulation of basic materials such as alkali oxides and imides of rare earth elements.

The applications of basic zeolites to organic reactions are described for the following reactions: double bond migration of olefine, Meerwein-Ponndorf-Verley reduction, alkylation, aldol condensation, Knoevenagel condensation, and ring transformation.

Key words: Base-catalyzed reaction, Basic zeolite, Catalysis, Alkali ion.