

CODEN:SHKUAJ ISSN 0559-8958

# 触媒

Catalysts & Catalysis

MAR. 2001

**Vol.43 No.2**

触媒討論会特集号  
(No. 87)



触媒学会  
Catalysis Society of Japan

## 2 B 05 液液系界面触媒反応 (B 1)

池田 茂\*・Hadi Nur\*・大谷文章\*

\*北海道大学触媒化学研究センター 〒060-0811 北海道札幌市北区北11条西10丁目

水相と有機溶媒相の二相界面に存在する両親媒性固体触媒による、共溶媒や攪拌を必要としない新しい反応方法、「液液界面触媒反応」を提案する。ここでは、表面をオクタデシルシラン (ODS) で部分的に修飾したチタン担持NaYを両親媒性触媒として用いた過酸化水素による直鎖アルケン類の液相エポキシ化反応を実施し、この液液界面触媒反応が、高効率かつ選択的に反応を進行できることを確認した。

[主張したい事項] (1) 液相酸化反応における界面触媒の利点, (2) 界面触媒の構造の妥当性

### 1. 緒言

過酸化水素は比較的安全で安価なうえ、副生成物として水のみを生成する環境にやさしい酸化剤である。これは、通常水溶液として供給されるので、水溶性のない有機化合物の酸化に用いるためには、アセトンなどの共溶媒を加えて均一系とするか<sup>1,2)</sup>、固体触媒を加えて激しく攪拌して乳濁状態で反応(液-固-液三相系反応)させる<sup>3,4)</sup>のが通例である。しかし、過酸化水素の利点を活かしたグリーンケミストリープロセスを構築するためには、できるだけ余分な添加物(共溶媒)を避け、後処理が容易になるように工夫する必要がある。われわれは、固体触媒を過酸化水素水-有機溶媒の二相界面に存在するように設計・修飾すれば、共溶媒の添加や攪拌なしに効率よく反応が進行すると考えた。本研究では、表面を部分的にアルキルシリル化したチタン担持NaYを調製して、種々の直鎖アルケンの液相エポキシ化をモデル反応として行ない、この「液液界面触媒反応<sup>5)</sup>」が、液液二相系の反応において有効な新しい反応方法であることを提案する。

### 2. 実験

#### 2.1. 触媒調製

NaYは参照触媒(JRC-Z-Y5.5)を用いた。修飾NaYの調製方法をFig. 1に示す。活性サイトであるチタン(500  $\mu\text{mol g}^{-1}$ )は、NaY粉末をチタンテトライソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ )/ベンゼン溶液に懸濁して溶媒を蒸発させた後、乾燥させ、空气中383 Kで一晩熱処理を行なって担持した(Ti-NaY)。得られたチタン担持ゼオライト(1 g)に水(0.5 ml)を加え、これをオクタデシルトリクロロシラン(ODS)/トルエン溶液中に懸濁させた後、蒸発、乾燥(空气中、383 K、一晩)して、ODS修飾チタン担持NaY(part-silyl-Ti-NaY)を得た。また、前段で水を加えずにODS処理したもの(full-silyl-Ti-NaY)も調製した。比較のため、コロイダルシリカ(日産化学工業、粒径500 nm)についても同様の修飾を行なった。

#### 2.2. アルケン類の液相酸化反応

アルケン類の液相酸化反応は、室温で行なった。一例として、各触媒50 mg、1-オクテン4 mlと1 mlの過酸化水素水溶液(30%)をガラス製容器に入れて20時間、空气中で反応させた。攪拌を行なうときは、テフロン被覆回転子と磁気攪拌器を用いた。反応生成物の分析はガスクロマトグラフィー(PEG-1000カラム, FID)で行なった。

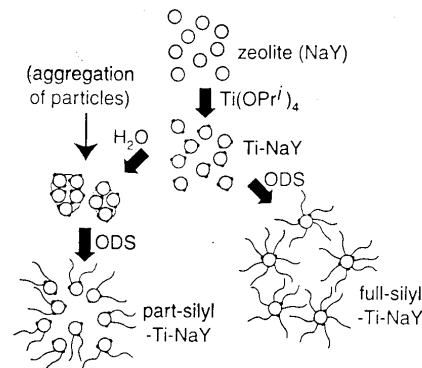


Fig. 1 Preparation procedure of various modified NaY.

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 修飾NaYの構造

チタン源として用いた $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ の分子サイズは、約1.5 nmと見積もられ、NaY細孔の入口径(0.8 nm)よりも十分に大きい。また、3 nm程度の鎖長を有するODSがNaY細孔内に入ってこれを修飾するのは難しいと考えられる。したがって、添加したチタンとODSはいずれもNaYの外表面にのみ存在していると考えた。実際、各修飾ゼオライトについて水の吸着量測定を行なったところ、ODSによる修飾前後での大きな吸着量変化はみられず(NaY; 11  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , part-silyl-Ti-NaY 8  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , full-silyl-Ti-NaY 8  $\mu\text{mol g}^{-1}$ )。細孔内は未修飾のものと同等であることが示唆された。

各修飾ゼオライト粉末を1-オクテン-水の二相系に加えると、親水的であるTi-NaYは水相に、ODS処理で疎水化させたfull-silyl-Ti-NaYは1-オクテン相に分散したのに対して、part-silyl-Ti-NaYはその多くが1-オクテン-水の二相界面に分布した(Fig. 2)。part-silyl-Ti-NaYでは、少量の水を添加によって粒子を凝集させた後、ODS処理を施した(Fig. 1)結果、粒子の一部のみが疎水化(ODS化)して疎水-親水性の両表面をもつ両親媒的な粒子となり、二相界面に分布したと考えられる。

#### 3.2. 過酸化水素による1-オクテンのエポキシ化反応

各修飾NaYの触媒活性について、室温、攪拌下での1-オクテンのエポキシ化反応で評価を行なった。結果をTable 1に示す。いずれの修飾NaYを用いても主生成物は1,2-エポ

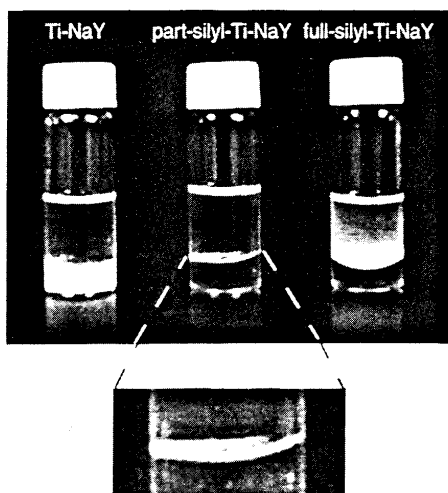


Fig. 2 Photographs of Ti-NaY, part-silyl-Ti-NaY, and full-silyl-Ti-NaY suspended in 1-octene (4 ml) - water (1 ml) solution.

キシオクタンであり、他の生成物はほとんどみられなかった。ODS処理したものは、処理前よりも高い活性を示し、特に、part-silyl-Ti-NaYでは10倍以上の向上がみられた (entry 3)。これは、水、1-オクテンの一方にのみ親和性の高いTi-NaYやfull-silyl-Ti-NaYと比べると、両親媒的なpart-silyl-Ti-NaYでは、1-オクテン、過酸化水素の両者が比較的容易に活性サイトに到達できるためであると考えられる。

part-silyl-Ti-NaYの反応後の溶液を回収して過酸化水素を添加しても反応は進行しないことから (entry 5)、チタン種の溶出やこれの反応への寄与はなく、反応は固体触媒上で進行することが確認できた。一方、反応後のpart-silyl-Ti-NaYを回収して再び反応を行うと活性は30%程度低下した (entry 6)。これは、反応中にODSの脱離などが起こって、触媒表面の親水-疎水バランスが変化したためであると推察した。また、チタン担持量の少ない ( $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) part-silyl-Ti-NaYを用いて反応を行なった結果、チタンあたりのTONは45に達したことから、反応が触媒的に進行していることが確認できた (entry 7)。

Table 1 Epoxydation of 1-octene on several modified NaY's.

entry	catalyst	epoxide yield / $\mu\text{mol}$	TON for Ti
1	None	0.1	
2	Ti-NaY	2.5	0.1
3	part-silyl-Ti-NaY	27.4	1.1
4	full-silyl-Ti-NaY	5.9	0.2
5	(Solution) <sup>a</sup>	0.1	
6	part-silyl-Ti-NaY <sup>b</sup>	16.4	0.7
7	part-silyl-Ti-NaY <sup>c</sup>	22.7	45.4

All reactions were carried out at room temperature for 20 hours with 1-octene (4 ml), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 ml) and catalyst (50 mg) with vigorous stirring. The concentration of Ti and alkylsilane was  $500 \mu\text{mol g}^{-1}$ . <sup>a</sup>The aqueous phase of entry 3 after the reaction. The reaction was conducted for 9 hours. <sup>b</sup>The reaction was performed after washing and drying of the catalyst. <sup>c</sup>The concentration of Ti was  $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

### 3.3. 液液界面触媒反応 (Phase-Boundary-Catalysis)

各修飾NaYを用いて、無撹拌での反応を行なったところ、水相あるいは油相の一方に分散するTi-NaYやfull-silyl-Ti-NaYでは、撹拌したときに比べて予想通り活性が低下したが、part-silyl-Ti-NaYでは、撹拌したときと同等の1,2-エポキシオクタンの生成活性が得られた (Fig. 3)。これより、両親媒性をもつ触媒を液体-液体の二相界面に配置すれば、無撹拌でも効率よく反応を進めることが可能であることが示唆された。

Fig. 4は底面積の異なる容器、すなわち形成される液液界面の面積の異なる種々の容器を用いて、無撹拌、各触媒量 (100 mg, 50 mg, 10 mg of part-silyl-Ti-NaY) で反応を行なったときの初期活性を、触媒1 gあたりが占めるみかけの界面面積に対してプロットしたものである。占有面積が0.15よりも小さいとき、すなわち界面を十分に満たすだけの触媒があるときは、みかけの液液界面の面積に依存して活性が増加し、液液界面を埋めるだけの触媒がなくなる ( $> 0.15$ ) 領域で活性は一定になった。これより、液液界面触媒反応における活性が、みかけの界面の面積に依存することが明らかになった。

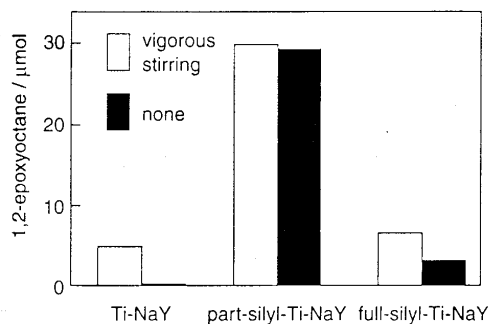


Fig. 3 Effect of stirring on the yield of 1,2-epoxyoctane.

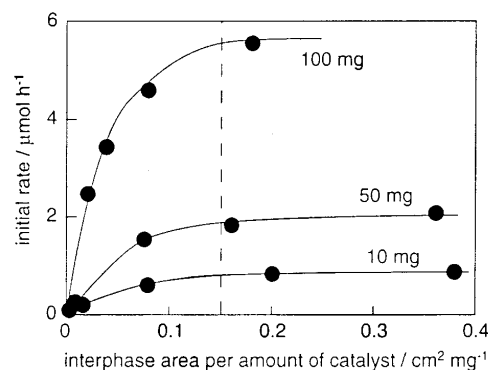


Fig. 4 Dependence of interphase area on the initial rate of 1,2-epoxyoctane liberation.

### 3.3. 種々のアルケンの液液界面触媒によるエポキシ化反応

part-silyl-Ti-NaYを用いて、アルキル鎖長の異なるいくつかのアルケンの撹拌、無撹拌下でのエポキシ化反応活性について調べた結果、いずれの基質でも対応するエポキシドが主生成物として得られた (Table 2)。1-ペンテンや1-ヘキセンを基質として用いた場合、無撹拌での反応の方が高い

エポキシド収率を与えた (entry 1, 2). これらの基質を用いた場合、いくつかの副生成物の存在が確認されており、生成したエポキシドの分解や別の反応が進行していると考えられる。詳細な定性・定量は行っていないが、明らかに攪拌下で行なったときに副反応が顕著であることから、液液界面触媒系において高いエポキシ化選択性が得られることが示唆された。

Table 2 Liquid-phase epoxidation of several normal alkenes on part-silyl-NaY.

entry	substrate	epoxide yield / $\mu\text{mol}$	
		under stirring	none
1	1-pentene	17.0	51.3
2	1-hexene	16.3	51.6
3	1-octene	27.4	27.0
4	1-decene	20.0	17.7

All reactions were carried out at room temperature for 20 hours with substrate (4 ml), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 ml) and catalyst (50 mg). The concentration of Ti and alkylsilane was  $500 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

### 3.4. 担体の影響

液液界面触媒系での細孔の効果を調べるため、NaYと同等の粒子径 (500 nm) のノンポーラスシリカを担体として用いて1-オクテンおよび1-ヘキセンのエポキシ化を行ない、part-silyl-Ti-NaYと比較した (Fig. 5)。どちらの基質においても、エポキシ化物生成活性はpart-silyl-Ti-NaYに比べかなり低いことから、担体の持つ細孔が反応活性に効果があることが明らかになった。

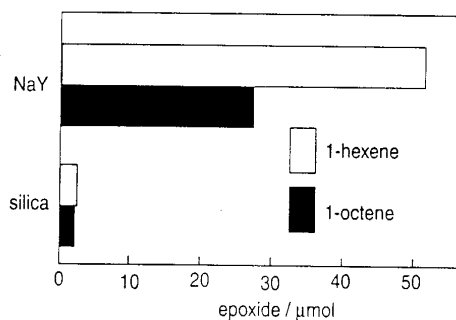


Fig. 5 Effects of supports on the yield of epoxide.

### 3.5. 水- $\text{CCl}_4$ 二相系での反応

水と有機溶媒相の上下を入れ替えたときの、触媒の状態および反応活性を調べるために、水 (6%) 1-オクテン四塩化炭素溶液系で反応を行なった。Fig. 6に示すように、part-silyl-Ti-NaYでのみエポキシ化反応が進行し、反応容器の底に沈降するfull-silyl-Ti-NaYや水に分散したTi-NaYでは活性はなかった。part-silyl-Ti-NaYの多くは、四塩化炭素に分散するが、一部界面に存在する粉末上で反応が進行すると考えられる。一方、みかけ上界面に一部存在しているTi-NaYで活性がみられないのは、親水的な触媒粉末が四塩化炭素相の上に「のっている」だけで有機相との接触がないためであると考えられる。

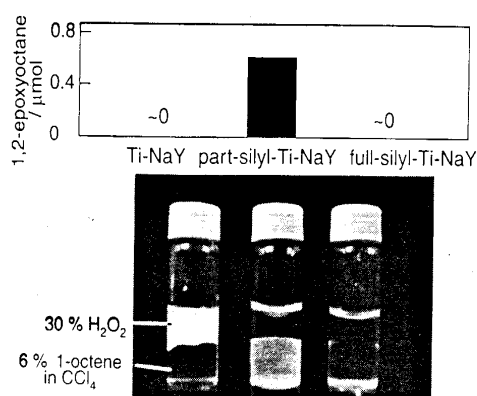


Fig. 6 Location and catalytic activity of modified NaY in aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{CCl}_4$  (6% 1-octene) solution.

### 3.6 反応モデル

以上の結果より液液界面触媒の推定反応モデルをFig. 7に示す。表面の部分的ODS化によって、疎水-親水両性をもつことで粒子は水-油相の界面に配置される。その結果、液液界面に存在する活性サイトは、油相と水相両方への接触が常に維持される。反応が起ると、界面近傍の各相の過酸化水素と基質濃度が減少してそれぞれの相に濃度勾配が生じるため、攪拌を行なわなくても各溶液バルクから過酸化水素および基質が供給される。これは、(1) 界面に活性サイトがあること、(2) 過酸化水素、基質が触媒のそれぞれ親水、疎水性部分を介して連続的に供給されることで達成されることから、full-silyl-Ti-NaYやTi-NaYのように固体表面が完全に疎水性あるいは親水性であると、触媒がみかけ上液液界面にあっても、反応が進行が難しくなると考えた。また細孔があると、実質的な界面の面積が増大するため、反応活性が増加すると考えた。

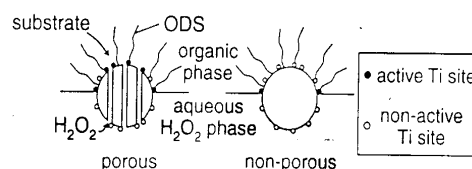


Fig. 7 A proposed reaction model of the phase-boundary-catalysis.

## 4. 文献

- 1) M. Hudlick'y, in *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS Monograph 186, Washington, DC, 1990, p. 7.
- 2) A. A. Rao and H. R. Mohan, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, ed. L. A. Paquette (Editor-in-Chief), John Wiley and Sons, 1995, p. 2731.
- 3) R. Kumar and A. Bhaumik, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21, 497 (1998).
- 4) T. Tatsumi, K. A. Koyano and N. Igarashi, *Chem. Commun.*, 325 (1998).
- 5) R. Neumann and T.-J. Wang, *Chem. Commun.*, 1915 (1997).
- 6) M. Dusi, T. Mallat and A. Baiker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42, 213 (2000).
- 7) H. Nur, S. Ikeda, and B. Ohtani, *Chem. Commun.*, 2235 (1999).