

超臨界二酸化炭素中で機能する固体強塩基触媒の開発とその Tishchenko 反応への適用

關 祐威[†]・尾中 篤

東京大学大学院総合文化研究科

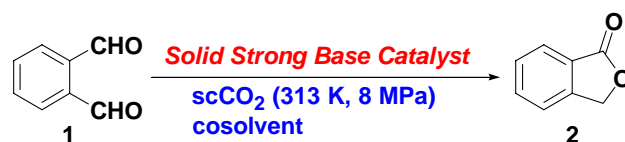
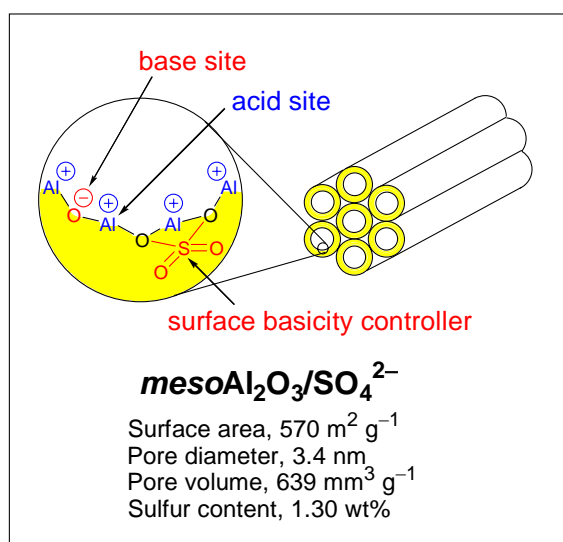
[†]日本学術振興会特別研究員

二酸化炭素 (CO₂) 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 (scCO₂) と呼ばれる相状態になる。scCO₂ 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用いると、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、

熱伝導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、といった利益をもたらす¹⁾。さらに scCO₂ 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 scCO₂ は、CO₂ が無毒、不燃性、そして安価であることもあって、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。

CO₂ 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 CO₂ は本質的に求電子的である。このため CO₂ 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 scCO₂ 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、scCO₂ 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。

著者らは炭酸塩に変化しにくい、メソ細孔を持つアルミナの骨格内に、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(下図)²⁾。この触媒表面の平均的な塩基性は、通常のγ-Al₂O₃ と比べ、かなり弱いことが吸着ピロールの IR 観測³⁾から示唆されたが、表面には scCO₂ 中でも機能する強塩基点が点在している。強塩基点の作用によって進行する、フタルアルデヒド (1) のフタリド (2) への分子内 Tishchenko 反応⁴⁾を scCO₂ 中で行ったところ、窒素雰囲気下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。scCO₂ 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 などのプロトン性溶媒の添加は触媒失活を引き起こした。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強く示唆している。



catalyst	solvent	time/min	yield/%
CaO	scCO ₂	120	1
<i>meso</i> Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	scCO ₂	120	73
<i>meso</i> Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	scCO ₂	240	81
<i>meso</i> Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	scCO ₂	15	31
<i>meso</i> Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	scCO ₂ -THF	15	wow! 58
<i>meso</i> Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	benzene	15	38
<i>meso</i> Al ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	THF	15	40

1) (a) A. Baiker, *Chem. Rev.*, **99**, 453 (1999). (b) J.-D. Grunwaldt et al., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **45**, 1 (2003).

2) T. Seki and M. Onaka, *Chem. Lett.*, **34**, 262 (2005).

3) C. Binet et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 123 (1996).

4) (a) T. Seki and H. Hattori, *Chem. Commun.*, 2510 (2001). (b) T. Seki et al., *J. Catal.*, **217**, 117 (2003).