



| | |
|--------------|---|
| Title | エポキシドの固体酸・塩基触媒上での異性化反応に関する研究 |
| Author(s) | 岡本, 康昭 |
| Citation | 大阪大学, 1972, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/2233 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

エポキシドの固体酸・塩基触媒上での
異性化反応に関する研究

岡 本 康 昭

目 次

| | |
|--|----|
| 序 論 | 1 |
| 第一章 プロピレンオキシドのゼオライト上での異性化反応 | 4 |
| 1-1 序 | 4 |
| 1-2 実 験 | 6 |
| 1-2-1 ゼオライト触媒の酸強度分布の熱的測定 | 6 |
| i) 試料 | 6 |
| ii) 装置及び測定法 | 6 |
| 1-2-2 ゼオライトの表面水酸基と重水素との交換反応 | 7 |
| i) 試料 | 7 |
| ii) 装置及び測定法 | 7 |
| 1-2-3 プロピレンオキシドのゼオライト触媒上での異性化反応 | 9 |
| i) 試料 | 9 |
| ii) 装置及び測定法 | 9 |
| 1-3 結果及び考察 | 11 |
| 1-3-1 ゼオライト触媒の酸強度分布の熱的測定 | 11 |
| i) 酸強度分布の熱的測定 | 11 |
| ii) 気体塩基の吸着による酸強度分布の推定 | 17 |
| iii) 残存表面水酸基と酸強度分布の関係 | 17 |
| 1-3-2 ゼオライトの表面水酸基と重水素との交換反応 | 19 |
| i) 個々の表面水酸基の交換反応活性と酸強度の関係 | 19 |
| ii) 交換反応の速度論的取り扱い | 25 |
| iii) 吸着水の影響 | 31 |
| 1-3-3 プロピレンオキシドのゼオライト触媒上での異性化反応 | 32 |
| i) 選択性と酸強度の関係 | 32 |
| ii) プロピレンオキシドのHYゼオライト及びシルネックス上で の吸着状態 | 34 |
| iii) 表面水酸基の活性と選択性 | 36 |
| iv) 反応機構 | |
| 1-4 まとめ | 41 |

| | | |
|-----|--|----|
| 第二章 | プロピレンオキシドの金属リン酸塩上での異性化反応 | 43 |
| 2-1 | 序 | 43 |
| 2-2 | 実験 | 43 |
| | ⅰ) 試料 | 43 |
| | ⅱ) 装置及び測定法 | 44 |
| 2-3 | 結果及び考察 | 45 |
| | ⅰ) 触媒の酸・塩基性質 | 45 |
| | ⅱ) プロピレンオキシドの異性化反応 | 47 |
| | ⅲ) 酸・塩基量と活性の関係 | 54 |
| | ⅳ) 反応機構 | 55 |
| 2-4 | まとめ | 57 |
| 第三章 | プロピレンオキシドのシリカマグネシア触媒及び金属酸化物上での異性化反応 | 58 |
| 3-1 | 序 | 58 |
| 3-2 | 実験 | 58 |
| | ⅰ) 試料 | 58 |
| | ⅱ) 装置及び測定法 | 59 |
| 3-3 | 結果及び考察 | 59 |
| | ⅰ) 触媒の酸・塩基性質 | 59 |
| | ⅱ) シリカマグネシア触媒の酸性質発現機構 | 60 |
| | ⅲ) シリカマグネシア及び金属酸化物触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応 | 62 |
| | ⅳ) n-プロパノール生成機構 | 69 |
| | ⅴ) 金属酸化物上での分子間水素移行反応 | 74 |
| | ⅵ) 選択性の塩基強度依存性 | 77 |
| | ⅶ) アリルアルコールの選択性 | 79 |
| 3-4 | まとめ | 82 |
| 第四章 | イソブチレンオキシドの酸・塩基触媒上での異性化反応 | 84 |
| 4-1 | 序 | 84 |
| 4-2 | 実験 | 84 |
| | ⅰ) 試料 | 84 |
| | ⅱ) 装置及び測定法 | 85 |
| 4-3 | 結果及び考察 | 85 |
| 4-4 | まとめ | 89 |
| 総括文 | 文献 | 90 |

序 論

固体酸触媒が前世紀の終りから今世紀の初めにかけて見出されて以来、固体酸及び固体塩基触媒に関する研究は非常に多い。その成果はいくつかの成書にまとめられている。^{1), 2)} 1950~1960年にかけて Walling³⁾ や Benesi⁴⁾ 及び Tamele⁵⁾ によって Hammett指示薬を用いての酸量や酸強度の測定がなされる様になって特に発展した。その内のいくつかの触媒は現在大々的に工業化されている。また、1960年前後にイオン交換したゼオライトが固体酸として活性を持つことが見出され、研究の発展に著しい貢献をした。

固体酸及び固体塩基触媒が利用される反応は、異性化、分解、縮合、脱水、脱水素、アルキル化、重合等であるが、いずれの場合にもその活性、選択性を決定する因子は主としてその触媒の酸及び塩基性質である。酸性質としては酸量、酸強度、またその酸点の種類としてブレンステッド酸、ルイス酸が考えられ、塩基性質としては、塩基量、塩基強度がある。従来固体酸・塩基触媒の研究は主として活性と酸・塩基性質特に酸・塩基量との間の関係を取扱ったものがほとんどである。触媒反応を扱う場合、選択性と活性の問題が、特に選択性が重要である。活性を決定する因子には主として酸・塩基量が、選択性に関しては強度が問題になると考えられる。しかし、選択性と酸・塩基との関係に関する研究は非常に少ない。酸強度と選択性の関係に関しては御園生等の n -ブテンの異性化反応^{9), 10)} の研究例があるが、塩基強度と選択性に関しては皆無に等しい。

酸・塩基が関与する反応で興味があるのは酸及び塩基の作用が共に必要な反応であり、すなわち酸・塩基二元機能を必要とする反応及びその機能をもつ触媒である。

本研究はエポキシ化合物の骨格異性化反応を種々の固体酸・塩基触媒を用いて、特にその選択性に注目し、酸・塩基性質の観点より系統的に研究したものである。

エポキシ化合物の反応は、有機化学の領域で種々の反応物質の付加反応がよく知られており、酸・塩基触媒及び置換基の種類による選択性は興味深い。¹¹⁾ また、金属及び錯体を用いての水素化反応も行なわれているが、^{12), 13)} 異性化反応に関しては現在、二・三報告されているにすぎない。松本等¹⁴⁾の金属触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応によるプロピオンアルデヒドとアセトンの生成、金等¹⁵⁾によるシアノコバルト錯体での水素化反応に伴う異性化反応によるケトンの生成が知られている。固体酸・塩基触媒上での異性化反応としては Mathieu 等^{15), 16)}によるリン酸リチウム及び酸化タングステン、酸化クロムの混合触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応によるアリルアルコールとプロピオンアルデヒドの生成に関する研究、Venuto 等¹⁷⁾による NaX, REX ゼオライト上で異性化反応が起こるといふ報告及び Fowler 等¹⁸⁾による塩基性リン酸リチウムを用いてアリルアルコールを選択的に生成する特許があるにすぎない。以上エポキシ化合物の固体酸・塩基触媒上での異性化反応に関しては系統的な研究はなく、選択性、反応機構の問題は未解決である。また、プロピレンオキシド以外のエポキシ化合物の異性化反応は報告されていない。

固体酸・塩基触媒上での反応を扱う場合、酸・塩基強度分布は重要な基本的知見を与える。酸・塩基強度分布の測定は現在 Tamele 法⁵⁾によるのが最も便利であるが、吸着指示薬の変色を見る方法であるので有色固体に対しては不可能かまたは非常な困難が伴う。そこで本研究では塩基の吸着熱の測定による酸強度分布の測定法を提出した。

また、ゼオライトに含まれている金属イオンをプロトンに交換した場合その表面水酸基がブレンステッド酸点として反応に関与してくるので、その各々の

表面水酸基の持つ活性を重水素との交換反応から推定し、プロピレンオキシドの異性化反応と結びつけた。その際速度定数を真の速度定数と吸着平衡定数に分離して測定することの重要性を指摘した。

尚本論文は著者が大阪大学大学院基礎工学研究科修士及び博士課程在学中に研究した結果をまとめ、下記の既発表及び未発表論文に新たに実験事実、考察を加えたものである。

1. The distribution of the acid strength on zeolite catalyst
— estimation from the heat of adsorption —
Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3353 (1970)
2. Exchange reaction of deuterium with the hydroxyl groups of zeolite catalysts
T. Imanaka, Y. Okamoto and S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Japan, 45, No3 (1972)
3. Isomerization of propylene oxide on zeolite catalysts
T. Imanaka, Y. Okamoto and S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Japan, in press
4. Isomerization of propylene oxide on metal phosphate catalysts
T. Imanaka, Y. Okamoto and S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Japan, 45, No 5 or 6 (1972)
5. Isomerization of propylene oxide on metal oxides and silica-magnesia catalysts
Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Japan, in press
6. Hydrogen transfer reaction between alcohol and ketone on metal oxides
Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Japan, in press

第一章 プロピレンオキシドのゼオライト上での異性化反応¹⁹⁾⁻²¹⁾

1-1 序

ゼオライトはシリカとアルミナからなる鉱物であり種々の結晶構造を持つ。そして、結晶構造を持つ事によって生じる負電荷をおぎなう為アルカリあるいはアルカリ土類金属等を含んでいる。それらの金属イオンは他の陽イオンによって容易にイオン交換される。また、ゼオライトはその結晶構造により Faujasite, mordenite, chabasite 属等に分類される。触媒として用いる以外に、結晶構造及びその内包している金属イオンにより細孔径が異なるため、分子ふるい (Molecular sieve) として種々の分子の分離に利用される。しかし、アルカリ金属をアルカリ土類金属でイオン交換したゼオライトが固体酸であることが見出され²²⁾、種々の炭化水素の接触分解に優れた活性を持つ事が⁶⁾⁻⁸⁾知られる様になったのは、1960年代に入ってからである。それ以来、種々の陽イオン交換されたゼオライトの研究がなされている。詳細に関しては、成書²³⁾や総説¹⁷⁾²⁴⁾が多く出されている。

ゼオライトの持つ活性は次の二つの考え方で説明される。一つは表面に存在する金属イオンとプロトンと交換して生じる表面水酸基や吸着水の分極による酸点が活性点であるとするものであり²²⁾²⁵⁾²⁶⁾、一つはゼオライトの結晶構造内に存在する陽イオンによる電場によって反応分子が分極、活性化され、触媒作用を呈すという考え方である²⁷⁾²⁸⁾。しかし、微量の水の添加²⁵⁾²⁶⁾、HClの添加²⁹⁾等により活性が大きくなるという報告も多く、ゼオライトが活性を持つ原因をその酸性質に求める方が自然であろう。

序論でも述べた様に固体酸上での反応の選択性及び活性はその酸強度分布によって決定される。現在白色の固体酸に対しては Tamele 法⁵⁾が便利である。し

かし有色の固体に関しては困難であり，また連続的な値が得られないこと，また指示薬の範囲を越える値が求められない不利がある。酸性質を求める一般的な方法として，紫外，可視スペクトルによる方法³⁰⁾も開発されているが複雑である。吸着熱の測定による酸強度分布の測定は，Richardson³¹⁾等によって行なわれているが平均の酸強度を求めているにすぎない。Zettlemoyer等³²⁾は熱量計で種々の気体塩基の吸着量に対する吸着熱を求め，そのプロットの勾配から微分吸着熱と吸着量の間係を求めている。本研究では指示薬法の欠点を補うために，微少熱量計を用いて溶液からの塩基の微分吸着熱より酸強度分布を推定する簡単な方法を提出した。その結果ゼオライトは二つの酸強度の所でピークのある分布を持ち，それらは残留表面水酸基と関係していると結論した。個々の表面水酸基の活性と酸強度という問題を明らかにするため表面水酸基と重水素との交換反応を行なった。

ゼオライトの金属イオンをプロトンにイオン交換したゼオライトは非常に優れた触媒活性を持つ。赤外スペクトルを用いたプロトン型のゼオライトの表面水酸基の挙動に関する報告は多く，2，3種類の表面水酸基を持つことが知られている。³³⁾しかし，その各々の表面水酸基の酸強度，触媒活性についての知見は，塩基物質³⁴⁾，オレフィン^{35) 36)}やクメン³⁷⁾との反応中の相互作用の大きさから推定されているにすぎない。本研究においては赤外線吸収スペクトルを用いて各々の表面水酸基の触媒活性を重水素との交換反応活性から推定することを試みた。その際見かけの速度定数を真の速度定数と重水素の吸着平衡定数に分離することの重要性を指摘した。これはまた，一般の触媒反応を扱う場合も重要である。その結果個々の表面水酸基について活性の大きさを推定することができ，HYゼオライトの場合には酸強度との関係も明らかにした。

以上の研究で得られた個々の表面水酸基の活性及び酸強度等の概念を基にして，プロピレンオキシドのゼオライト上での異性化反応を行なった。プロピレ

ンオキシドのゼオライト触媒上での異性化反応に関しては Venuto 等¹⁷⁾の報告のみであり、しかも単にアセトン、プロピオンアルデヒド及びアリルアルコールを生成するというのみで皆無に等しい。本研究では種々の金属イオン、プロトンでイオン交換したゼオライトの酸強度とプロピレンオキシドの異性化反応の選択性に重点をおいて研究し興味ある結果を得た。その選択性の酸強度依存性は、プロピレンオキシドの吸着状態を赤外線吸収スペクトルでとらえることにより、反応機構との関連で説明されることが明らかとなった。また、表面水酸基と反応物質との間の相互作用の大きさ（すなわち個々の表面水酸基の酸強度）と選択性、活性との関係をも検討した。

1-2 実験

1-2-1 ゼオライト触媒の酸強度分布の熱的測定

i) 試料

測定に使用したゼオライトは 13X, 10X (Union Carbide Company) 及び 13X を硫酸銅の水溶液を用いて銅イオン交換したゼオライト CuX (イオン交換率: 48.1%) である。吸着させる塩基として n-ブチルアミンをベンゼン溶液として用いた。使用したアミン濃度は 0.165~0.0025N である。ベンゼンは試薬特級品を金属ナトリウムで脱水蒸留して用いた。

ii) 装置及び測定法

ゼオライト触媒はガラスアンプル中にて 400°C で数時間加熱排気した後アンプル管を封じ切り測定に供した。アンプル管を n-ブチルアミンのベンゼン溶液中で破壊し、ゼオライトをアミン溶液中に 25°C で浸した時発生する全熱量は微量熱量計 (応用電気製) を用いて測定する。測定後ゼオライトを含むアミン溶液を濾過し、濾液に水を加えアミンを水中に抽出しながらフェノールフタレインを指示薬として塩酸で滴定し残存アミン濃度を測定し、ゼオライト上

へのアミンの吸着量を求めた。

種々の温度における化学吸着量はサーモバランス（島津製作所）を利用して次の如く測定した。ゼオライトを 400°C で重量変化がなくなるまで窒素ガス気流中で加熱した後、測定温度まで冷却後、 n -ブチルアミンを流し吸着させた。アミンの供給を止めた後、物理吸着アミンを取り除くため、測定温度で窒素ガスを流し、重量変化がなくなった時点で吸着前後の重量変化を n -ブチルアミンのその温度における化学吸着量とみなした。

それらのゼオライト上の残存表面水酸基は重水で重水素化し、赤外線吸収スペクトルでその挙動を調べた。ゼオライトは約 $5\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧をかけDiskにした後、赤外線吸収スペクトル測定用セル中で $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ で加熱排気し測定した。

1-2-2 ゼオライトの表面水酸基と重水素との交換反応

i) 試料

13X, 10X及びNaYゼオライトを NH_4Cl を用いてそれらのゼオライトに含まれている Na^+ あるいは Ca^{++} イオンを NH_4^+ イオンで通常のイオン交換法により交換した。 400°C で加熱排気し NH_3 を脱離させる事により、HX, CaHX及びHYゼオライトを調製した。それぞれのゼオライトのイオン交換率は炎光光度計で分析決定した。HX, HYの交換率は75%, CaHXに関しては65%である。化学分析の結果によると各ゼオライトのSi/Al比はHXで1.4, CaHXで1.2, HYで2.5であった。また、ゼオライトとシリカゲルの比較のために用いたエアロジルは市販品を用いた。重水素（高千穂商事）は99.5%の純度である。

ii) 装置及び測定法

ゼオライトは約 $10\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧下でDiskにした後、赤外線吸収スペクトルの実験に用いた。その厚さは $7\sim 10\text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。使用した赤外セル

は Fig1-1に示した。ゼオライトの Disk はセル中央部で加熱され，赤外線吸

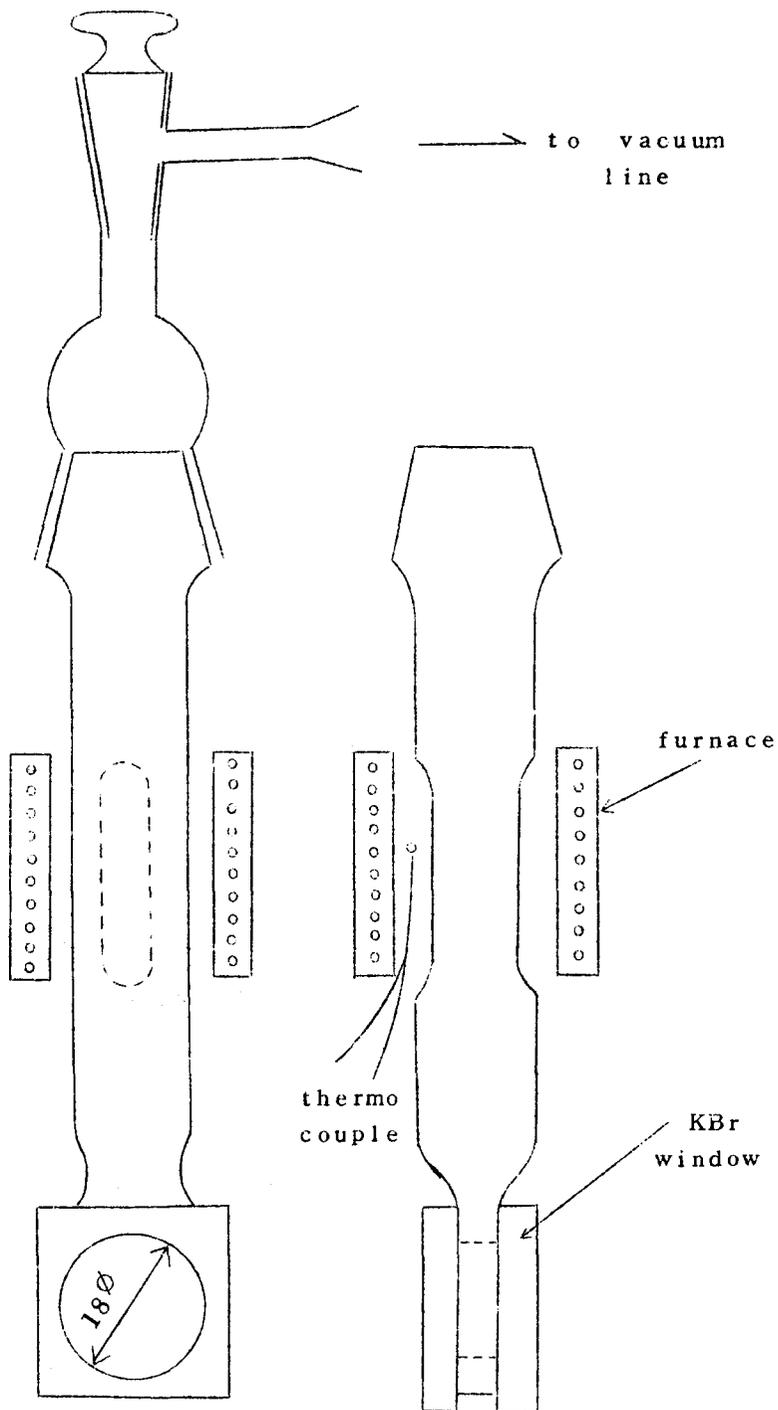


Fig1-1 I. R. cell

収スペクトルの測定の際には KBr の窓板のついた測定部に移される。赤外線吸収スペクトルの測定は室温で行なう。赤外分光器は日立製 EPI-G 型の複光束分光器を用いた。まず加熱部で HX, HY, CaHX, エアロジルの Disk をそれぞれ 300, 400, 350 及び 500°C で 14~16 時間 10^{-5} mmHg の真空下で加熱排気後、赤外線吸収スペクトルを測定する。次に加熱部に Disk を移し、反応温度にした後重水素を所定量導入し、所定時間反応を行なわせた後、赤外線吸収スペクトルを室温で測定する。この操作を繰り返す。反応温度は HX, HY, CaHX 及びエアロジルに対して各々 260~300, 280~300, 300~330 及び 400~450°C である。

H-D 交換反応に及ぼす吸着水の影響の研究においては、まず微量の水を吸着させるため、 10^{-3} mmHg で 6 時間だけ排気し、残存吸着水を残こした。次に更に少量の水を吸着させるため、上記の排気条件後、極微量の水を含む重水素を導入して反応を行なった。

1-2-3 プロピレンオキシドのゼオライト触媒上での異性化反応

i) 試料

NaY, 10X, HY ゼオライトは 1-2-1, 1-2-2 に用いたものと同じである。PtY, PdY 及び PdHY は NaY 及び NH₄Y を塩化白金酸及びパラジウムテトラアンミンジクロライド (PdCl₂(NH₃)₄) を用いて、それぞれ Na⁺ 及び NH₄⁺ を Pt⁺⁺, Pd⁺⁺ でイオン交換する事により調製した。イオン交換率は PtY, PdY : 3.8%, PdHY : 6.9% である。PyHY は HY を 150°C で 30 分間ピリジン蒸気 にふれさせた後、 10^{-4} mmHg の真空下で 1 時間 150°C で加熱排気した触媒である。シリカゲルは水沢化学のシルネックス (P-526N) を用いた。反応物であるプロピレンオキシドは試薬特級品をそのまま用いた。

ii) 装置及び測定法

プロピレンオキシドの異性化反応は真空ラインを用いた回分式反応器で行な

った。反応器中の触媒を 10^{-4} mmHg の真空下で 400°C , 4時間加熱排気した後, 反応温度 (100°C) まで温度を下げプロピレンオキシドを導入し, 1時間後液体窒素温度で反応器中の反応生成物を集めガスクロマトグラフィーで分析した。触媒量は全ての場合 0.5 g で, 反応圧は触媒上へのプロピレンオキシドの吸着等による減少を補いながら 10 cmHg に保った。触媒上へのピリジン, プロピレンオキシドの吸着状態は赤外線分光器 (日立製 EPI-G 型複光束分光器) で研究した。赤外線吸収スペクトル測定用の試料の調製は 1-2-1, 1-2-2 と同様である。触媒の酸強度の測定は試料を 400°C , 4時間アンブル管中で加熱排気後アンブル管を封じ切り, ベンゼン中でアンブル管を破壊し, 試料を空気に触れさせることなく Tamele 法⁵⁾ により測定した。用いた指示薬を Table 1-1 に示す。

Table 1-1 Basic indicators for the measurement of acid strength

| Indicators | Colour | | PKa |
|------------------------|------------|-----------|-------|
| | Base-form | Acid-form | |
| Neutral red | yellow | red | + 6.8 |
| Methyl red | yellow | red | + 4.8 |
| Phenylazonaphthylamine | yellow | red | + 4.0 |
| Dimethyl yellow | yellow | red | + 3.3 |
| 2-Amino-5-azotoluene | yellow | red | + 2.0 |
| Crystal violet | blue | yellow | + 0.8 |
| Benzalacetophenone | colourless | yellow | - 5.6 |
| Anthraquinone | colourless | yellow | - 8.2 |

1-3 結果及び考察

1-3-1 ゼオライト触媒の酸強度分布の熱的測定

i) 酸強度分布の熱的測定

ゼオライトの表面の性質は表面に残存している吸着水の量に大きく依存していると考えられ、酸強度分布も変化すると推定される。ある固体を溶液に浸した時発生する熱すなわち湿潤熱 (Heat of immersion) は、液体及び固体の表面エネルギーと液体分子と固体表面との相互作用のエネルギーを含んでいる。Fig 1-2 に 13X, 10X の排気温度変化によるベンゼン中への湿潤熱の

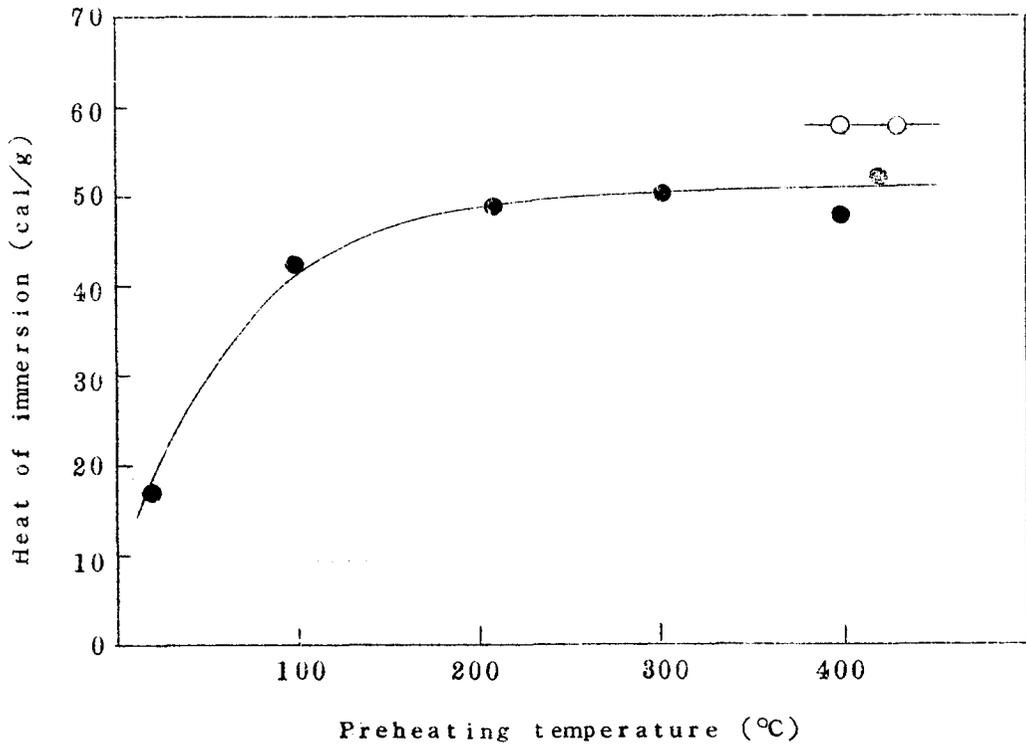


Fig 1-2 Dependency of heats of immersion in benzene on preheating temperature, ●; 13X, ○; 10X

変化を示した。300°C以上ではほぼ湿潤熱は一定となり、表面状態が一定となっていると考えられる。また、ゼオライト10Xの各種温度での脱水量(Fig 1-3)及び赤外線吸収スペクトルを測定すると、同様に300°C以上では一

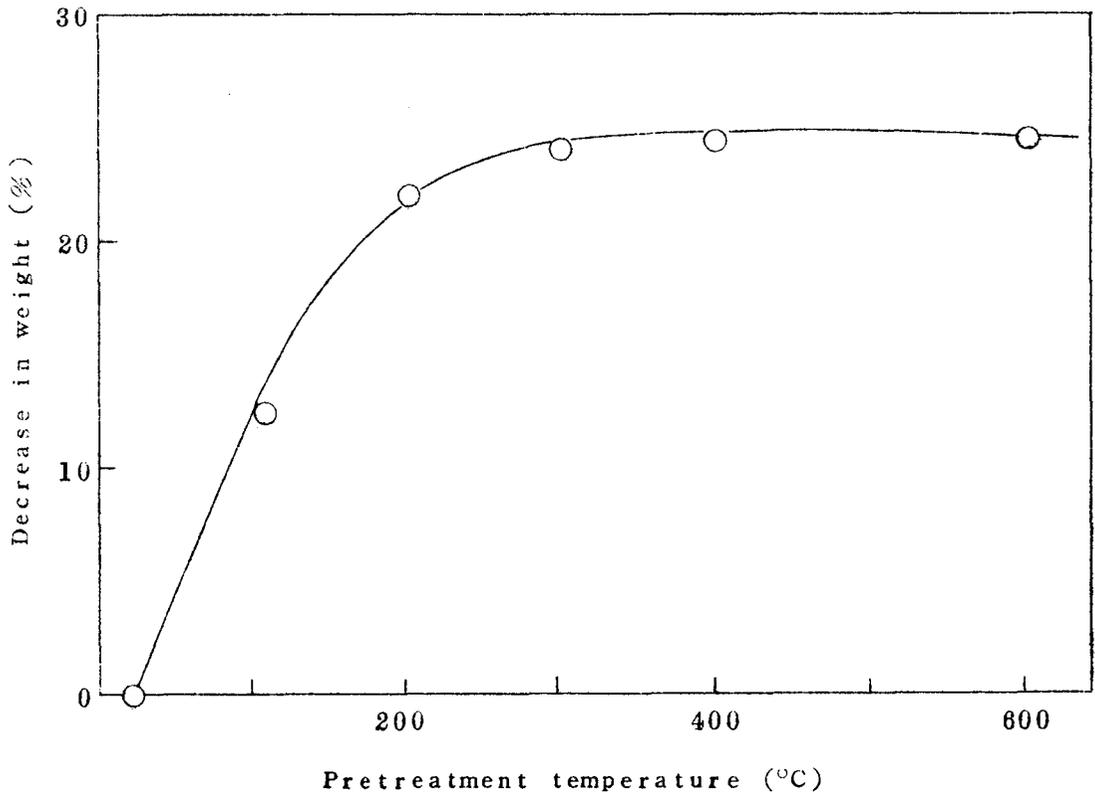


Fig 1-3 Dehydration of zeolite 10X

定となり、湿潤熱が吸着水量に依存する事がわかる。以下の酸強度測定に用いたゼオライト触媒はいずれも400°Cで加熱排気して表面状態を一定にした。

固体酸触媒上の酸強度分布は塩基の酸点への吸着の際発生する微分吸着熱より求めることができる。本研究ではn-ブチルアミンのベンゼン溶液からの固体表面への吸着熱とサーモバランスを用いた飽和化学吸着量の測定からアミ

ンの微分吸着熱を求め、酸強度分布を推定した。

n-ブチルアミンのベンゼン溶液中にゼオライトを浸した時発生する全熱量は測定することができる。この発生する熱量はn-ブチルアミンの酸点への吸着熱と触媒のベンゼン中での湿潤熱を含んでいる。表面は全てベンゼンとアミンで被われていると考えられるので次式が成立する。

$$\theta_A + \theta_B = 1 \quad (1)$$

$$Q_T(\theta_A, \theta_B) = Q_A(\theta_A, \theta_B) + Q_B(\theta_A, \theta_B) \quad (2)$$

ここで θ_A, θ_B はアミン及びベンゼンの表面被覆率を示す。 Q_T, Q_A, Q_B はそれぞれ θ_A, θ_B の関数であり、各々全発生熱、アミンの酸点への吸着による積分吸着熱、ベンゼンの湿潤熱を示しその単位はcal/gである。ここでアミンとベンゼン間の表面上での相互作用を無視し、ベンゼンの湿潤熱の表面上での分布をアミンの吸着熱分布に比して小さいとして無視すると、 $Q_B(\theta_A, \theta_B)$ は $Q_B^\circ \times \theta_B$ で表わされる。 Q_B° はアミンが吸着していない時のベンゼン中での湿潤熱である。それ故(1), (2)式より

$$Q_T(m_A) = Q_A(m_A) + Q_B^\circ [1 - (m_A/m_A^\circ)] \quad (3)$$

$$\theta_A = m_A/m_A^\circ \quad (4)$$

と書ける。ここで m_A はアミンの吸着量(mol/g), m_A° は飽和吸着量である。 m_A° は吸着熱からは求め難いので、サーマノバランスを用いて25°Cでの飽和化学吸着量から求めた。 m_A° の値は13X, 10X及びCuXについてそれぞれ2.7 mmol/g, 3.2 mmol/g及び2.7 mmol/gであった。Fig1-4に13X, 10X及びCuXに対する $Q_T(m_A)$ とn-ブチルアミンの吸着量の関係を図示し、Fig1-5に $Q_A(m_A)$ を示した。n-ブチルアミンの微分吸着熱は(5)式より求めることができる。

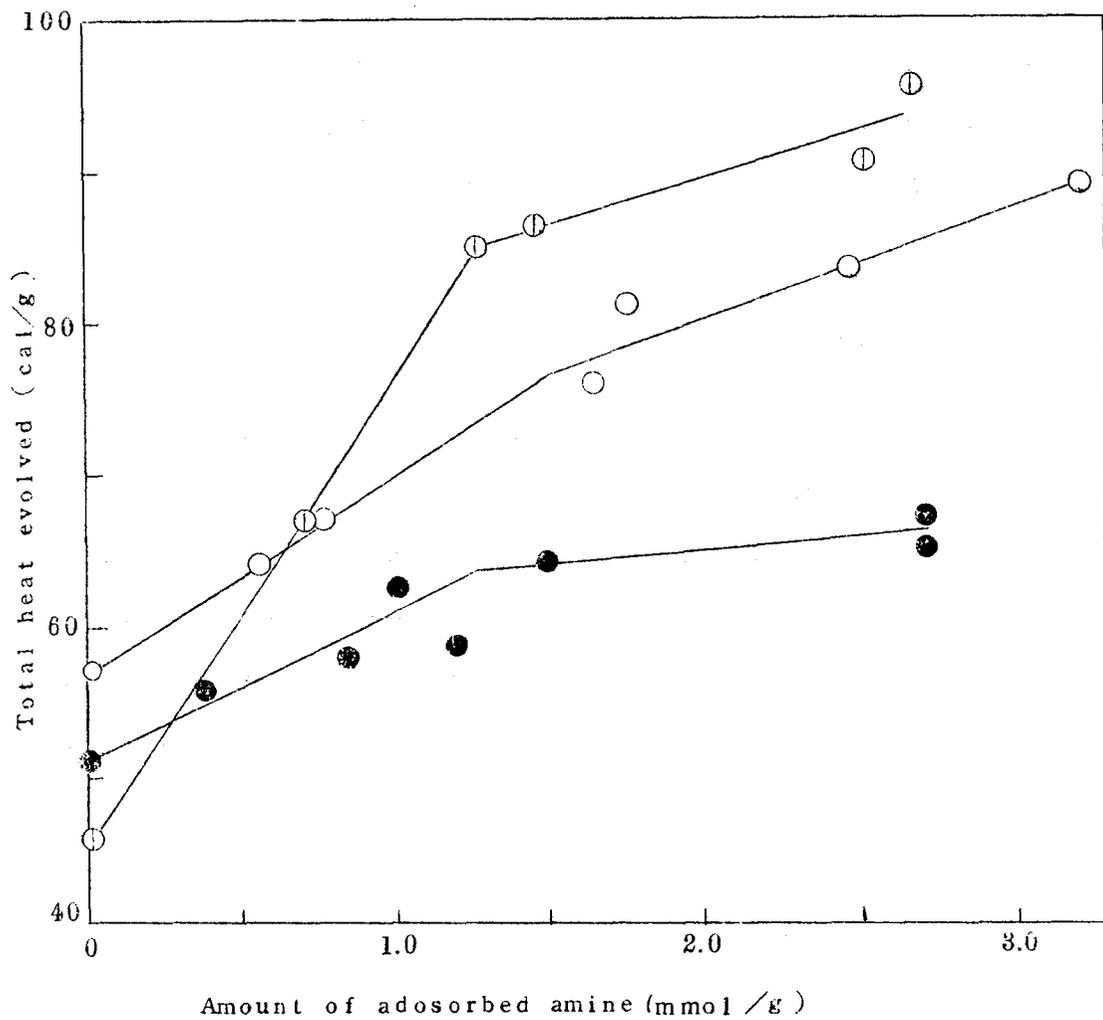


Fig1-4 Total heat evolved in system vs. amount of adsorbed n-butylamine
 ●: 13X, ○: 10X, ⊙: CuX

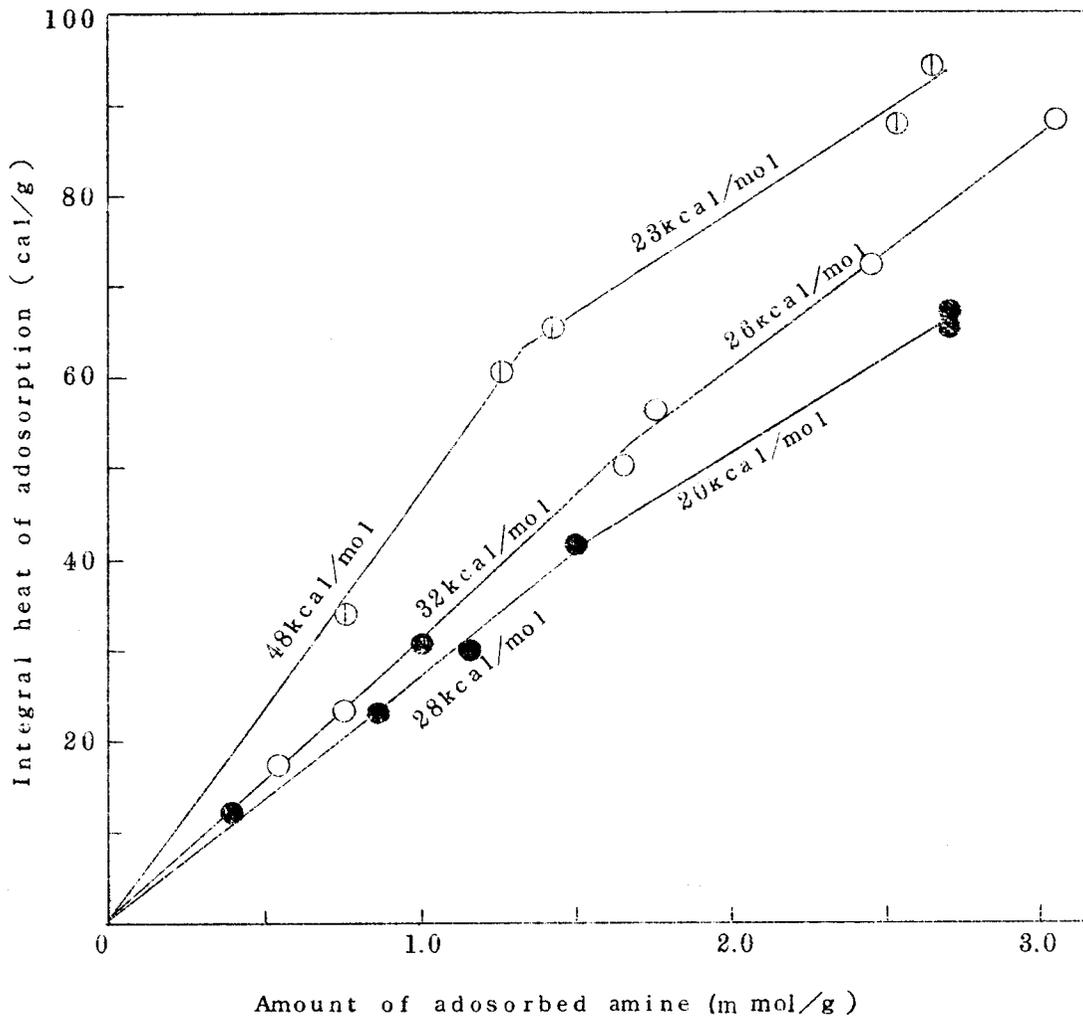


Fig 1-5 Integral heat of adsorption of n-butylamine vs. amount of adsorbed amine. Numerical values are differential heats of adsorption calculated from equation (5). ●: 13X, ○: 10X, ⊙: CuX

$$dQ_A(m_A)/dm_A = dQ_T(m_A)/dm_A + Q_E^0/m_A^0 \quad (5)$$

Fig 1-5 の曲線はほぼ2本の直線と見なす事ができ、(5)式よりそれぞれの直線の示す微分吸着熱は各直線の勾配より求まり、Fig 1-5 に示すように13X : 2.8 及び 2.0 Kcal/mol, 10X : 3.2 及び 2.6 Kcal/mol, CuX : 4.8 及び 2.3 Kcal/mol である。故に酸強度分布は Fig 1-6 に示すようになる。ここ

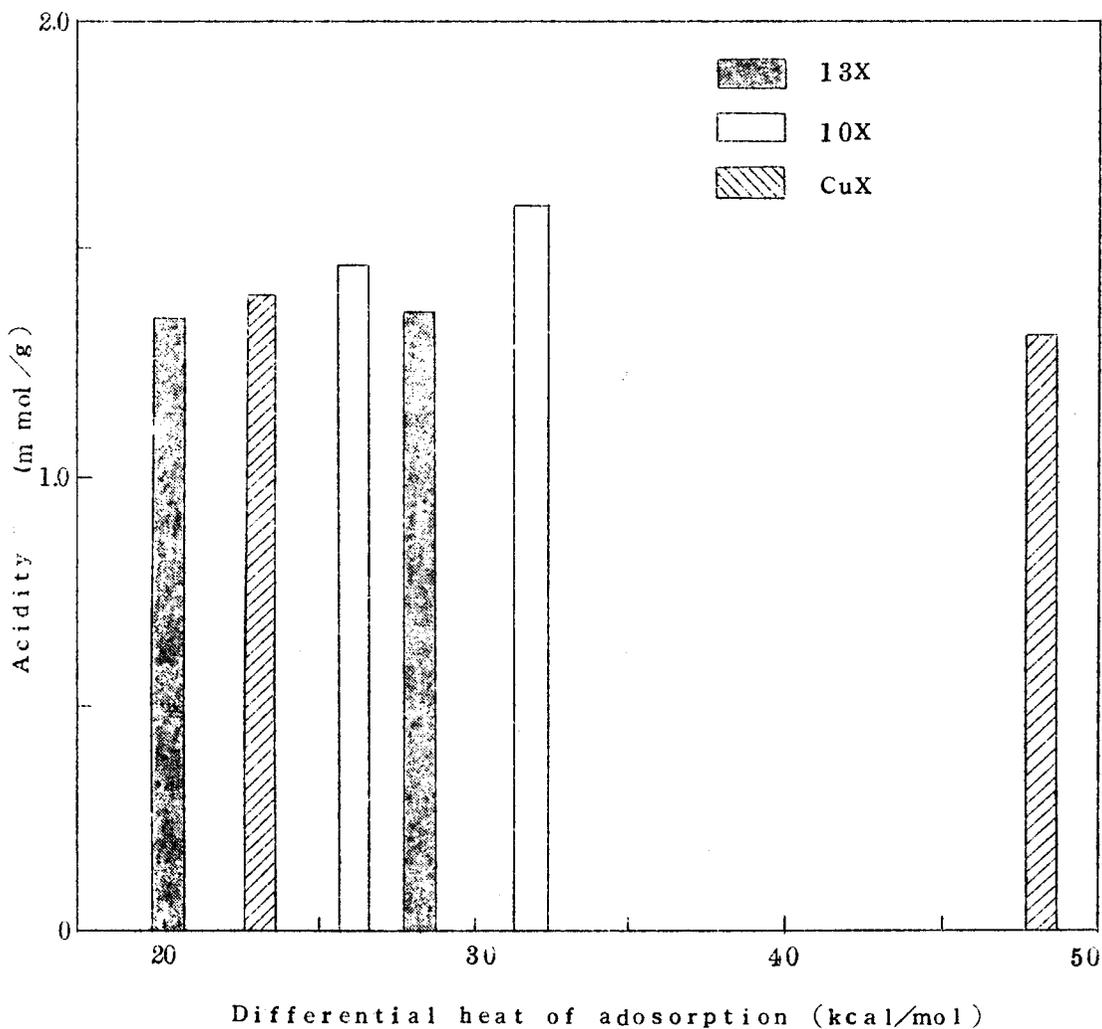


Fig 1-6 Distributions of acid strength

で興味あるのは次の点である。(1)いずれのゼオライトにおいても酸強度分布は2種の酸強度の所でピークを持つ。すなわち2種の酸点からなっていると推定される。(2)それぞれのゼオライトの酸強度の強い方の酸点は交換カチオン依存性があるが弱い方の酸強度に相当する酸点はカチオン依存性がほとんど見られない。反応活性は強い酸強度の酸点によってほぼ決定されると考えられるので、よく知られている様に、これらの事実は種々の反応においてゼオライトのカチオンを他の金属イオンでイオン交換すると活性が大きく変化するという事実^{6)~8)}によく対応している。

ii) 気体塩基の吸着による酸強度分布の推定

酸強度分布は種々の温度における残存吸着塩基量からも求めることが可能である。³⁸⁾先に測定したゼオライトについて求めた結果をFig 1-7に示す。すなわち化学吸着しているn-ブチルアミン量は10X, 13Xの場合いずれも150°C前後で曲線が折れ曲り、2種の異なる酸強度を持つ酸点からなっていると予想される。これは先に熱的に求めた結果と一致している。CuXの場合にはn-ブチルアミンが分解し、100°C以上では測定できなかった。気体塩基の吸着による方法では定量的に種々の触媒について比較する事は困難であり、定性的にしかなることができないと考えられる。

iii) 残存表面水酸基と酸強度分布の関係

ゼオライトは吸水性が強く400°Cで真空中で加熱排気をしても残存表面水酸基及び吸着水を見出す事ができる。ゼオライトが完全な結晶構造を持っている場合には表面水酸基は存在しないが、実際には結晶が不完全な部分及び加熱等の処理に伴う結晶構造の破壊が起り、残存表面水酸基を赤外線吸収スペクトルで検出することができる。また吸着水はゼオライトに含まれているカチオンによって分極され、ブレンステッド酸として働くと考えられる。例えばHirshler²²⁾は次のように考えている。本研究においても13X, 10X及び

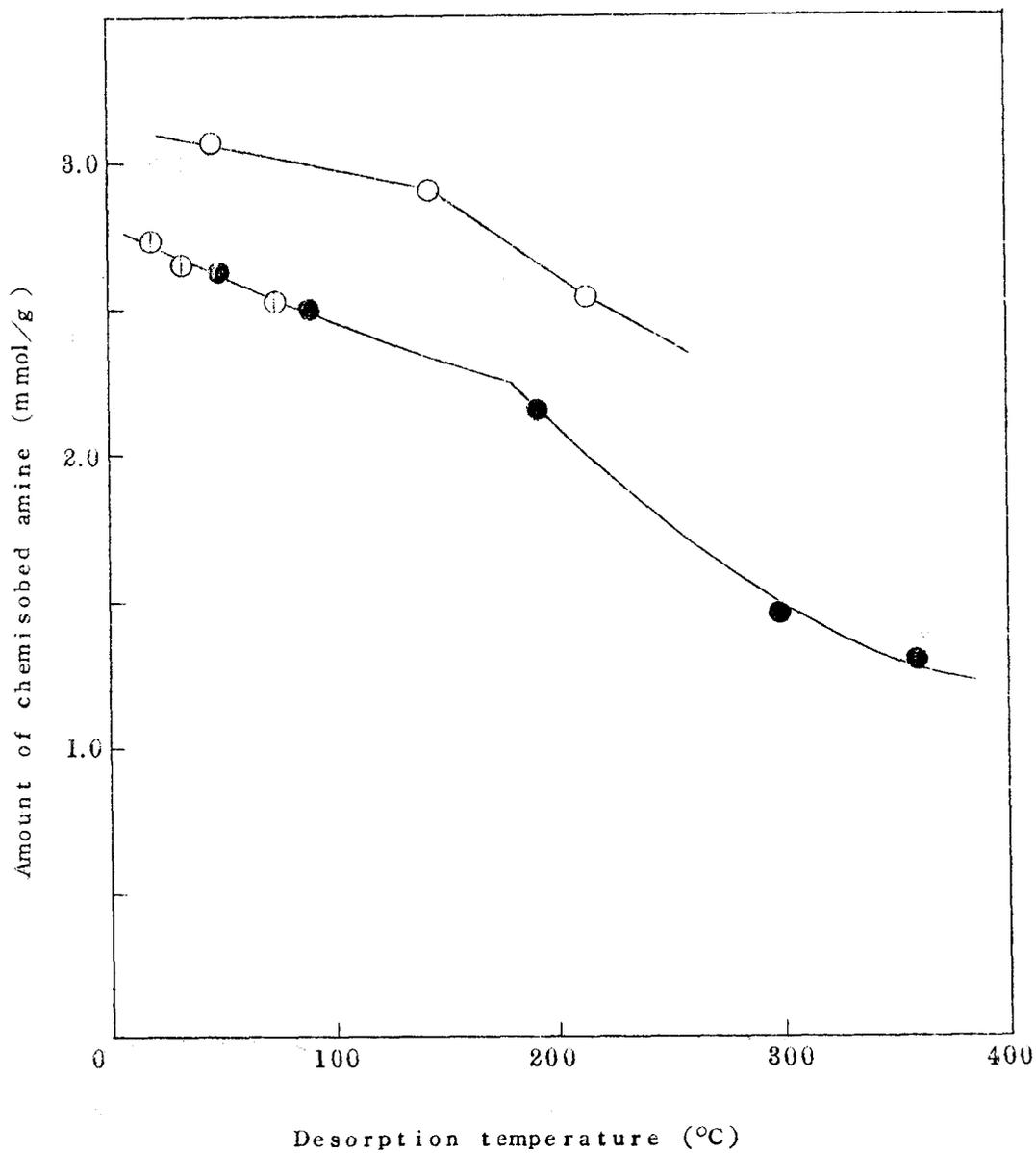
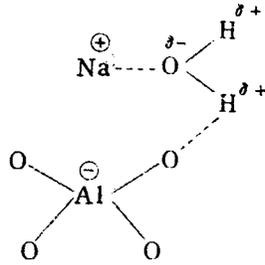


Fig 1-7 Temperature dependency of chemisorbed amount of n-butylamine
 ●; 13X, ○; 10X; ⊙; CuX



CuXの赤外線吸収スペクトルを測定すると、Fig 1-8に示すように残留表面水酸基の存在する事が見出された。但し、OHによる吸収の出る $3750\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ の領域は窓板上の吸着水、空気中の水の吸収と重なり、また散乱も大きく測定が困難であるのでOHを重水でODに交換し赤外線吸収スペクトルを測定した。Fig 1-8より 2733 cm^{-1} は三つのゼオライトに共通して存在し、 2699 cm^{-1} の吸収は10X及びCuXに存在する。それらの 2733 、 2699 cm^{-1} の表面水酸基はカチオンに依存しないと考えられるが、一番低波数に現われる吸収(CuX: 2645 cm^{-1} 、10X: 2665 cm^{-1} 、13X: 2668 cm^{-1})はカチオンによって変化する。すなわちカチオン依存性のある水酸基とない水酸基に分けて考えられる。この事実は熱的に酸強度分布を測定した時に2種の酸強度の内、強い方に対応する酸点はカチオン依存性があり、弱い方に対応するものは依存性がない事実に対応している。カチオン依存性のある表面水酸基の波数と酸強度の関係をFig 1-9に示す。すなわち直線関係が存在する。これらの事実より強い方の酸強度に対応するのは最も低波数の表面水酸基であり、この水酸基が触媒活性を有すると推定され、それよりも高波数の表面水酸基は重要でないと考えられる。

1-3-2 ゼオライトの表面水酸基と重水素との交換反応

1) 個々の表面水酸基の交換反応活性と酸強度の関係

実験に用いたゼオライト触媒及びエアロジル表面水酸基の重水素との交換

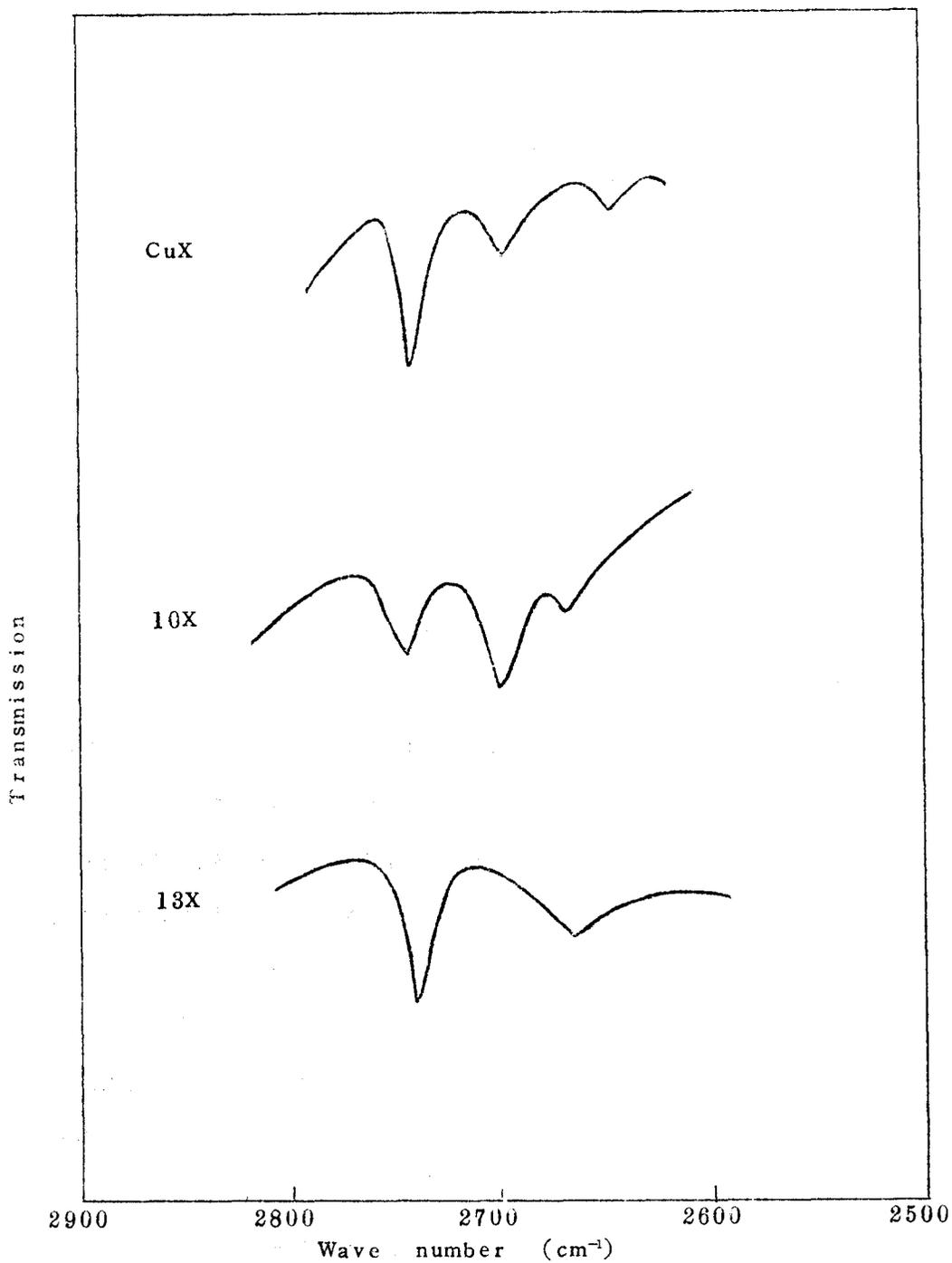


Fig1-8 I. R. spectra of residual surface OD groups on zeolite

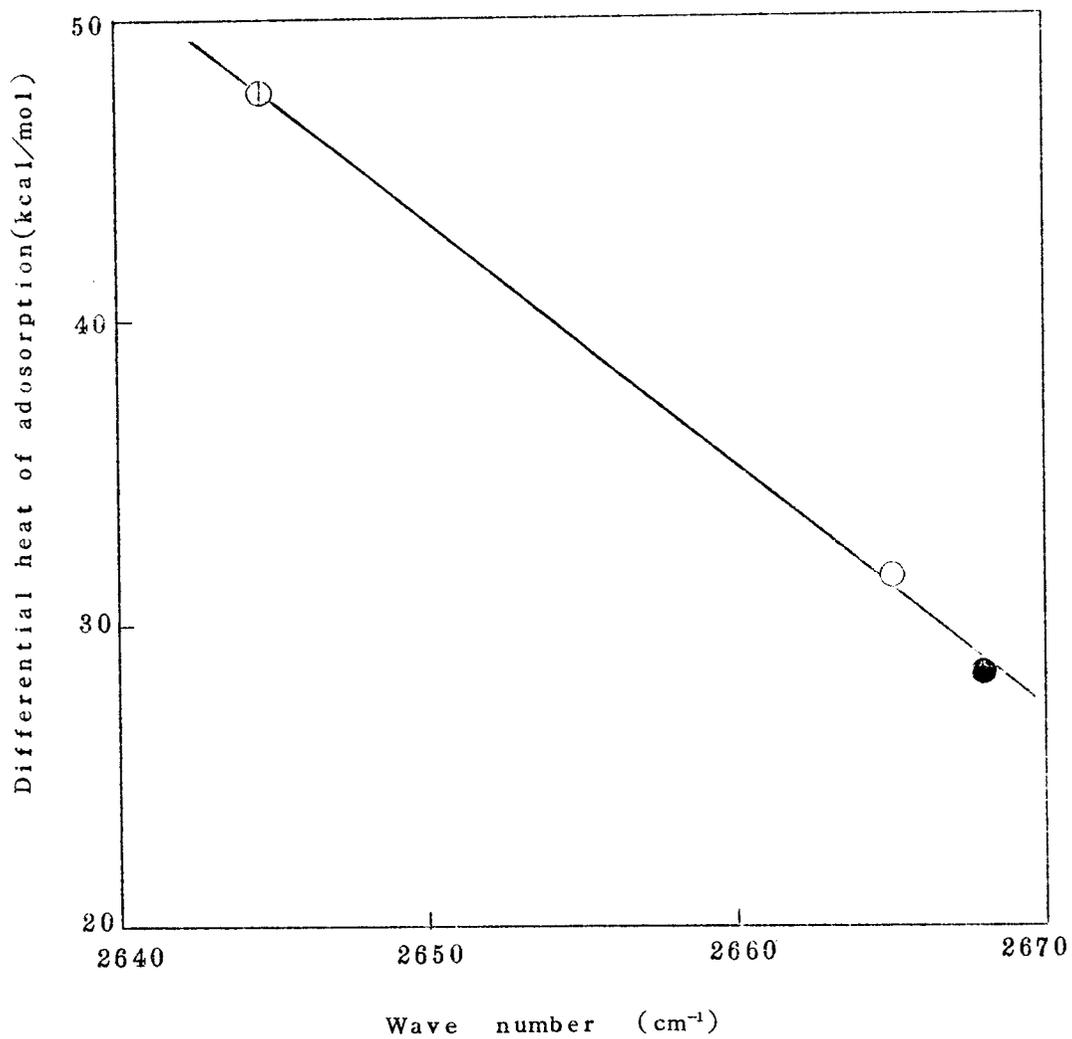


Fig 1-9 Relation between differential heats of adsorption of n-butylamine and frequencies of residual surface OD groups ●: 13X, ○: 10X, ⊙: CuX

反応の代表的な赤外線吸収スペクトルの経時変化を Fig 1-10 に示す。例え

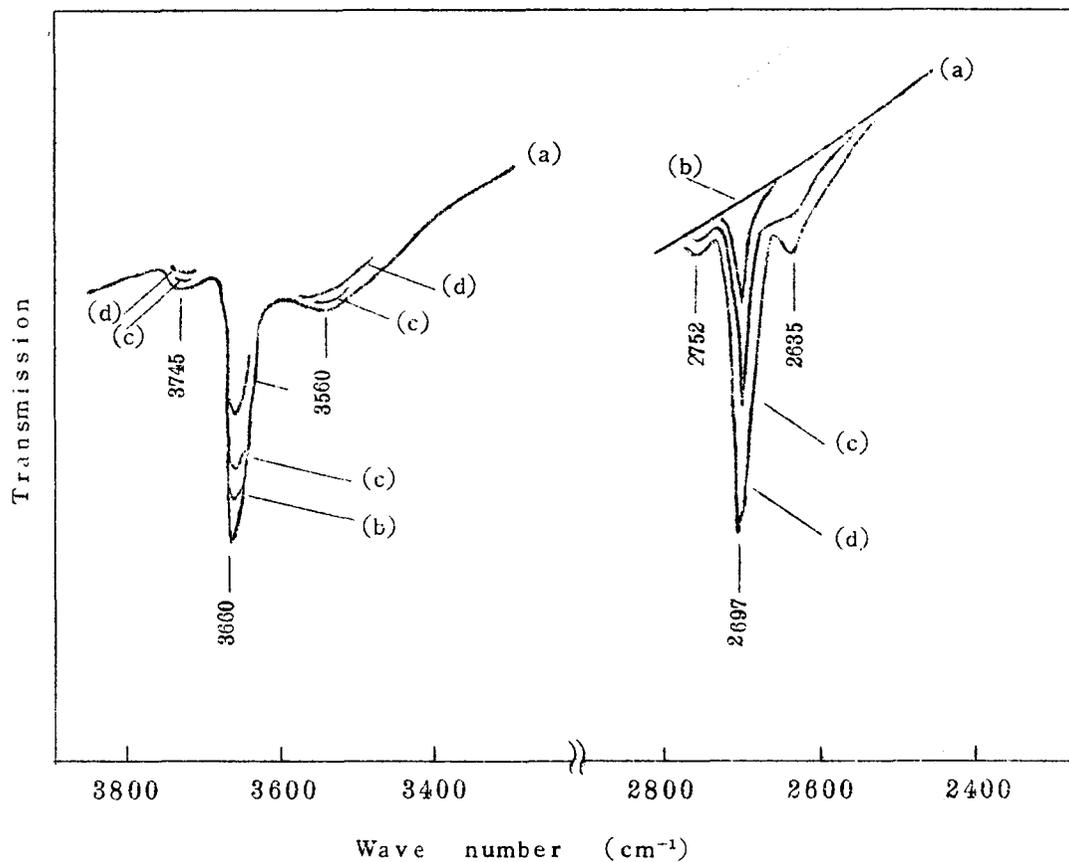


Fig 1-10 a Typical infrared spectra of HX as a function of time of treatment with D_2 (13.95 cmHg) at $280^\circ C$: (a), 0; (b), 1; (c), 3; (d), 7 hr

ば、HX ゼオライトの場合には重水素との交換反応を行なう前は 3745 , 3660 及び 3560 cm^{-1} に表面水酸基の吸収が存在するが、反応が進行するに従い 2752 , 2697 及び 2635 cm^{-1} に吸収を持つ OD の吸収が出

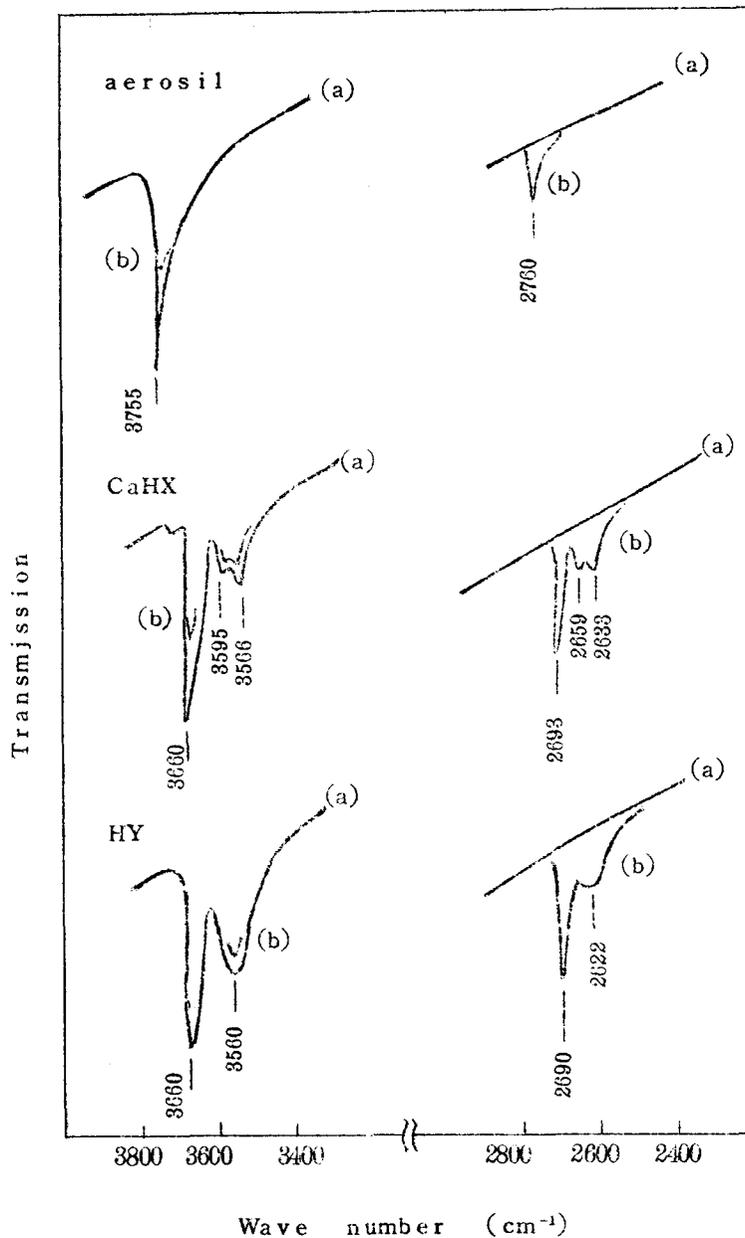


Fig 1-10 b. Typical infrared spectra of OH and OD groups on HY, CaHX, and aerosil: (a), before exposure to D₂; (b), after exposure to D₂

現して来る。他のゼオライト及びエアロシルのOHとODの波数をまとめて Table 1-2 に示した。

Table 1-2 Wave numbers of OH and OD groups

| sample | wave number of OH group cm^{-1} | wave number of additional OD group cm^{-1} |
|---------|--|---|
| HX | 3745 | 2752 |
| | 3660 | 2697 |
| | 3560 | 2635 |
| HY | 3660 | 2690 |
| | 3560 | 2622 |
| CaHX | 3660 | 2693 |
| | 3595 | 2659 |
| | 3566 | 2633 |
| aerosil | 3755 | 2760 |

各表面水酸基の反応性は定性的には次の様になる。HYゼオライトの場合には 3660 cm^{-1} の表面水酸基は他の表面水酸基よりも活性がある。そして最も低波数の表面水酸基が続き、 3745 cm^{-1} の表面水酸基は小さい活性しか持たない。HYの場合には 3660 cm^{-1} の表面水酸基は 3560 cm^{-1} の水酸基より少し活性が高いだけである。これはHYの表面水酸基とオレフィン^{35) 36)}、塩基³⁴⁾及び芳香族化合物⁷⁾などが吸着する際の相互作用の受け方から予想される結果と一致する。CaHXゼオライトの場合には重水素圧が 15 cmHg より低い時には 3566 cm^{-1} の水酸基が最も活性を持ち、 3660 cm^{-1} がこれに続き 3595 cm^{-1} は最も活性が低い。しかし反応圧が 20 cmHg より高いと 3595 cm^{-1} が最も

高活性になる。^{*)} エアロジル上の 3755 cm^{-1} の表面水酸基は最も活性が低い。これはシリカゲルがゼオライトに比べて種々の反応において低活性でありまた、酸強度も弱いことに対応している。

各々の表面水酸基の酸強度を測定することは困難であり、著者等¹⁹⁾ が酸強度の熱的測定による酸強度分布の測定で推定した例以外にはほとんど報告されていない。⁶⁴⁾ HYゼオライトの場合には、ピリジンで高波数の表面水酸基のみを被毒可能なことにより求められる。すなわち、ピリジン蒸気にふれさせた後加熱排気 (150°C , 1時間) すると、 3660 cm^{-1} の表面水酸基のみ消失し、 3560 cm^{-1} の水酸基は残る (Fig 1-11)。これを Hammett の指示薬を用いて酸強度を測定すれば 3560 cm^{-1} の水酸基の酸強度のみ測定できる。すなわち 3660 cm^{-1} の水酸基の酸強度は $H_0 = -5.6$ であるが、 3560 cm^{-1} の水酸基の場合には $H_0 = +4.8$ である。よって酸強度の強い方が交換活性も大であることが明らかである。

ii) 交換反応の速度論的取り扱い

重水素がゼオライトやエアロジル表面にラングミュア型の吸着をし、OH と交換反応する段階が律速と考えれば、次の(1)式が成立する。

$$-\frac{d(\text{OH})}{dt} = \frac{kKP}{1+KP}(\text{OH}) \quad (1)$$

ここで (OH) は表面水酸基 OH の濃度を示し、k は反応速度定数、K は重水素の吸着平衡定数を示す。P は重水素の反応圧である。本研究では個々の表面水酸基の活性を求めるため (OH) を赤外線吸収スペクトルの強度から Lambert-Beer の法則を用いて決定した。触媒を加熱部と測定部間を行ききさせるので、(OH) の絶対値を再現性良く求めるのは不可能である。そこで (OH) と反応

*) このような反応圧による活性の順序の変化は一般的に起こるものであり、この場合重水素の吸着平衡定数が各表面水酸基ごとに Ca^{++} イオンの影響を受けるか受けないかで大きく異なるためと考えられる。

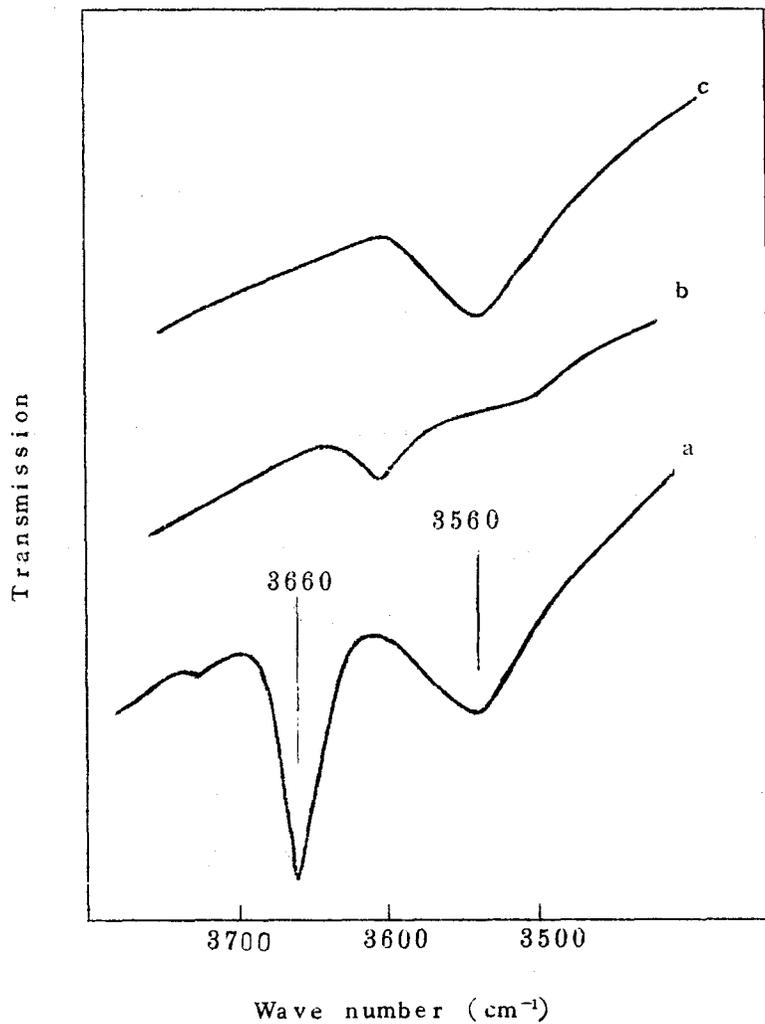


Fig 1-11 IR spectra of HY and PyHY catalysts
a:HY, b:HY exposed to pyridine vapor
of 5 mmHg at 150°C for 1 hr, C:PyHY

によって生じた表面ODの濃度(OD)の合計を反応時間0の時の(OH)の値すなわち初濃度(OH)₀とみなし,次の様に(1)式を書き替える。但し,表面水酸基のOHとODの吸光係数は同じであるというCarter等³⁹⁾の結果を用いた。

$$-d \ln(OH)/(OH)_0 / dt = kKP / (1 + KP) \quad (2)$$

$$(OH)_0 = (OH) + (OD) \quad (3)$$

本研究では(OH)/(OH)₀の値を再現性良く求めることができる。この反応速度式の妥当性を検討した結果 Fig 1-12, Fig 1-13から(2)式によって交換

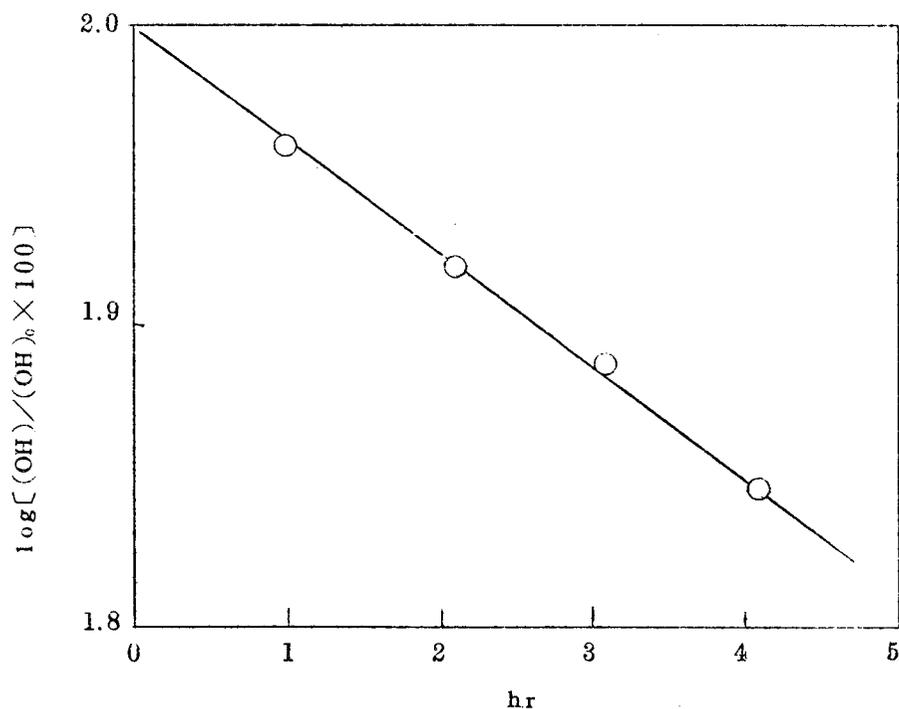


Fig 1-12 Exchange of D₂ with the hydroxyl group (HX 3660): reaction pressure; 6.47 cmHg, reaction temperature; 300°C

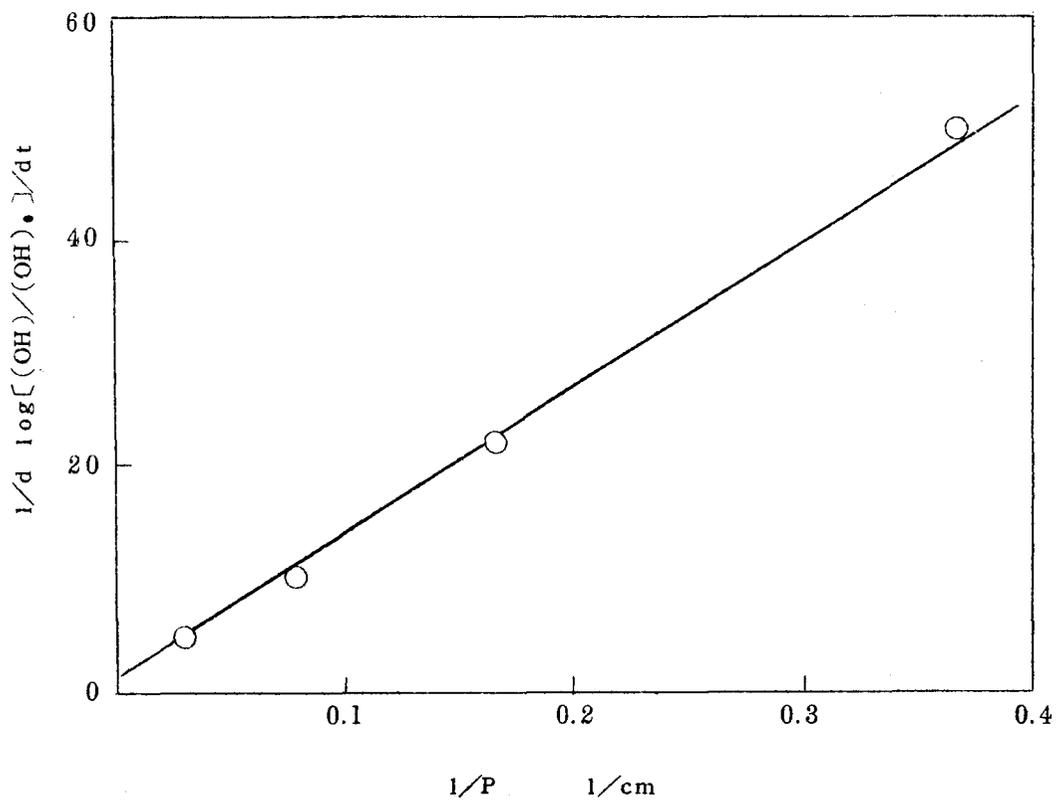


Fig1-13 Langmuir plot of exchange reaction
of HX 3660: reaction temperature:
300 °C

反応速度式を表示できることが明らかとなった。すなわち、ゼオライト及びエアロシルの表面水酸基は各々均一であると推定される。Carter 等³⁹⁾は同様な研究において、 γ -アルミナの 3785 cm^{-1} に現われる表面水酸基が不均一であると報告しているが、ゼオライトの場合と比較して興味深い。

反応圧が小さい時には

$$-d(\text{OH})/dt = (kKP/1+KP)(\text{OH})$$

$$\doteq kKP \equiv kP \quad (4)$$

と書くことができる。k は見掛けの反応速度定数である。k, k', K の温度変化より Eyring の絶体反応速度論から計算した定数を Table 1-3 に示す。交

Table 1-3 Kinetical constants of the exchange reaction

| OH group | E_a (kcal/mol) | $\ln A$ | ΔH_a (kcal/mol) | ΔS_a (e. u.) | ΔH^{\ddagger} (kcal/mol) | ΔS^{\ddagger} (e. u.) |
|-----------------|---------------------|---------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| HX 3660 | 7.7 | 2.5 | -1.0 | -2.8 | 1.8 | -3.2 |
| HY 3660 | 4.1 | 3.2 | -4.9 | -1.6 | 4.6 | -5 |
| CaHX 3660 | 1.8 | 9.0 | -0.1 | -8.2 | 1.8 | -4.9 |
| aerosil 3775 | 5.3 | -2.2 | 0 | -6.7 | 5.3 | -6.9 |

換イオンの種類、イオン交換率の速度に与える影響が出ていて興味深い。すなわち(1)HX, HY への重水素の吸着熱が非常に大きいことよりゼオライトに含まれるナトリウムと吸着重水素が相互作用していると考えられる。^{*}(2)CaHX の

*)たとえば、SIIIサイトの Na^+ から 2 \AA の距離での電場と D_2 との相互作用の大きさは $6\sim 7\text{ kcal/mol}$ にも達する。但し、分極率 $\alpha = 0.79\text{ \AA}^3/\text{molecule}$ とした。

場合65%の変換率ではCaはゼオライト構造のS_Iサイトに存在していると報告⁴⁰⁾されているが、実際重水素との相互作用は小さい。(3) lnAとE_aの間に直接関係が存在する——すなわち補償効果が成立するが(Fig 1-14)、これ

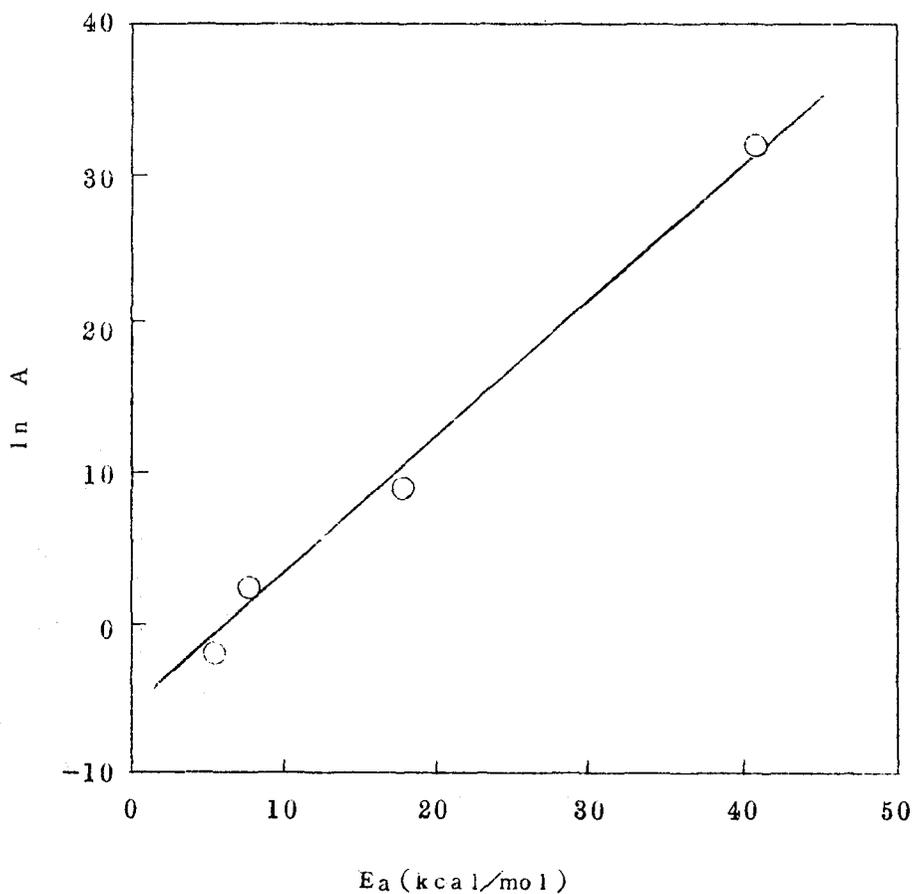


Fig 1-14 Compensation effect

は ΔS_a と ΔH_a 、 ΔS^{\ddagger} と ΔH^{\ddagger} 間に直線関係が存在することより補償効果はエントロピーとエンタルピーの直線関係によると推定され、 k' が k/K で表わされる場合^{*1)}には逆補償効果(anti-compensation effect)が成立する可能性のあることが示される。^{*2)}

iii) 吸着水の影響

吸着水は種々のゼオライト上での反応に影響を与えることが知られている。^{25) 26)} 交換反応に与える影響も大きい。Table 1-4 に吸着水の変化による k 、 K 、 k'

Table 1-4 Effect of adsorbed water on the H-D exchange reaction of HX3660

| | without adsorbed water | condition A | condition B |
|--------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| k' (1/hr) | 1.42×10^{-2} | 1.75×10^{-2} | 0.113 |
| k (i/hr) | 1.50 | 2.18 | 0.730 |
| K (1/cmHg) | 9.45×10^{-3} | 8.03×10^{-3} | 0.155 |

の変化を示す。条件Aは加熱排気を不十分にし、条件Bは少量の水を含む D_2 を反応ガスとして用いたものである。見掛けの反応速度定数 k' は吸着水の増加と共に大きくなるが、 k は最大値を持っている。これは次の様に説明される。吸着水が非常に少ない場合は吸着水がプロトン受授をする触媒として働くが、

* 1) 例えばAとBとの反応でCが生成する場合速度式は

$$v = kK_A P_A K_E P_E / (1 + K_A P_A + K_E P_E)^2$$

で表わされるが、今Bのみが強く吸着すると仮定すると $(1 + K_A P_A \ll K_E P_E)$

$$v \approx (kK_A / K_E) \times (P_A / P_E)$$

となり、 kK_A をまとめて考えれば k' が k/K で表わされる。

* 2) すなわち $\ln A = \Delta S^{\ddagger} / R - \Delta S_a / R$ 、 $E = \Delta H^{\ddagger} - \Delta H_a$

となり ΔS^{\ddagger} と ΔS_a 、 ΔH^{\ddagger} と ΔH_a の大小関係により逆補償効果が成立する。

吸着量が多くなると、カチオンの静電場を遮蔽することにより重水素の活性化をさまたげるためであろう。

吸着水の影響も真の速度定数，吸着平衡定数にもどって考えると複雑な内容を持っていることがわかる。触媒反応を速度論的に扱う場合 k' を k と K にできるだけ分離して考察することは重要である。

1-3-3 プロピレンオキシドのゼオライト触媒上での異性化反応

i) 選択性と酸強度の関係

Venuto と Landis¹⁷⁾ は NaX 及び REX 触媒上でプロピレンオキシドの異性化反応を 100 ~ 200°C で行ない、プロピオンアルデヒド、アセトン及びアリルアルコールを得たことを報告しているが、その選択性、活性等については記述がない。本研究で用いたゼオライト触媒の場合、異性化反応の主生成物はプロピオンアルデヒド及びアセトンであり、アリルアルコールは微量しか得られなかった。異性化物以外にアクロレイン、n-プロパノール、プロピレン等のガス成分、及び水が微量得られた。Table 1-5 にそれぞれのゼオライトの 100°C におけるプロピオンアルデヒド及びアセトンの生成率、アセトンのプロピオンアルデヒドに対する選択性及び触媒の最高酸強度を示す。前節(1-3-2)で述べた如く PyHY は HY ゼオライトの 3660 cm^{-1} の表面水酸基をピリジンで被毒し、 3560 cm^{-1} の表面水酸基のみを残したものである。Fig 1-15 に酸強度と選択性の関係を図示した。酸強度が強くなるに従って明らかにプロピオンアルデヒドに対してアセトン量が増加している。HY と PyHY を比較すると、HY の方が酸強度も強く活性も大であり、アセトン量も多い。すなわち HY ゼオライトの 3660 cm^{-1} 及び 3560 cm^{-1} の表面水酸基の酸強度、活性及び選択性の差を各々の表面水酸基について近似的にはあるが推定できたのは非常に興味深い。しかし、一般的には各々の表面水酸基の酸性質を測定する場合、この様な手法は困難が伴うと考えられるので、前節で述べ

Table 1-5 Conversion and selectivity of the propylene oxide isomerization at 100°C and acid strength of the catalyst

| | conversion (%) | | acetone propionaldehyde | acid strength H ₀ |
|--------|----------------|-----------------|----------------------------|---------------------------------|
| | acetone | propionaldehyde | | |
| HY | 7.2 | 12.8 | 0.63 | -8.2 ~ -5.6 |
| PdHY | 4.7 | 9.3 | 0.51 | -5.6 ~ 0.8 |
| PdY | 2.9 | 10.1 | 0.29 | 0.8 ~ 2.0 |
| PtY | 5.1 | 9.9 | 0.51 | 0.8 ~ 2.0 |
| 10X | 7.0 | 13.0 | 0.54 | 0.8 ~ 2.0 |
| NaY | 0.0 | 0.0 | 0.20 | 4.0 ~ 4.8 |
| PyHY | 0.07 | 0.23 | 0.37 | 4.0 ~ 4.8 |
| Silnex | 0.27 | 6.2 | 0.043 | 4.0 ~ 4.8 |

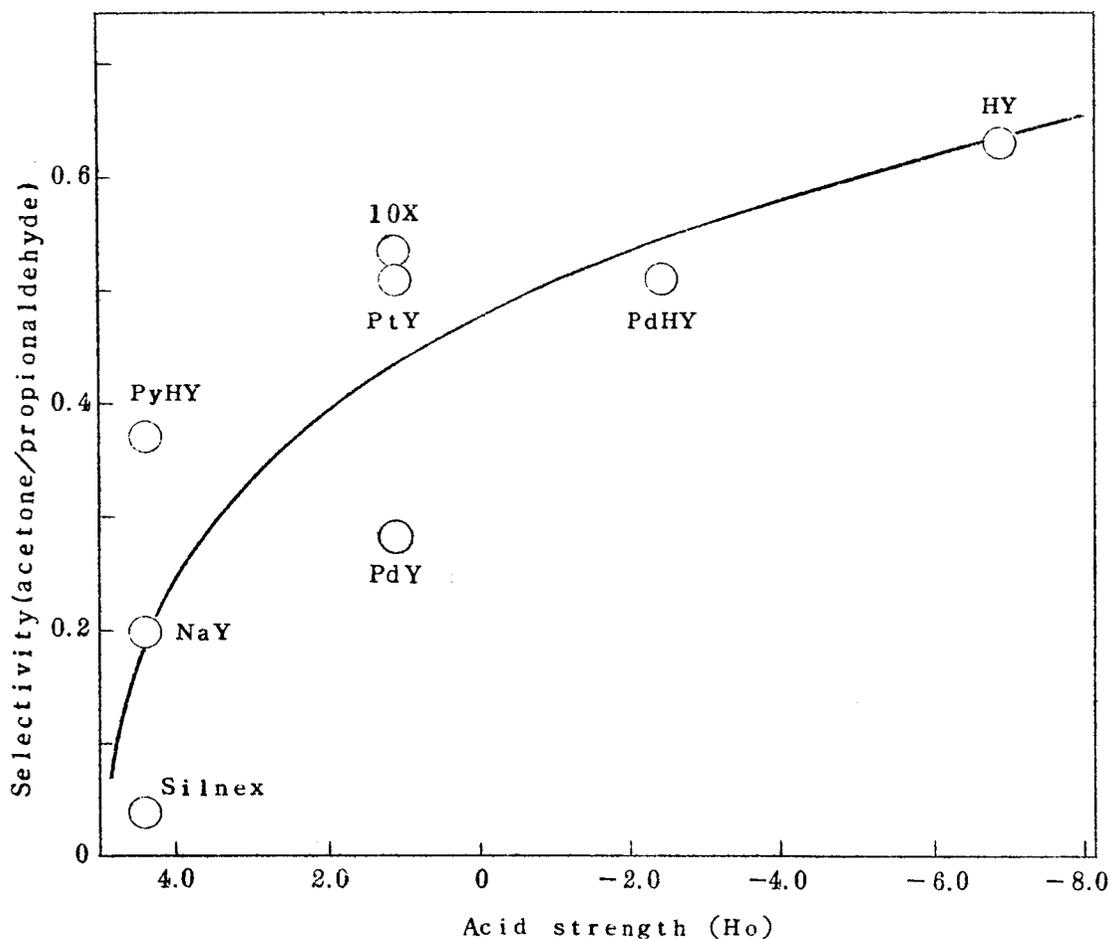


Fig 1-15 Correlation between the selectivity(100°C) and the acid strength of the zeolite catalyst

た重水素との交換反応を赤外線吸収スペクトルの強度変化から測定する方法も参考になろう。

ii) プロピレンオキシドのHYゼオライト及びシルネックス上での吸着状態

Fig 1-16にHYゼオライト及びシルネックスにプロピレンオキシドを吸着させた時の赤外線吸収スペクトルを示す。シルネックスの場合には、表面水酸基の吸収が 3740 cm^{-1} と 3650 cm^{-1} に存在しているが、プロピレンオキシドの吸着によって 3740 cm^{-1} の表面水酸基の吸収強度は減少し、 3370 cm^{-1} に新たに巾広い吸収を持つようになる。しかし、 3650 cm^{-1} の表面水酸基は相互作用を持たない。 3650 cm^{-1} の表面水酸基が吸着分子と相互作用を持たないことはBasila⁴¹⁾の報告している事実と一致する。Fig 1-16 から明らかな様に、プロピレンオキシドのエポキシ環のCHの伸縮振動による吸収が 3040 cm^{-1} に見られ、 1700 cm^{-1} 付近には開環によるカルボニル基の吸収もないことからエポキシ環は開環せずにプロトン付加したプロピレンオキシドが生じていると推定される。

HYゼオライトの場合には、 3660 cm^{-1} 及び 3560 cm^{-1} の表面水酸基は共にプロピレンオキシドと相互作用を持ち、それぞれ 2440 cm^{-1} 及び 3440 cm^{-1} に新たに巾広い吸収を生じる。これはPyHYにプロピレンオキシドを吸着させると 3440 cm^{-1} に 3560 cm^{-1} のシフトした吸収を得る事から 2440 cm^{-1} の吸収は 3660 cm^{-1} の表面水酸基がシフトしたものであると推定される。HYゼオライトに吸着させた時シルネックスと異なる点は、プロピレンオキシドの室温導入直後に、 1710 cm^{-1} に物理吸着したアセトンあるいはプロピオンアルデヒドによると考えられるカルボニル基の吸収が、また 1680 cm^{-1} に化学吸着したアセトンあるいはプロピオンアルデヒドによると考えられるカルボニル基の吸収が得られ、 1380 cm^{-1} にアセトンのCH変角振動による吸収、

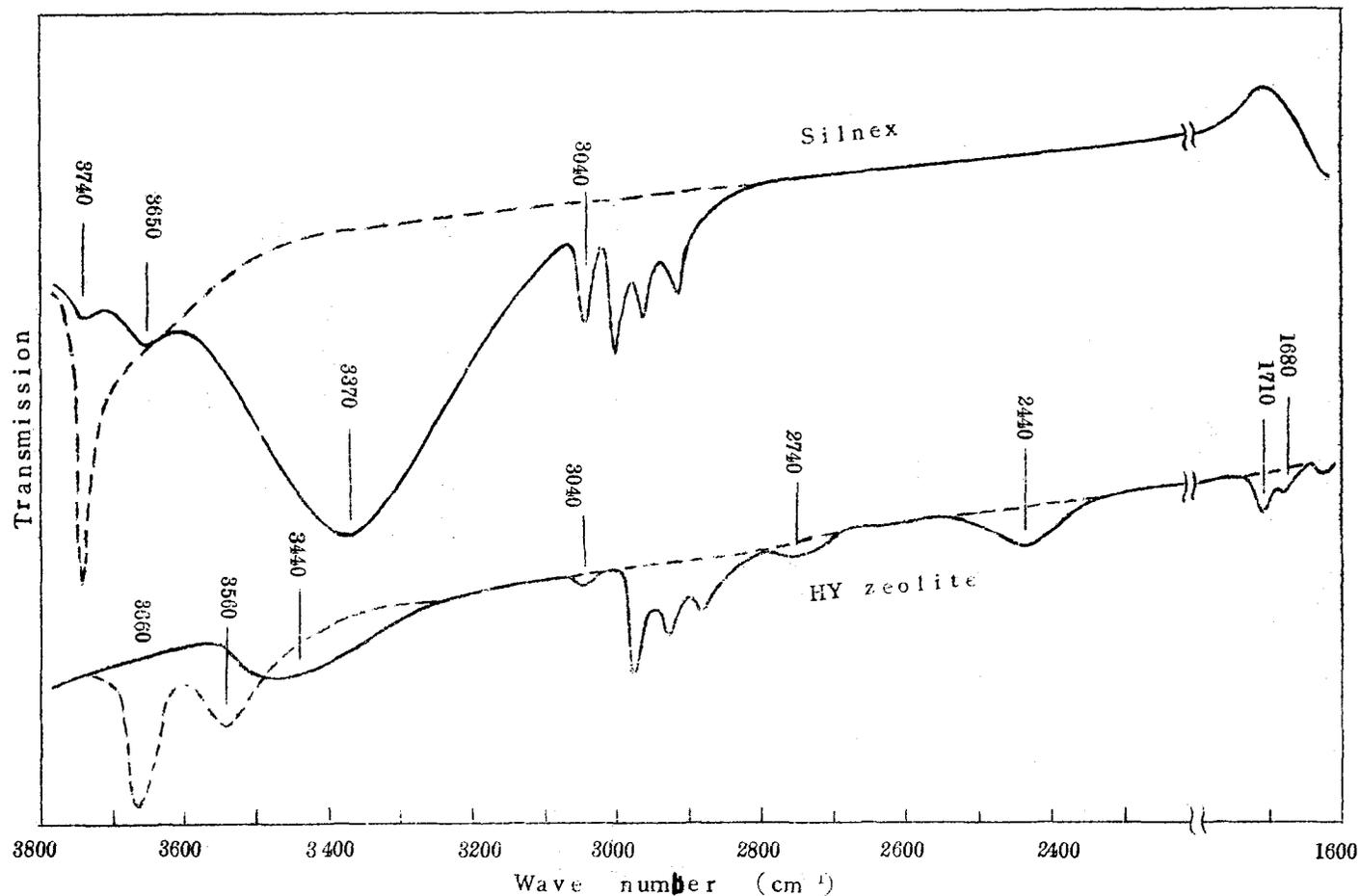


Fig1-16 IR spectra of HY and Silnex after exposure to propylene oxide. Dotted line;before exposure,Solid line;after exposure. Introduction of propylene oxide (pressure;HY:8mmHg,Silnex:18mmHg),subsequent evacuation for 1hr, and measurements of IR spectra were carried out at ambient temperature

2740 cm^{-1} にアルデヒドのCHによる吸収が得られることより、プロピレンオキシド導入後すぐにアセトン及びプロピオンアルデヒドが生じていると推定される。しかもエポキシ環の CH_2 の吸収も非常に弱くなっている。PyHYへのプロピレンオキシドの室温での吸着によってはカルボニル基の吸収が得られないことより、反応は 3660 cm^{-1} の酸強度の強い活性な表面水酸基によるものである。しかし、室温導入によって得られる 1710 cm^{-1} 、 1680 cm^{-1} のカルボニル基の吸収は非常に弱く、表面水酸基のシフトはほとんどプロピレンオキシドとの相互作用によると考えられる。アセトン及びプロピオンアルデヒドのみをそれぞれ少量導入した場合には表面水酸基はほんの一部しか変化せず、しかもプロピレンオキシドの導入の場合に比してはるかに強いカルボニル基の吸収を得ることより納得できる。以上よりHYゼオライト上でもプロピレンオキシドは表面水酸基のプロトンと相互作用を持ち、プロトン付加プロピレンオキシドの形で吸着していると推定される。他のゼオライト触媒の場合も同様にプロトンの付加したあるいはルイス酸点に吸着したプロピレンオキシドが反応中間体と考えられる。

III) 表面水酸基の活性と選択性

各々の表面水酸基の持っている活性や選択性を個別的に測定することは、酸強度分布と活性や選択性との関連において興味があるが、従来ほとんど定量的に考察されていない。先にも述べたように、種々の吸着分子との相互作用の大きさ^{36) 37)}、塩基との相互作用³⁴⁾、オレフィンとの間のプロトン交換能^{35) 42)}等から定性的に、また、重水素との交換反応²⁰⁾から定量的に活性が検討されている。相互作用の大きさは吸着分子が同一の場合にはそのシフトの大きさを測定され、シフトの大きいもの程酸強度が強いと考えられる。HY、PyHY及びシルネックスにプロピレンオキシドを吸着させた時の赤外線吸収スペクトルより、シフトの大きさ($\Delta\nu_{\text{OH}}$)はHYの 3660 cm^{-1} で 1220 cm^{-1} 、HY及びPyHYの

3560 cm^{-1} で 120 cm^{-1} ，シルネックスの 3740 cm^{-1} で 370 cm^{-1} である。
 Table 1-5 に示す様にプロピレンオキシドの転化率は，HY，シルネックス
 及びPyHYにおいて，それぞれ20.0%，6.47%及び0.30%であった。
 Fig 1-17 に $\Delta\nu_{\text{OH}}$ (cm^{-1})と反応率，選択性の関係を図示した。HY触媒
 の酸性度は， $-8.2 \leq \text{H} \leq -5.6$ 及び $-5.6 \leq +4.8$ のそれぞれの領域でほぼ
 1 mmol/g であり⁴³⁾，シリカゲルの酸量⁴⁴⁾もほぼ同程度である事が報告されてい
 るので，Fig 1-17 は各表面水酸基の酸強度の影響を近似的に示していると
 考えられる。PyHY触媒の選択性はシルネックスやHYから予想される値に比
 べて高いが(Fig 1-5)，これは 3660 cm^{-1} の水酸基に吸着したピリジンが
 プロピレンオキシドの導入によって一部脱離することが赤外線吸収スペクトル
 の研究から明らかになったので， 3660 cm^{-1} の表面水酸基上で反応したプロ
 ピレンオキシドの生成物を一部含むためと推定される。プロピレンオキシドの
 異性化反応に対しては，表面水酸基の活性の大きさの順序は $3660\text{ cm}^{-1} >$
 $3740\text{ cm}^{-1} > 3560\text{ cm}^{-1}$ であるが，1-3-2で述べた表面水酸基と重水素
 との交換反応から予想される活性は $3660\text{ cm}^{-1} > 3560\text{ cm}^{-1} > 3740\text{ cm}^{-1}$
 であり一致していない。これはシルネックス上では吸着重水素がゼオライト上
 でのようにカチオンの造る電場によって活性化されていないことによると推定
 される*)

IV) 反応機構

プロピレンオキシドの異性化反応は一般的には塩基点でアセトンを生じ，酸
 点でプロピオンアルデヒドを生じると考えられる。しかし，本研究で用いたゼ
 オライトは塩基性を示さず酸性のみを示す。また，酸強度が大きくなるに従い
 アセトン/プロピオンアルデヒドの選択性が大きくなることを以上の観点から

*)シルネックス上への重水素の吸着熱はTable 1-3からわかるように非常に小さい。

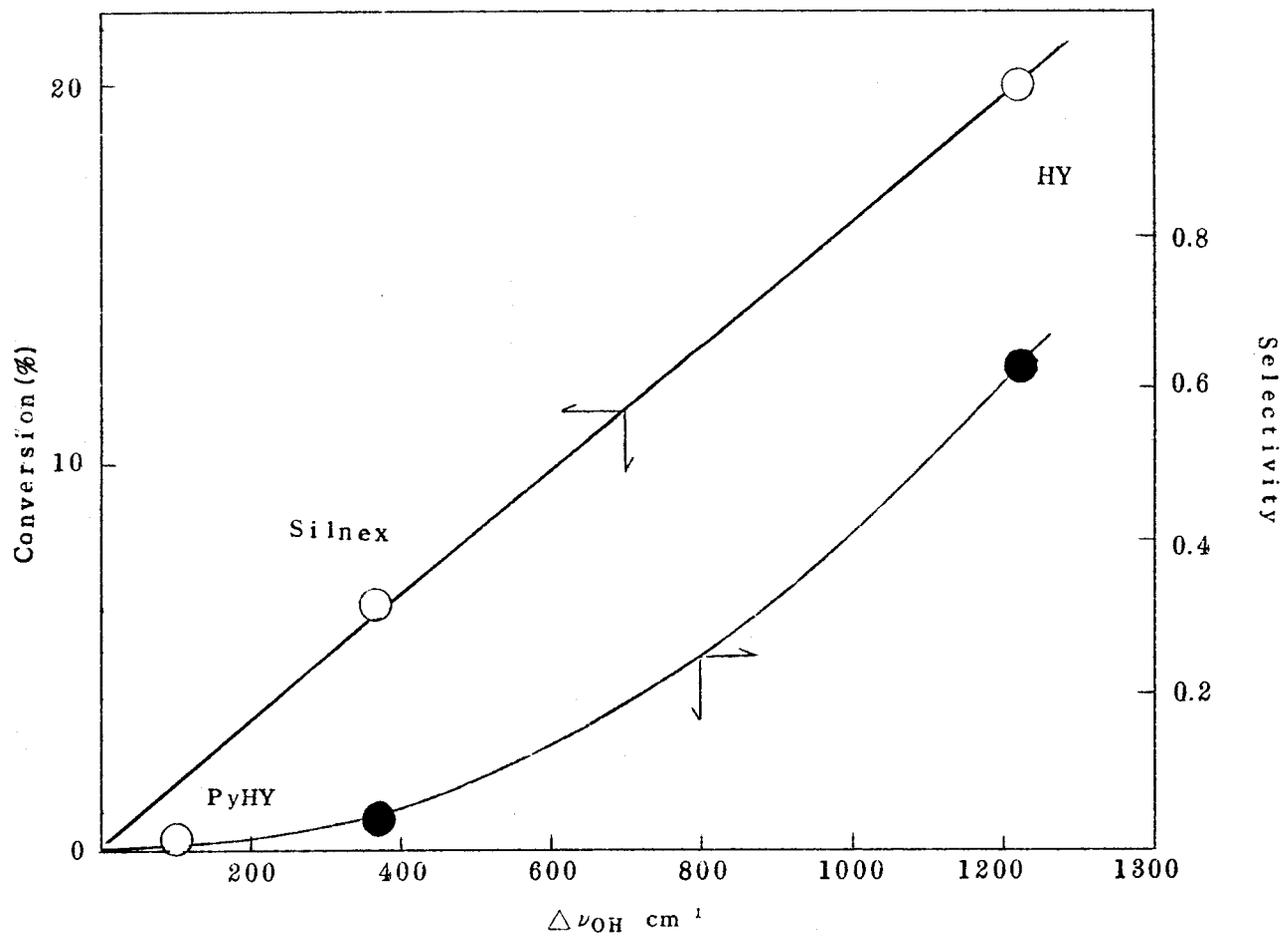
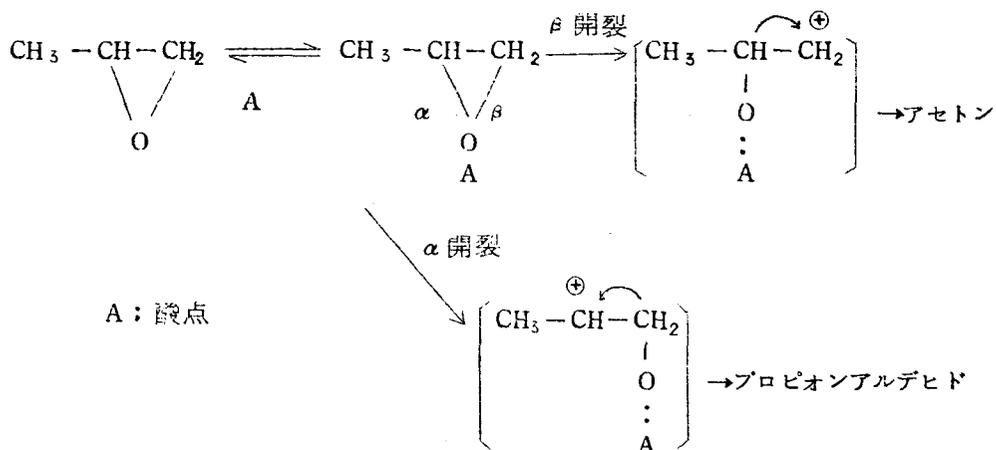
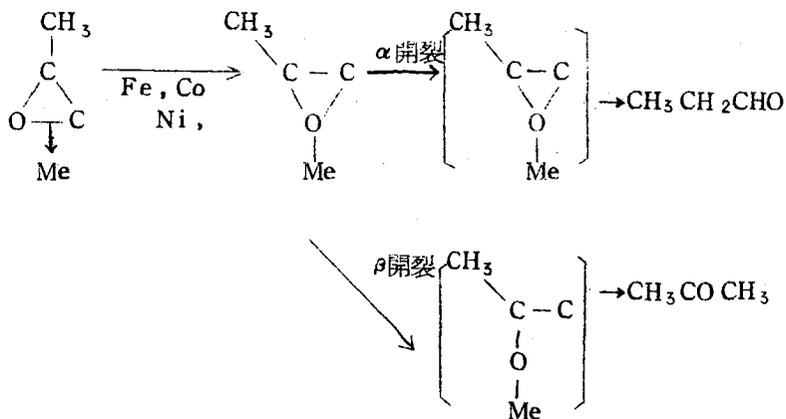


Fig 1-17 Correlation between $\Delta\nu_{OH}$ and the activity and selectivity of propylene oxide isomerization

は説明しがたい。赤外線吸収スペクトルによる吸着状態の研究から、また活性、選択性が各々の表面水酸基の酸強度と関係があることから酸点に吸着したプロピレンオキシドがアルデヒド及びケトンの生成に共通の中間体であると考えられる。すなわち反応機構は以下のように推定される。



14) 松本等は金属触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応において同様な反応機構を提出しているが、酸触媒上での反応と比較して興味深い。



米沢等の総説^{4,5)}によるとエチレンオキシドのエホキシ環の最低空準位軌道は Fig 1-18 に示すようになっていいると考えられ、全て反結合性である。プロピレンオキシドの場合には C₂ 炭素のメチル基により押し出された電子が C₂-O 間の反結合性軌道に入ると考えられるので C₂-O 結合は C₁-O 結合よりも弱くなっていると推定される^{*1)}。一般に酸点の酸強度が強くなれば

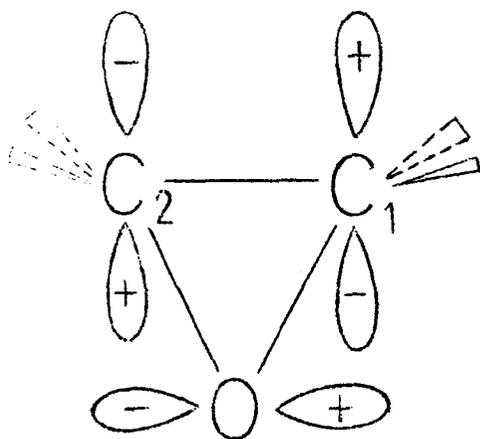


Fig 1-18 The lowest vacant orbitals of ethylene oxide

電子をより引っぱると考えられ、 α 及び β 結合は結合性電子を取られるので弱くなるが、メチル基により押し出された電子が α 結合の結合性軌道を補ない α 結合を強くするので β 結合が切断される確率と α 結合が切断される確率の比は大きくなると推定される。すなわち酸強度が強くなるとアセトン/プロピオンアルデヒドの選択性が大きくなる。アセトンの生成の活性化エネルギーとプロピオンアルデヒドの生成の活性化エネルギーを比較すると、反応温度を高くするとアセトン/プロピオンアルデヒドの選択性が小さくなる

*1) プロピレンオキシドの熱分解を 325~460℃で行なうとプロピオンアルデヒドがアセトンの 5~8 倍多く生成する。

ことより^{**1)}プロピオンアルデヒド生成の方が活性化エネルギーは大きく、 α 結合が強化されているためと考えられる。反応の律速段階は α 及び β 結合の切断であるという推定を支持する。以上選択性と酸強度の関係が反応機構に基づいて説明できる。

1-4 まとめ

固体酸上でプロピレンオキシドの異性化反応の研究を、酸性質と触媒活性、選択性の関係を明らかにする目的で行なった。

酸性質は酸強度分布と酸型によって規定されるが、酸強度分布の測定において従来行なわれてきた指示薬法の欠点を補なうより一般的な方法として、塩基の微分吸着熱を微少熱量計を用いて熱的に測定することにより酸強度分布を推定する方法を提出した。ゼオライト13X, 10X, 及びCuXを用いて測定し、ゼオライトが2種の酸強度の所でピークを持つ酸強度分布を持つことを明らかにし、強い方の酸強度を示す酸点はゼオライトに含まれるカチオンによってその強度が大きく変化するが、弱い方に対応する酸点はカチオンに依存しないこと、また赤外線吸収スペクトルによって見出される表面水酸基の内、最も低波数のものが強い方の酸点に、又、それ以外のより高波数のものが弱い方の酸点に対応することを明らかにした。ゼオライト上の表面水酸基はそれぞれの酸強度と触媒活性を持つことが推定される。

熱的測定によって得られた酸強度分布と表面水酸基の活性との間の関係を明らかにするため、HX, HY, CaHXゼオライト及びシリカゲル(エアロジル)上の各々の表面水酸基の重水素とのH-D交換反応を赤外吸収スペクトルを用いて研究し、速度論的に解析した。HYゼオライトでは 3660 cm^{-1} に出現す

*)たとえば反応温度 200°C でHYの場合には0.15となる。

る表面水酸基が 3560 cm^{-1} の水酸基よりも活性である。 3660 cm^{-1} の表面水酸基の酸強度は $H_0 = -5.6$ であり、 3560 cm^{-1} の水酸基は $H_0 = +4.8$ であることがピリジン被毒により求められ、交換反応活性と対応関係があることが明らかとなった。また触媒反応を速度論的に扱う場合、見掛けの速度定数を真の速度定数と吸着平衡定数に分離することの重要性を指摘し、反応に及ぼすカチオンの種類、イオン交換率、及び水の影響をも考察した。

プロピレンオキシドの異性化反応を種々のイオンを持つゼオライト、PyHY 及びシリカゲル（シルネックス）上で行ない、その触媒の酸性質と活性、選択性との関係を検討し、選択性は酸強度によって決定されることを明らかにした。また HY、シリカゲル PyHY を用いて個々の表面水酸基の酸性質と活性、選択性の関係を検討した。異性化反応の中間体は酸点に吸着したプロピレンオキシドであることを赤外線吸収スペクトルにより見出し、 α あるいは β 結合の切断によって反応が進行するという反応機構を明らかにし、選択性を α 及び β 結合の電子論的性質により説明した。

第二章 プロピレンオキシドの金属リン酸塩上での異性化反応

2-1 序

第一章でのプロピレンオキシドのゼオライト触媒上での異性化反応においてはアセトンとプロピオンアルデヒドが主生成物であり、他のもう一つ可能性のある異性体であるアリルアルコールは微量しか得られなかった。²¹⁾第2章では、プロピレンオキシドからアリルアルコールを選択的に得る触媒として塩基性リン酸リチウムがFowler等¹⁸⁾によって報告されているので、一連の金属リン酸塩を触媒としてアセトン、プロピオンアルデヒド及びアリルアルコールの生成の選択性を触媒の酸・塩基性質の観点からとりあげた。Mathieu等¹⁵⁾はリン酸リチウムを用いてプロピレンオキシドの異性化反応によって生成するアリルアルコールの生成量が触媒上の塩基量に比例すると報告しているが、その反応機構、アセトン、プロピオンアルデヒド間の選択性に関しては何ら言究していない。本研究では、各種の塩基性リン酸リチウム及び種々の2価、3価の金属イオンを持つ金属リン酸塩に関して異性化反応の活性、選択性、反応機構と酸・塩基性質との関係を明らかにする。

2-2 実験

i) 試料

用いた触媒は NaLi_2PO_4 (塩基性リン酸リチウム¹⁸⁾、 KLi_2PO_4 、 Na_2LiPO_4 、 K_2LiPO_4 、 AlPO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及び Li_3PO_4 である。塩基性リン酸リチウムはFowler等¹⁸⁾の特許に従って調製した。 KLi_2PO_4 、 Na_2LiPO_4 及び K_2LiPO_4 はそれぞれリン酸一カリウム、リン酸二ナトリウム及びリン酸二カリウム(全て和光純薬試薬特級品)を当量の水酸化リチウムで 40°C で中

和し、沈澱を濾過後、水洗乾燥（200°C，3時間）し調製した。他のリン酸塩は市販品をそのまま用いた。

ii) 装置及び測定法

反応は Fig 2-1 に示した様なパルス反応器を用いて、パルス法で行なった。

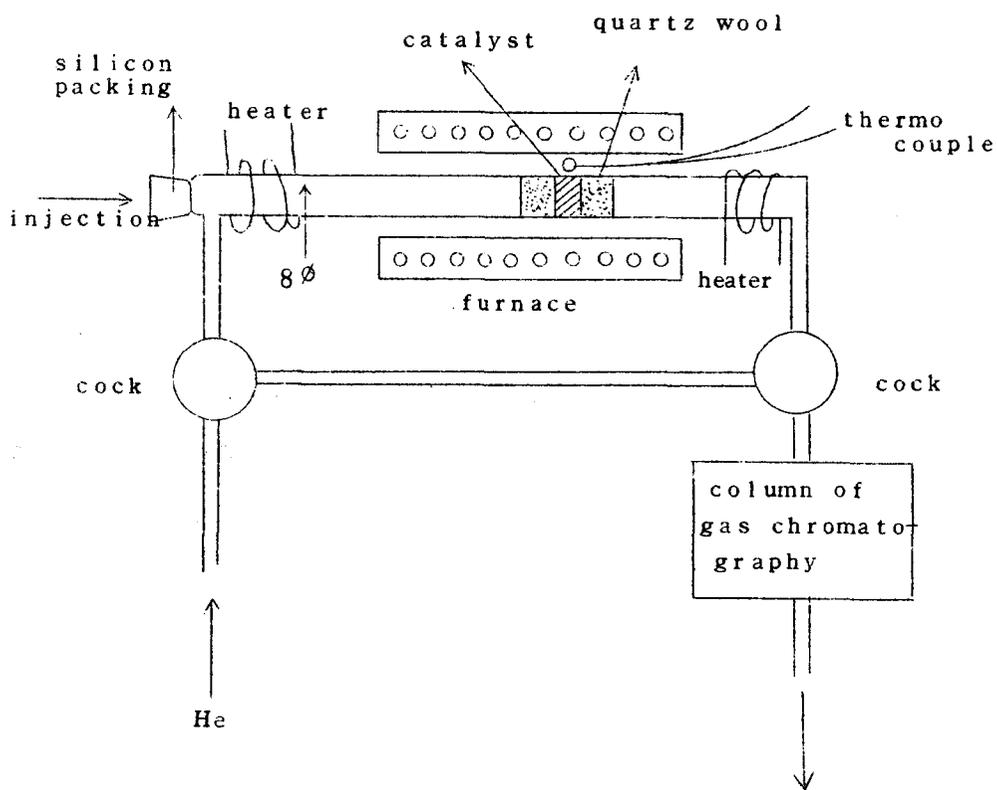


Fig 2-1 Pulse reactor

すなわち触媒（約 20mg）をガスクロマトグラフィーのキャリアガスであるヘリウム気流中で 2 時間、反応温度で処理した後プロピレンオキシドを 2 μ l マイクロシリンジで反応系へ注入し生成物を直接ガスクロマトグラフィーで分析した。酸・塩基性質の測定は試料を 300 $^{\circ}$ C、2 時間空気中で処理した後、Table 法⁵⁾に従い、酸性質の測定には Table 1-1 の指示薬を用い、塩基性質の測定には Table 2-1 の指示薬を用いた。¹⁾ 酸量の測定には n-ブチルア

Table 2-1 Indicators used for measurement of basic properties

| Indicators | Colour | | PK _a |
|-------------------------|------------|----------------|-----------------|
| | Acid-form | Base-form | |
| Bromothymol blue | yellow | blue | 7.2 |
| Phenolphthalein | colourless | violet | 9.3 |
| 2,4,6 Trinitroaniline | yellow | reddish-orange | 12.2 |
| 2,4,Dinitroaniline | yellow | violet | 15.0 |
| 4-Chloro-2-nitroaniline | yellow | orange | 17.2 |
| 4-Nitroaniline | yellow | orange | 18.4 |
| 4-Chloroaniline | colourless | pink | 26.5 |

ミンのベンゼン溶液を、塩基量の測定には安息香酸のベンゼン溶液を用いた。表面積は 300 $^{\circ}$ C、2 時間加熱排気後 BET 法で測定した。

2-3 結果及び考察

1) 触媒の酸・塩基性質

Table 2-2 に個々の金属リン酸塩触媒の表面積、最高酸強度、最高塩基強度、酸量 ($H_0 = +6.8$ 及び 4.8 で測定)、塩基量 ($H_0 = +7.2$ で測定) の測定

Table 2-2 Acidic and basic properties of the catalysts

| catalyst | surface | Maximum acid strength (H_0) | acidity (mmol | acidity (mmol | Maximum basic strength (H_0) | basicity (mmol |
|----------------|------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
| | area (m^2/g) | | $/g$) ^{a)} | $/g$) ^{b)} | | $/g$) ^{c)} |
| Li_3PO_4 | 1 | +4.8 | 0.020 | 0.006 | - | - |
| Li_2NaPO_4 | 39 | +6.8 | 0.025 | - | +9.3 | 0.126 |
| Li_2KPO_4 | 22 | +6.8 | 0.014 | - | +9.3 | 0.046 |
| $LiNa_2PO_4$ | 15 | +6.8 | 0.050 | - | +9.3 | 0.040 |
| LiK_2PO_4 | 19 | +6.8 | 0.066 | - | +9.3 | 0.016 |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | 54 | +4.8 | 0.075 | 0.066 | +7.2 | 0.052 |
| $Mg_3(PO_4)_2$ | 8 | +4.8 | 0.032 | 0.036 | - | - |
| $AlPO_4$ | 28 | +1.5 | 1.14 | 0.166 | - | - |

a) measured at $H_0=+6.8$

b) measured at $H_0=+4.8$

c) measured at $H_0=+7.2$

値をまとめて示した。リン酸リチウムは酸性質しか示さずまたリン酸三ナトリウム及びリン酸三カリウムは塩基性しか示さないが、両イオンを有する Li_2MPO_4 及び LiM_2PO_4 ($\text{M}=\text{Na}$ or K) が酸・塩基両性質を有するのは興味深い。リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウムは酸触媒として利用されているが、⁴⁷⁾リン酸カルシウムの酸・塩基性質に関しては報告されていない。しかし、リン酸カルシウム上での1,1ジフェニル-2-ブロモエチレンやシス-プロモスチルベン等のHBr脱離反応において電子を与える点と取る点の存在が示唆されていることから、⁴⁸⁾酸・塩基両活性点が存在していると推定され、本研究での測定結果と一致する。

II) プロピレンオキシドの異性化反応

Table 2-3 に各触媒上での240-280°Cにおける異性化反応の反応率及び生成物分布を示す。Table 2-3の最後の欄の“other products”にはアクロレイン及び重縮合物が含まれている。少量ではあるがガス成分及びアセトアルデヒドが生成するが、これらはプロピレンオキシドの分解生成物と考えられる。塩基性リン酸リチウム(Li_2NaPO_4)上での異性化反応の活性化エネルギーは、アリルアルコール：13.2，アセトン：6.1，プロピオンアルデヒド：12.9，n-プロパノール：12.0，及びアセトアルデヒド：12.3 kcal/molである。

米沢等⁴⁵⁾やElie⁴⁹⁾の総説にもある様に、エポキシ環への開環付加反応において、塩基性触媒の場合には β 位の炭素を攻撃して正常反応が起こり、酸触媒の場合には異常開環反応が主として起こることが知られている。第一章で述べたように、ゼオライト触媒の様な固体酸触媒の場合にもある確率で正常反応も起こるが、酸強度が弱い場合には異常開環反応がFig 1-15より予想され、また正常開環の活性化エネルギーが異常開環に比して小さいため、反応温度が高い場合は酸点では主として異常開環反応が起こると考えられる。すなわち、

Table 2-3 Product distributions of the propylene oxide isomerization

| catalyst | reaction temperature (°C) | conversion (%) / 10mg cat | gaseous products (%) | acetaldehyde (%) | propionaldehyde (%) | acetone (%) | n-propanol (%) | allyl alcohol (%) | other products (%) |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|------------------|---------------------|-------------|----------------|-------------------|--------------------|
| Li_3PO_4 | 280 | 1.97 | 2.52 | 2.80 | 65.1 | 12.4 | 0 | 17.2 | 0 |
| Li_2NaPO_4 | 260 | 28.7 | 0.14 | 1.11 | 4.78 | 2.76 | 2.79 | 86.0 | 2.40 |
| Li_2KPO_4 | 240 | 28.2 | 0.17 | 1.09 | 13.3 | 10.3 | 2.54 | 71.2 | 1.45 |
| LiNa_2PO_4 | 260 | 15.6 | 0.09 | 0.74 | 14.7 | 11.4 | 3.00 | 68.8 | 1.30 |
| LiK_2PO_4 | 260 | 12.9 | 0.45 | 0.78 | 35.9 | 17.3 | 2.00 | 43.6 | 5.00 |
| AlPO_2 | 280 | 42.7 | 0.14 | 0.10 | 91.7 | 0 | 0.72 | 4.44 | 2.92 |
| $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 260 | 20.0 | 0.71 | 0.42 | 75.2 | 4.70 | 1.95 | 15.8 | 1.31 |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 260 | 40.2 | 0.59 | 0.59 | 37.3 | 13.5 | 15.0 | 20.3 | 11.5 |

金属リン酸塩触媒上での比較的高い反応温度でのプロピレンオキシドの異性化反応の場合には酸点でプロピオンアルデヒドが、塩基点でアセトンが生成すると推定される。以下これらの点を明らかにする。

プロピレンオキシドの異性化反応によって異性化生成物だけでなく各種の副生成物が生成していることが Table 2-3 より明らかであるが、それらの生成物が生成するに必要な活性点を明らかにするため、酸及び塩基による被毒実験を行ない、被毒による各生成物の生成率の変化を研究した。Fig 2-2 及び Fig 2-3 に塩基性リン酸リチウム (Li_2NaPO_4) 上での異性化反応のピリジ

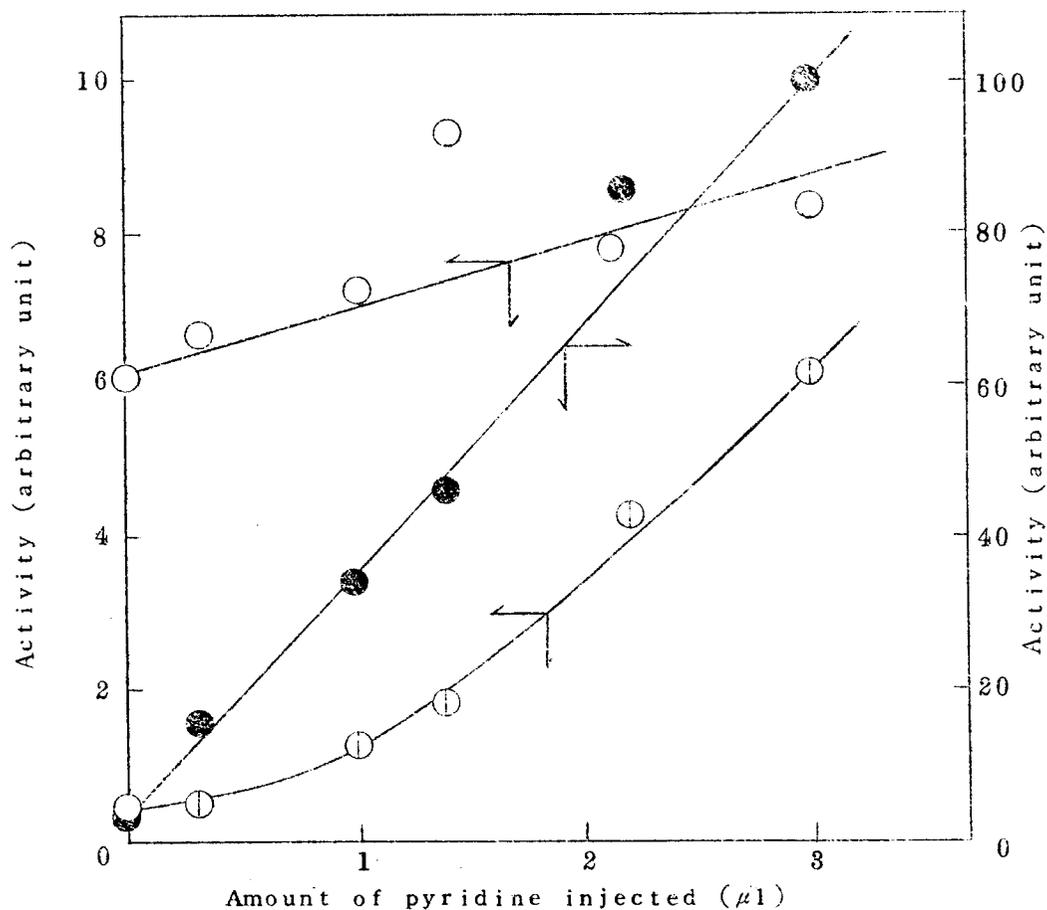


Fig.2-2 Effects of pyridine on the reaction over LiNaPO_4 at 260 C
 ○; acetone, ●; acetaldehyde,
 ⊖; gaseous products

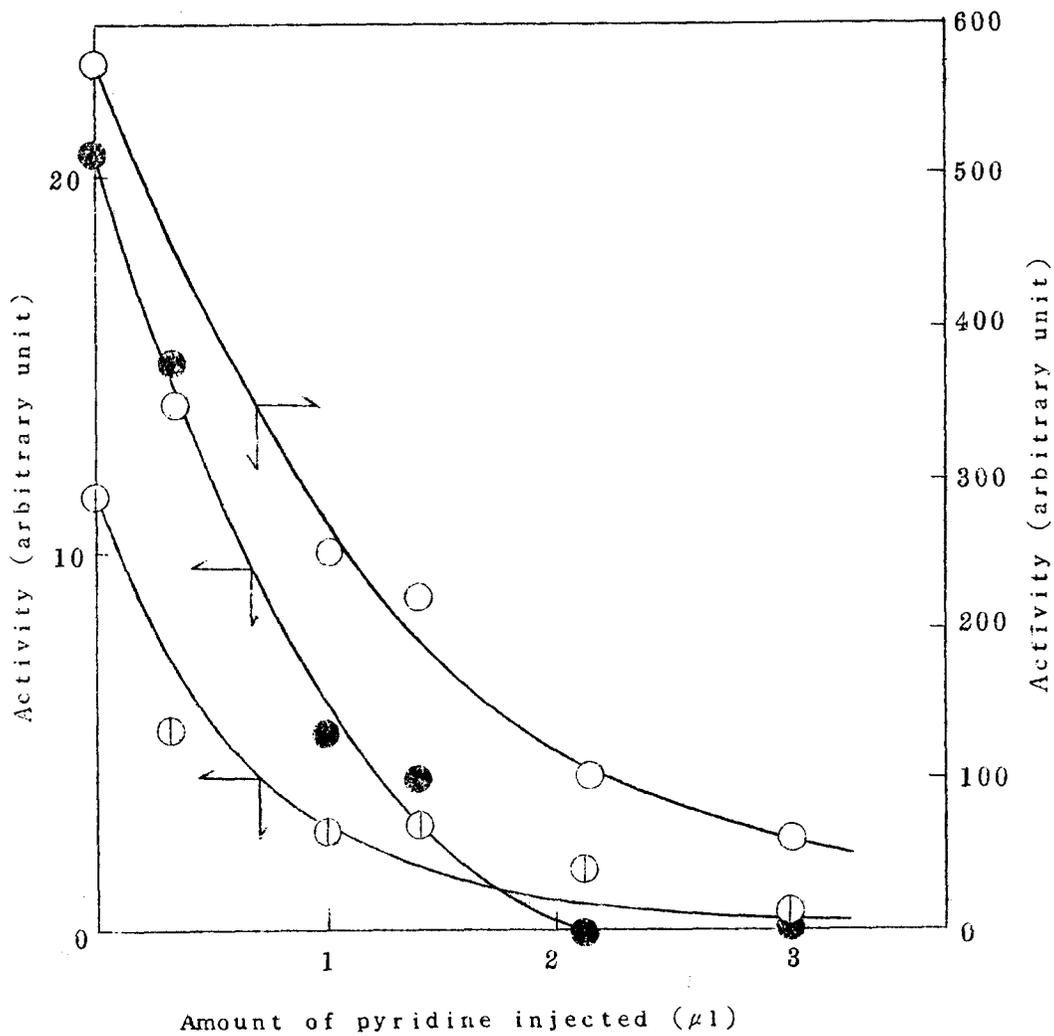


Fig 2-3 Effects of pyridine on the reaction over Li_2NaPO_4 at 260°C
 ○: allyl alcohol, ●: propionaldehyde,
 ⊕: n-propanol

ン被毒による生成物の変化を図示した。ピリジン量が増加するに従い、プロピオンアルデヒド、アリルアルコール及びn-プロパノールの生成率はしだいに減少する。しかし、アセトン、アセトアルデヒド及びガス成分は逆に増加する現象が見られる。無触媒の場合に、反応物質とピリジンを反応系に注入しても反応は起こらず、触媒に吸着したピリジンによってアセトン等の生成率が増すことが明らかである。次にジクロル酢酸によって塩基点を被毒した場合を Fig 2-4, Fig 2-5 に示す。アセトン、アリルアルコール、n-プロパノール及

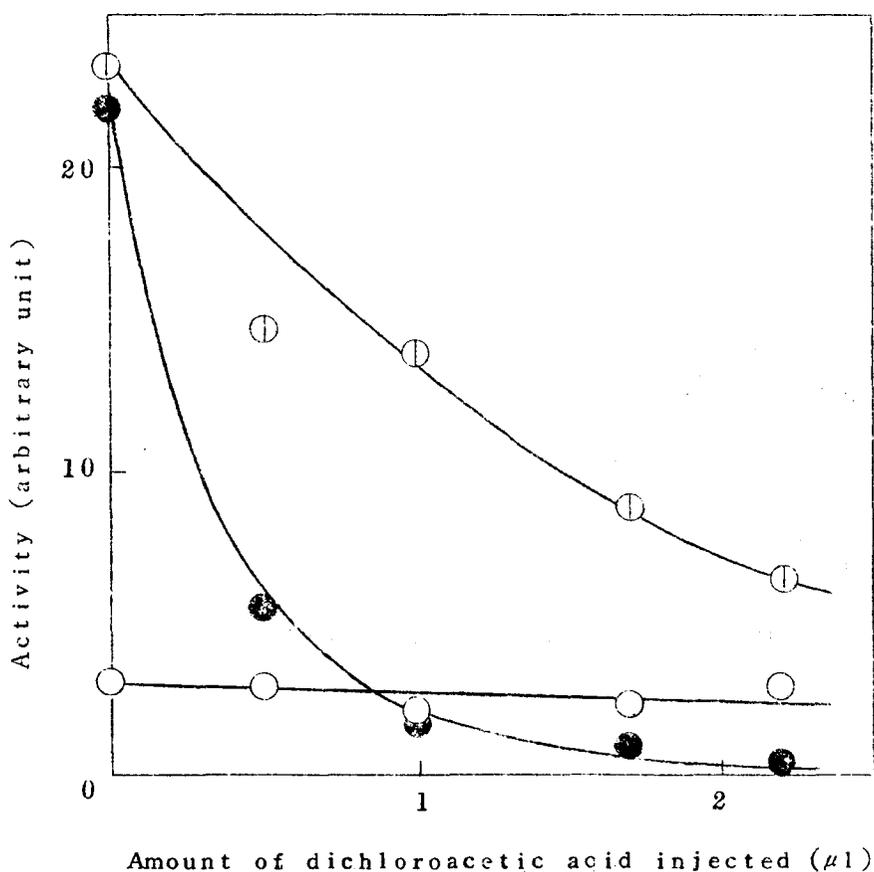


Fig 2-4 Effects of dichloroacetic acid on the reaction over Li_2NaPO_4 at 260°C
 ○: gaseous products, ●: acetaldehyde, ⊖: acetone

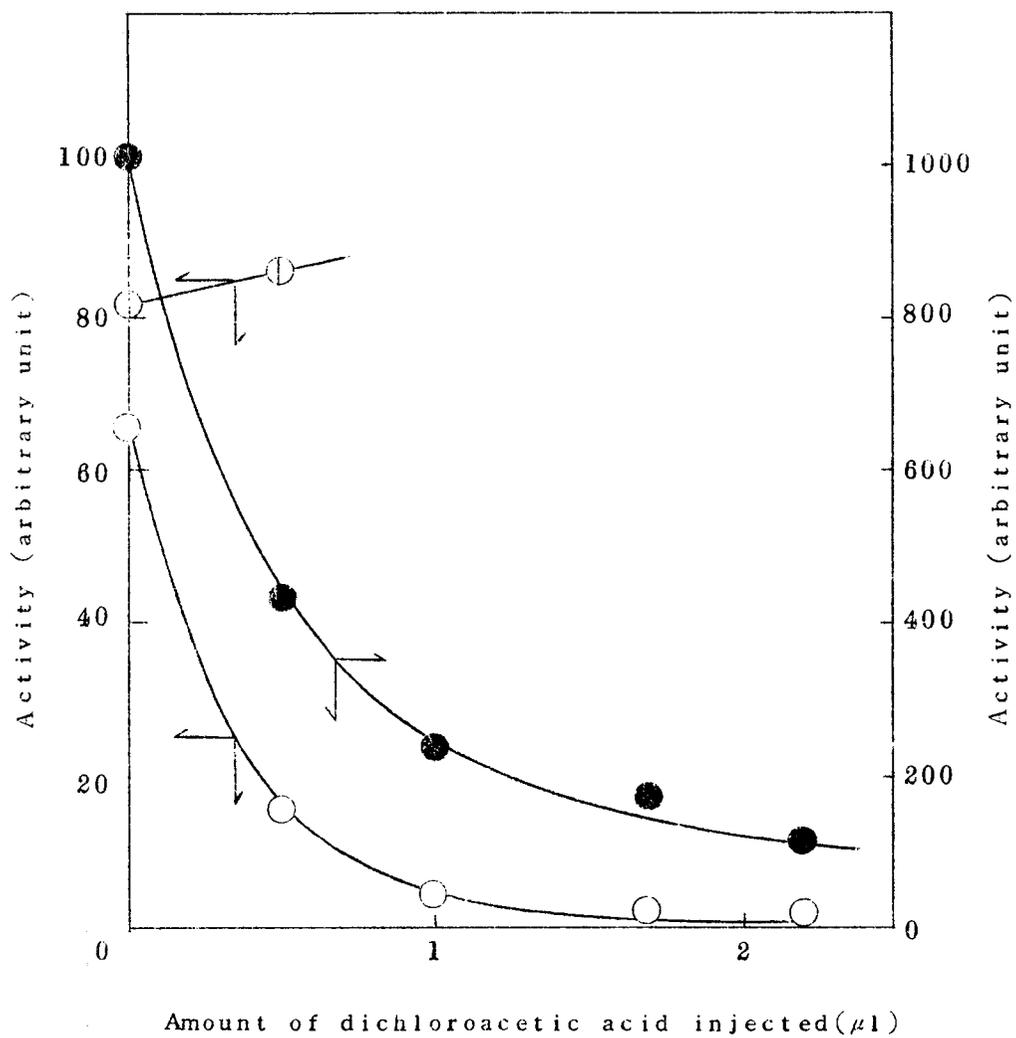


Fig 2-5 Effects of dichloroacetic acid on the reaction over Li_2NaPO_4 at 260°C
 ○: n-propanol, ●: allyl alcohol,
 ⊙: propionaldehyde

びアセトアルデヒドの生成率は酸の添加と共に減少し，プロピオンアルデヒドはむしろ増加の傾向があり，ガス成分は少し減少する。以上ピリジンによって酸点を，ジクロル酢酸によって塩基点を被毒した結果，各生成物が生成するために必要な活性点は Table 2-4 にまとめられる。新山等⁵⁰⁾が，シリカマグネシア

Table 2-4 Active sites for the isomerization of propylene oxide on solid acids and bases

| Acid site | Basic site | Acid and Basic sites |
|-----------------|------------------|----------------------|
| Propionaldehyde | Acetone | Allyl alcohol |
| | Gaseous products | n-Propanol |
| | Acetaldehyde | Acrolein |

触媒上でのエタノールからブタジエンを生成する反応において，酸点に吸着したピリジンによる誘起効果によって塩基強度が増すため活性が高くなると報告しているが，ピリジン被毒によって塩基点で生成されるアセトン等の生成率が增大するのは，同じ効果によるものと考えられる。

Mathieu 等¹⁵⁾は塩基性リン酸リチウム上での異性化反応によりアリルアルコールが塩基点で生成されると報告しているが，本研究によって酸点も必要であることが明らかになった。また，先に述べた均一系でのエポキシ化合物の開環反応に対する酸・塩基の作用と良い類似性が見出された。また，松本等¹⁴⁾は金属触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応を行ない，アセトン及びプロピオンアルデヒドしか生成しないことを報告しているが，金属触媒上には酸と塩基の働きをする，すなわち二元触媒機能をはたす活性点が存在しないことによると考えられる。

Ⅲ) 酸・塩基量と活性の関係

プロピオンアルデヒドの生成率と $H_0 = +4.8$ で測定した酸量との関係を Fig 2-6 に示す。しかし、 $H_0 = +6.8$ で測定した酸量との間には相関関係が

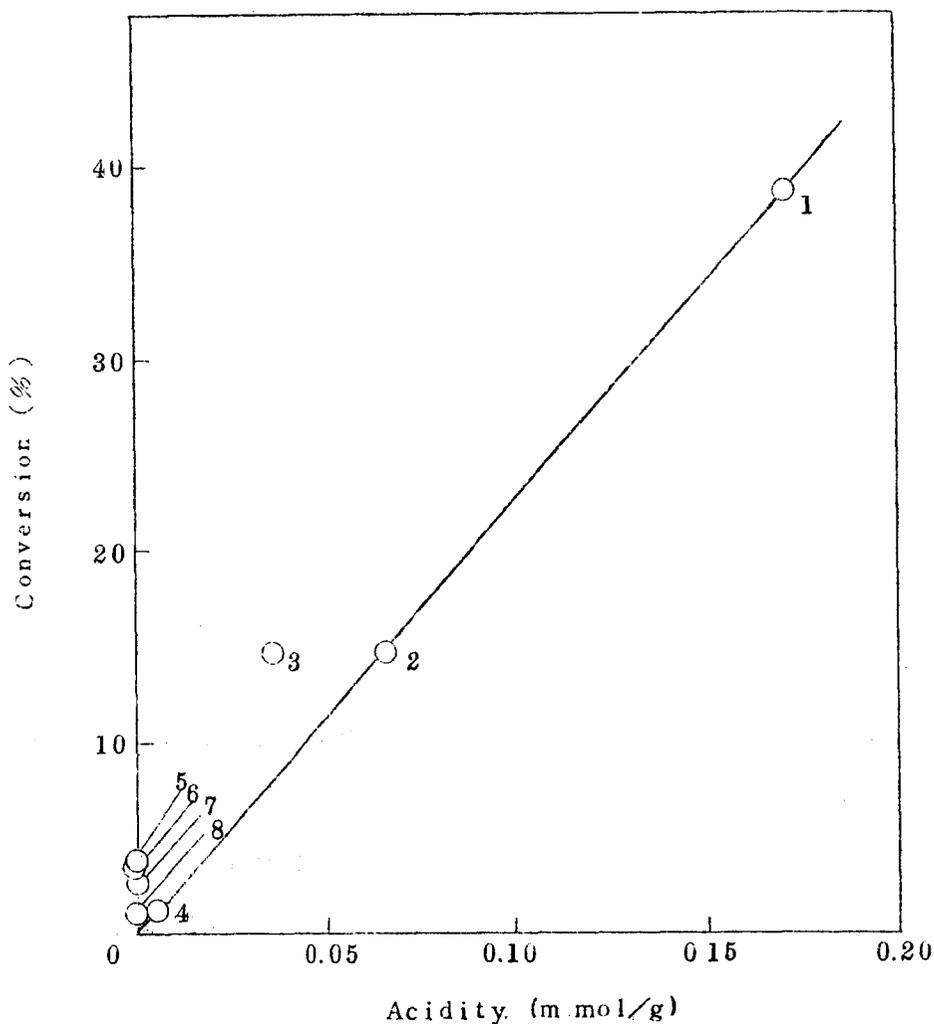


Fig 2-6 Correlation between the conversion of propionaldehyde and the acidity measured at $H_0 = +4.8$

1: $AlPO_4$, 2: $Ca_3(PO_4)_2$, 3: $Mg_3(PO_4)_2$, 4: Li_3PO_4 ,
5: LiK_2PO_4 , 6: KLi_2PO_4 , 7: Na_2LiPO_4 , 8: Li_2NaPO_4

見出されない。以上より，プロピオンアルデヒドは $H_0 \leq +4.8$ の酸強度の酸点で生成すると結論できる。Fig 2-7 にはアリルアルコール，アセトン及び

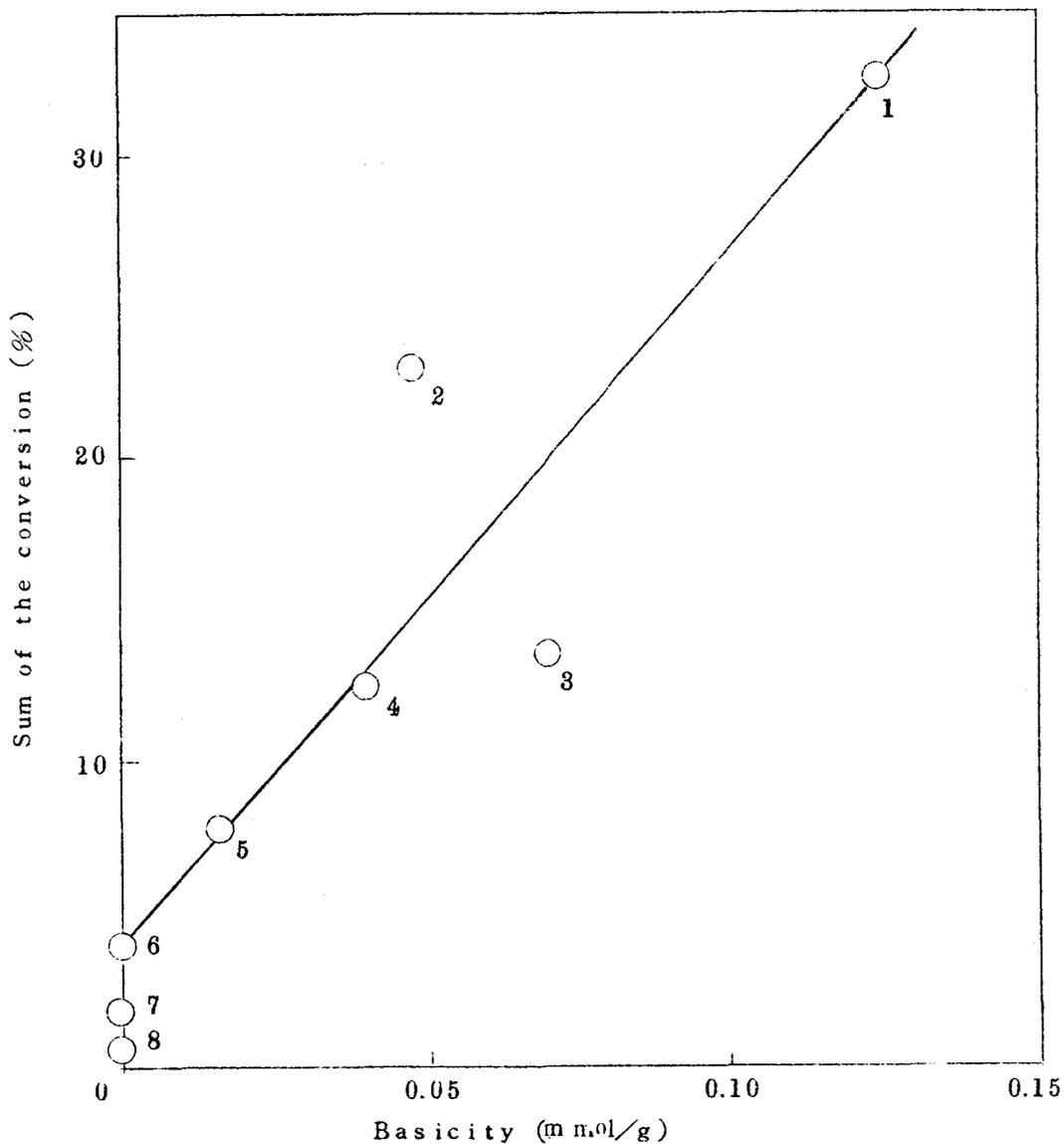
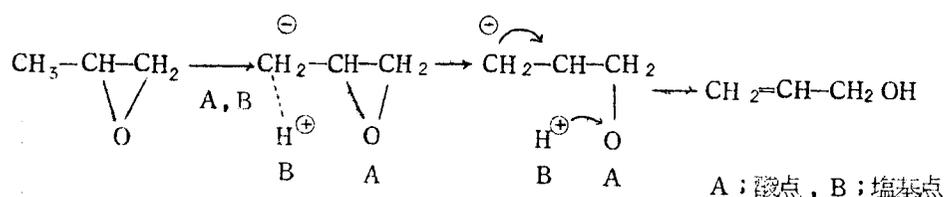


Fig 2-7 Correlation between the sum of the conversions of allyl alcohol, acetone, and n-propanol and the basicity of the catalyst
 1: Li_2NaPO_4 , 2: KLi_2PO_4 , 3: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 4: Na_2LiPO_4 ,
 5: K_2LiPO_4 , 6: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, 7: AlPO_4 , 8: Li_3PO_4 .

n-プロパノールの生成率の合計と $H_0 = +7.2$ で測定した塩基量の間、それぞれの生成率をとった場合に比して、より良い相関関係を見出すことができる。よって塩基点上でアリルアルコール、アセトン及びn-プロパノールは競争反応的に生成しているものと推定される。Mathieu¹⁵⁾等も報告しているように、アリルアルコールの生成が塩基量だけに依存するのは塩基点上での活性段階が律速であるためと考えられる。

IV) 反応機構

プロピオンアルデヒドは、第一章に述べた様に、酸点に吸着したプロピレンオキシドの α 結合の切断によって生成する。アセトンは塩基点と β 炭素間の相互作用によって β 結合が開裂して生成すると考えられる。アリルアルコールは塩基点によってメチル基のプロトンを引き抜かれカルバニオンを生じ、酸点と酸素との相互作用によって α 結合が開裂し、生成すると推定される。



但し、この場合に必要な酸点は、塩基性リン酸リチウムがアリルアルコールの生成に対して優れた活性を持っていることから、 $H_0 = +6.8$ の酸強度の酸点でも十分であると考えられる。これは生成したカルバニオンの電子が α 結合の反結合性軌道に一部流れ込むことによって α 結合が弱くなり非常に弱い酸点でも α 結合の開裂が起こるためと推定される。

n-プロパノールはアリルアルコール、プロピオンアルデヒドあるいはプロピレンオキシドの水素化生成物と考えられ、ピリジン及びジクロル酢酸による被毒によりアリルアルコールと同じ挙動を示すことからアリルアルコールとプロピオンアルデヒド及びプロピレンオキシドの分子間水素移行反応によって生成

すると考えられる。詳細は第三章で述べる。

2-4 まとめ

プロピレンオキシドの異性化反応を種々の金属リン酸塩触媒上で行ない酸・塩基性質と選択性、活性の関係を明らかにした。生成するために必要な活性点は、プロピオンアルデヒド；酸点，アセトン；塩基点，アリルアルコール；酸及び塩基点であった。プロピオンアルデヒドは $H_0 = +4.8$ より強い酸点で生成し、塩基点ではアセトン，アリルアルコール及び *n*-プロパノールが競争反動的に生成していると推定される。必要な活性点との関係より、それぞれの生成物に対する反応機構を提出した。

第三章 プロピレンオキシドのシリカマグネシア触媒 及び金属酸化物上での異性化反応^{51) 52)}

3-1 序

第一章，第二章でプロピレンオキシドのゼオライト²¹⁾及び金属リン酸塩触媒⁴⁶⁾上での異性化反応を研究し，活性及び選択性が触媒の酸・塩基性質によって決定されるという結果を得た。本章では酸・塩基二元機能を持つシリカマグネシア触媒及び代表的な塩基触媒であるアルカリ土類酸化物上での異性化反応を研究することより，第一章，第二章で得られた結論を拡張する目的で行なった。

シリカマグネシア触媒及び酸化物上での反応において特異的であるのは，*n*-プロパノールがかなり生成することである。*n*-プロパノールの生成機構を詳しく検討し，分子間水素移行反応へと拡張した。また，酸化物上での異性化反応の結果よりアセトン，アリルアルコール及び*n*-プロパノールの生成に対する選択性に及ぼす塩基強度の影響をも明らかにした。更に，酸・塩基触媒上でのアリルアルコールの選択性が酸・塩基強度の組合せでいかに決定されるかについて考察した。

シリカ及びマグネシア触媒は二元系触媒にすることにより，はじめて著しい酸性質を示すが，その酸性質の発現機構をも X線回析を用いて検討した。

3-2 実験

1) 試料

種々の組成を持つシリカマグネシア触媒は次のように調製した。シリカゲル（半井化学，シリカゲル NoIII 200 mesh）と水酸化マグネシウム（和光純薬，試薬特級品）を水中 90°C で 12 時間攪拌混合した後，濾過乾燥後，600°C で 6 時間空気中で焼成して調製した。用いた金属触媒は MgO, CaO, MnO, BaO,

SrO及びZnOであり，MnO以外は市販品をそのまま反応に用いた。MnOはMnCO₃を500°で48時間真空中で分解し，調製した。

プロピレンオキシド，プロピオンアルデヒド，アリルアルコール及び種々のアルコール，ケトンは試薬特級品をそのまま反応に用いた。

ii) 装置及び測定法

プロピレンオキシドの異性化反応及び分子間水素移行反応は第二章と同じバルス反応器を用いて研究した。触媒は反応前，反応器中反応温度でヘリウム気流中にて2時間処理した。触媒の酸・塩基性質は空气中で300°C，2時間処理した後，第二章と同じ方法で測定した。焼成シリカマグネシアの結晶構造はX線分析（島津自記X線回析装置VD-1形）により決定した。

3-3 結果及び考察

i) 触媒の酸・塩基性質

用いた触媒の表面積（BET法），酸量，塩基量及び金属酸化物の場合には最高塩基強度をTable 3-1及びTable 3-2に示した。Fig 3-1にシリカマ

Table 3-1 Properties of silica-magnesia catalysts

| catalyst | surface area (m ² /g) | acidity* ¹⁾ (m mol/g) | basicity* ²⁾ (m mol/g) |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| SM (0)* ³⁾ | 405 | 0.034 | — |
| SM (34) | 142 | 0.503 | 0.004 |
| SM (51) | 307 | 1.27 | ~0 |
| SM (67) | 158 | 1.10 | 0.053 |
| SM (76) | 145 | 0.678 | 0.064 |
| SM (100) | 68 | — | 0.338 |

*1) measured at H₀=+6.8

*2) measured at H₀=+7.2

*3) SM denotes silica-magnesia and the number in parenthesis indicates magnesium oxide content (mol%)

Table 3-2 Properties of metal oxide catalysts

| catalyst | surface area (m ² /g) | acidity *1) (m mol/g) | basicity *2) (m mol/g) | maximum basic strength(H ₀) |
|----------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|---|
| MgO | 55.6 | — | 0.288 | +17.2 |
| CaO | 13.3 | — | 0.014 | +17.2 |
| SrO | 5.3 | — | 0.005 | +9.3 |
| MnO | 4.7 | ± *3) | ± *3) | ± *3) |
| BaO | 1.9 | — | 0.005 | +12.2 |
| ZnO | 7.4 | 0.046 | — | — |

*1) measured at H₀=+6.8

*2) measured at H₀=+7.2

*3) cannot be measured due to its dark color

グネシア触媒の酸量，塩基量を酸化マグネシウム含量に対してプロットした。
⁵⁰⁾ 新山等も同様な関係を報告している。興味あることはシリカゲルはほとんど酸性質を示さないが，酸化マグネシウムと二元系触媒にすると著しい酸性質を示すことであり，また酸強度に関しても，シリカゲルはH₀=+2.0であるのに対して，シリカマグネシアはH₀=+1.5であり，酸強度も強くなっていることである。塩基量に関しても酸化マグネシウム量に比例して増加していない。

ii) シリカマグネシア触媒の酸性質発現機構

シリカマグネシア触媒の・塩基性質の測定により，シリカゲルと酸化マグネシウムが固相反応により新しい酸性質を示す化合物を生成していると推定される。Bremer 等⁵³⁾によって，シリカテトラエトキサイドとマグネシウムエトキサイドの等モル混合物を400-700°Cで焼成して調製されたシリカマグネシアは，forsterite構造(Mg₂SiO₄)を持っていて，しかも強いルイス酸性を示すことが報告されている。マグネシアポリア触媒の場合にはX線回析で見出される未知物質がアセトンのアルドール縮合に活性であることが田中等⁵⁴⁾によって明

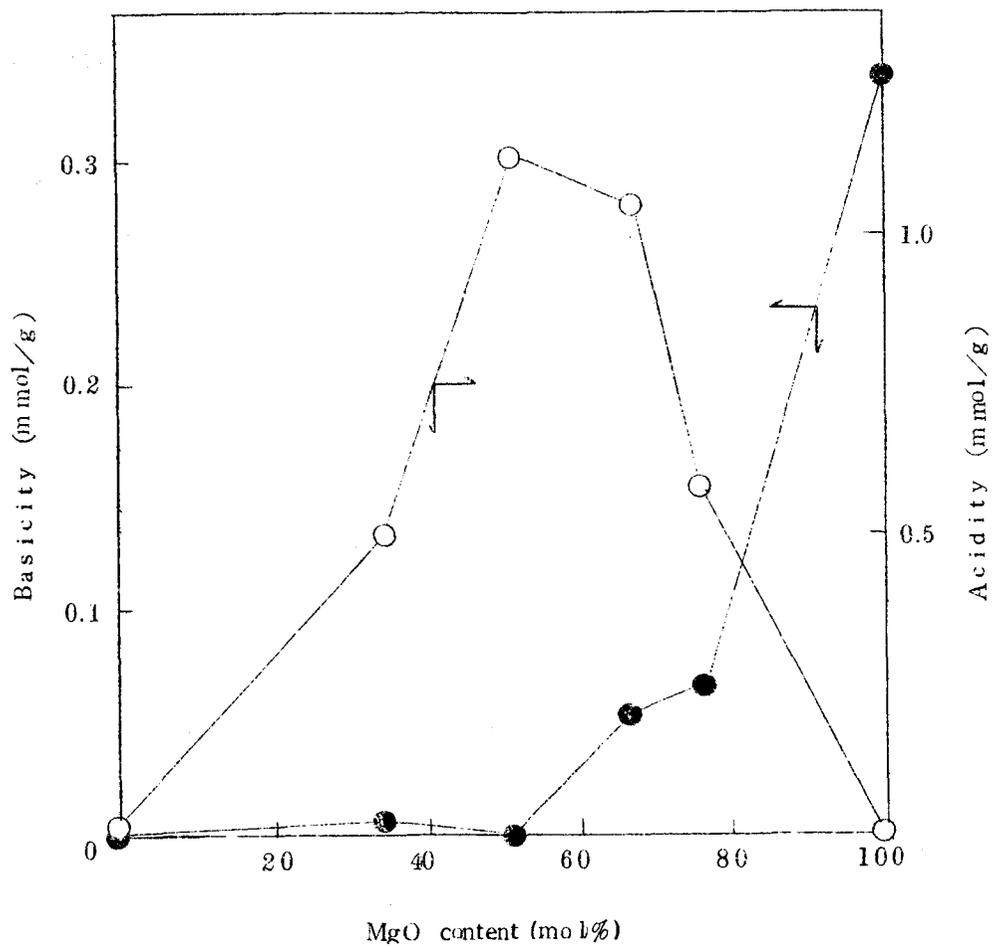


Fig 3-1 Dependencies of acidity and basicity of silica-magnesia catalyst on magnesium oxide content ○; acidity, ●; basicity

らかにされている。本研究で用いたシリカマグネシア触媒を X 線で分析することにより (1) シリカゲルは α -クリストバライト構造を持っている, (2) 水酸化マグネシウムの回析像は得られず, 酸化マグネシウムが生成している, (3) シリカゲルと酸化マグネシウムあるいは水酸化マグネシウムとの反応によって *forsterite* が生成していることが明らかとなった。Jander⁵⁵⁾ の酸化マグネシウムとシリカゲルとの固相反応の研究によると, 生成する物質は *forsterite* がほとんどであり, *enstatite* (MgSiO_3) は非常に少なく, 本研究での結果と一致する。Fig 3-2 に酸化マグネシウム含量と X 線分析によって得られたシリカゲル量, 酸化マグネシウム量, *forsterite* 量の関係を示す。シリカゲルと酸化マグネシウムの単なる混合物の場合には, 酸化マグネシウム量は Fig 3-2 中の破線で示される。破線と実線の差が酸化マグネシウムの反応して消失した部分と推定される。Fig 3-2 に反応した酸化マグネシウム量をも図示する。反応した酸化マグネシウムは *forsterite* 及び非晶質の生成物を含んでいると考えられる。Fig 3-1 と Fig 3-2 の比較により, 酸量と反応酸化マグネシウム量が相関関係を持ち, 塩基量と未反応の酸化マグネシウムが対応していることが明らかである。シリカゲルと酸化マグネシウムの反応によりルイス酸点を生じる理由は, シリカとマグネシウム原子の酸素を介しての電気陰性度の差によりマグネシウム原子が酸性を示すようになると考えられる。以上より, シリカマグネシア触媒の著しい酸性質はシリカゲルと酸化マグネシウムの反応によって生成した物質^{*)}により, 塩基性は残存酸化マグネシウムによると結論できる。

III) シリカマグネシア及び金属酸化物上でのプロピレンオキシドの異性化反応

260-270°Cにおけるシリカマグネシア触媒上及び金属酸化物上でのプロ

*) *forsterite* のみが酸性質を示すかどうかに関しては確かではない。

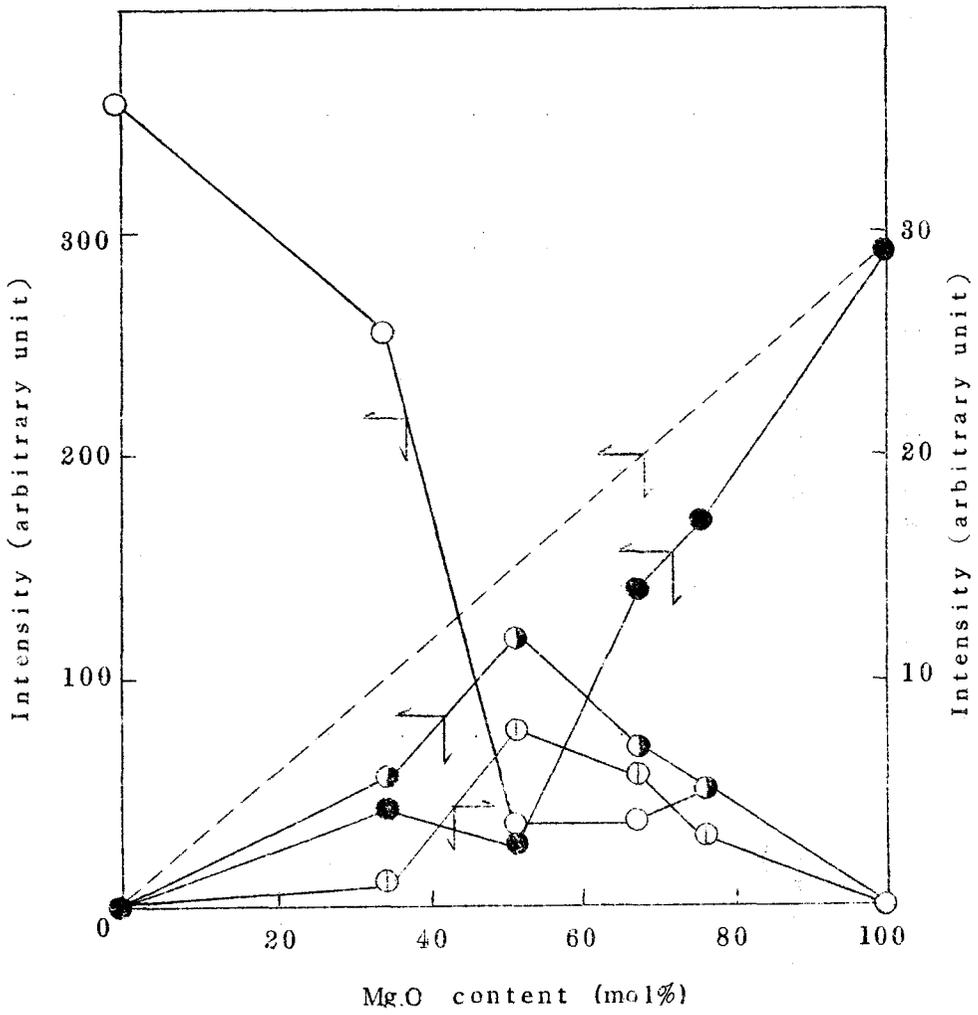


Fig 3-2 Dependencies of the amounts of magnesium oxide, silicagel, forsterite, and magnesium oxide reacted on magnesium oxide content
 ●; magnesium oxide, ○; silicagel,
 ⊙; forsterite, ⊙; magnesium oxide reacted

ビレンオキシドの異性化反応の結果を Table 3-3, 3-4 にそれぞれ示す。

Table 3-3 Product distributions of propylene oxide isomerization over silica-magnesia catalysts

| catalyst | reaction temperature°C | conv/10mg % | gaseous products% | acetaldehyde % | propionaldehyde % | acetone % | acrolein % | n-propanol % | allyl alcohol % | other products % |
|----------|------------------------|-------------|-------------------|----------------|-------------------|-----------|------------|--------------|-----------------|------------------|
| SM(0)*) | 267 | 7.3 | 0.9 | 0.5 | 79.5 | — | — | — | 13.2 | 5.9 |
| SM(34) | 270 | 37.0 | 1.1 | 1.6 | 55.7 | 4.5 | 0.9 | 12.6 | 22.3 | 1.3 |
| SM(51) | 266 | 56.2 | 10.3 | 2.6 | 64.6 | 1.5 | 1.2 | 10.0 | 10.2 | 0 |
| SM(67) | 270 | 42.7 | 4.0 | 3.1 | 56.1 | 1.8 | 1.7 | 20.8 | 12.8 | 0 |
| SM(76) | 272 | 49.1 | 4.0 | 2.4 | 61.1 | 4.6 | 1.9 | 12.3 | 11.7 | 2.0 |
| SM(100) | 267 | 11.9 | 1.3 | 4.8 | 3.8 | 31.4 | 3.3 | 24.9 | 30.5 | 0 |

*) see Table 3-1

Table 3-4 Product distributions of propylene oxide isomerization over metal oxide catalysts

| catalyst | reaction temperature°C | conv/10mg % | gaseous products% | acetaldehyde % | propion-aldehyde % | acetone % | acrolein % | n-propanol % | allyl alcohol% | other products % |
|----------|------------------------|-------------|-------------------|----------------|--------------------|-----------|------------|--------------|----------------|------------------|
| MgO | 260 | 9.7 | 3.4 | 8.1 | — | 26.9 | 21.2 | 31.9 | 8.0 | 0.5 |
| CaO | 260 | 2.8 | 3.0 | 10.3 | — | 31.6 | 19.3 | 28.4 | 7.4 | 0 |
| SrO | 260 | 0.49 | 40.6 | — | — | 28.4 | — | 8.0 | 5.7 | 17.3 |
| MnO | 260 | 1.48 | 42.7 | 3.8 | 29.3 | 8.1 | — | 0.8 | 11.9 | 3.4 |

酸化バリウム及び酸化亜鉛はほとんど活性を示さないので除外した。Tableの“other products”は重縮合物等を含む。第一章，第二章で用いた各種のゼオライト及び金属リン酸塩触媒では，リン酸カルシウムを除いて微量のn-プロパノールしか生成しなかったが，シリカマグネシア及び酸化物上での反応の特徴はn-プロパノールを大量に生成することにある。Fig 3-3, 3-4に，

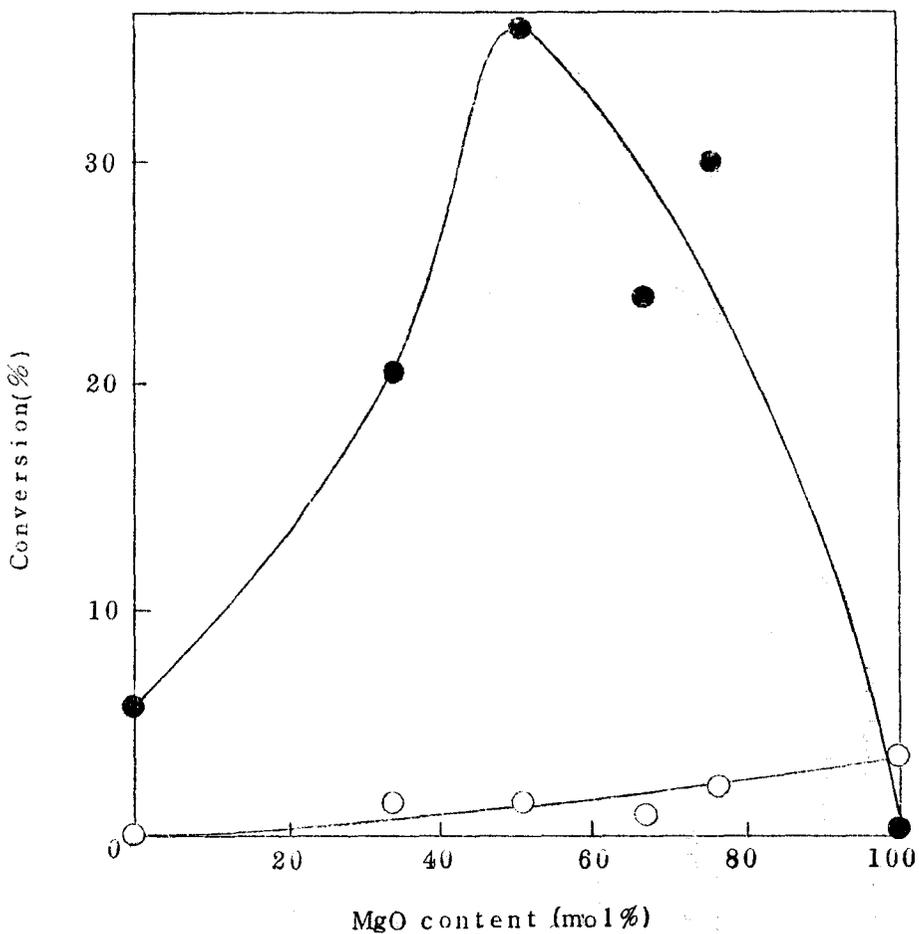


Fig 3-3 Dependencies of the conversion to propionaldehyde and acetone on the magnesium oxide content
 ●: propionaldehyde, ○: acetone

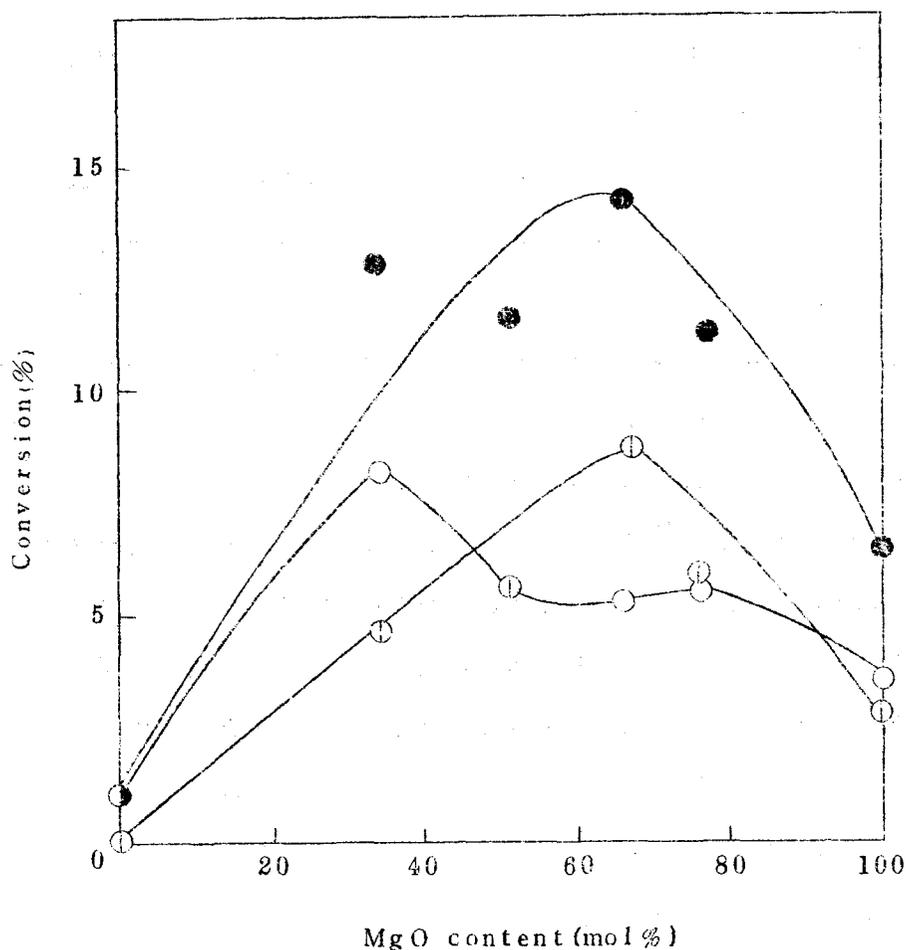


Fig 3-4 Dependencies of the conversion to allyl alcohol, n-propanol, and original allyl alcohol on magnesium oxide content
 ○; allyl alcohol, ⊙; n-propanol, ●; original allyl alcohol

シリカマグネシア触媒上での生成物の酸化マグネシウム含量依存性を示す。
 Fig 3-3 と酸・塩基量を示す Fig 3-1 を比較することにより、プロピオンアルデヒドは酸点で、アセトン は塩基点で生成すると考えられ、第二章で得ら

れた結果と一致する。次節で述べるが、*n*-プロパノールはアリルアルコールとプロピオンアルデヒド及びプロピレンオキシド間の分子間水素移行反応によって生成することが示されるので、*n*-プロパノールの生成量とアリルアルコールの減少量が一致し、*n*-プロパノールとアリルアルコールの生成量の合計がすなわち本来のアリルアルコールの生成量（アリルアルコールの全生成量）となる。Fig 3-4 にアリルアルコールの全生成量をも図示した。Fig 3-4 より、アリルアルコールは酸と塩基の両活性点を必要とすると結論でき、第二章で得られた結果と一致する。金属酸化物である酸化カルシウムや酸化マグネシウムは指示薬法では酸点を見出せないが、アリルアルコールを高活性で生成する。Malinowski等⁵⁶⁾はアンモニアの吸着の研究により、酸化マグネシウムも非常に弱い酸点を持っていることを報告しているが、アリルアルコールはそれらの酸点と塩基点で生成していると推定される。以上異性化反応に対する反応機構は金属リン酸塩触媒を用いた場合と同じであると結論できる。ただ異なる点は金属リン酸塩触媒の場合にはアリルアルコールは塩基量のみ依存していることが示されたが、シリカマグネシア触媒の場合には塩基量だけでなく酸量も重要である。この事実は、金属リン酸塩の場合には塩基強度が弱いメチル基からプロトンを引き抜く段階が律速段階となり、酸点による α 結合の切断段階の速度は関係しないが、シリカマグネシア触媒の場合には塩基強度は大であるが、比較的弱い酸点しか持たないので、メチル基からのプロトン引き抜き段階だけでなく、酸点による α 結合の切断段階の両方の速度の兼合いでアリルアルコールの生成量が決定されるためと推定される。

SM(0) 触媒すなわちシリカゲルもアリルアルコールを生成し、先に述べたようにゼオライト、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウムも少量であるが

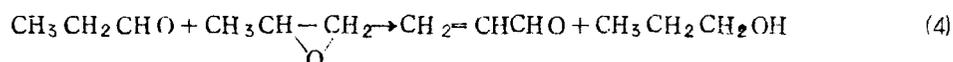
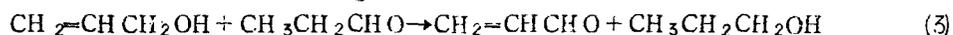
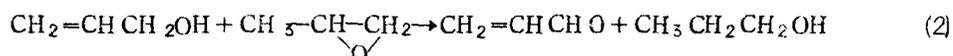
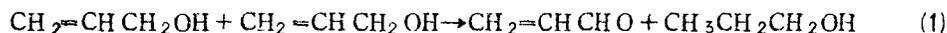
*) SM(100)で $H_0 = +1.5.0$ の塩基強度を持つ。

アリルアルコールを生成する。それらの触媒は指示薬法によると酸性質しか見
 出せない物質であるが、アリルアルコールの生成は次のように考えられる。す
 なわち、プロピレンオキシドが酸点に吸着すればその共役塩基を触媒表面上に
 作ることになり、その共役塩基によってメチル基のプロトンが引き抜かれアリ
 ルアルコールを生成すると考えられる。また、酸点に吸着したピリジンが塩基
 強度を増すと同じ効果^{46) 50)}がプロピレンオキシドの吸着によって生じ、塩基点を
 発現し、アリルアルコールが生成すると推定される。

MnO の酸・塩基性質は MnO が黒褐色のため指示薬法では決定が不可能で
 あるが、プロピレンオキシドの異性化反応の生成物から MnO の酸・塩基性質
 を推定すると、弱い塩基点及び酸点を持つ二元機能触媒と言えよう。

IV) n-プロパノール生成機構

第二章でも触れたように、ピリジン及びジクロル酢酸による被毒実験から、
 n-プロパノールはアリルアルコールとプロピオンアルデヒドあるいはプロピ
 レンオキシドとの分子間水素移行反応によって生成すると推定される。しかし、
 可能性としては次の四つのプロセスが考えられるので、各々のプロセスの反応
 速度を概算し、どのプロセスから主として生成するかを確認した。但し、全て
 等モル混合物で反応を行なわせ、触媒は SM(67)を用いた。



結果を Table 3-5 に示す。Table よりプロセス(2), (3)により n-プロパノ
 ールが生成することが明らかである。アクロレインが副生してくるが、Table
 3-3, 3-4 より n-プロパノール量とアクロレイン量との間にほぼ対応関係
 が成立し、n-プロパノールの生成機構を支持する。アクロレインが n-プロ

Table 3-5 Hydrogen transfer reaction over SM(67) at 260°C

| Process | hydrogen donor | hydrogen acceptor | reactivity/g ^{*1)} (arbitrary unit) | $\Delta\nu_b$ (cm ⁻¹) of hydrogen acceptor |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| (1) | allyl alcohol | allyl alcohol | 1.3 | ~0 ^{*2)} |
| (2) | " | propylene oxide | 3.0 | 5.9 |
| (3) | " | propionaldehyde | 6.1 | 8.9 |
| (4) | propylene oxide or propionaldehyde | propylene oxide or propionaldehyde | 0 | 5.9 or 8.5 |

*1) calculated from the formation of n-propanol

*2) estimated value

パノールに比して少ないのはその高重合性によると推定される。

新山等⁵⁷⁾は、シリカマグネシア触媒を用いたアルコールとアセトン間の分子間水素移行反応では、酸と塩基点の両方が必要であると考え、Meerwein-Ponndorf還元類似の反応機構を提出している。Fig 3-5にn-プロパノールとアリルアルコールの全生成量の比の酸化マグネシウム含量依存性を示したが、SM(67)でピークを持つことより分子間水素移行反応には酸・塩基両活性点が必要であると考えられる。Table 3-4より酸化マグネシウム及び酸化カルシウムはn-プロパノール/アリルアルコールの全生成量が高い値を持ち、分子間水素移行反応には強塩基点が有利であることを示している。

アリルアルコールと水素受容体間の水素移行反応の活性はTable 3-5に示したように、プロピオンアルデヒド>プロピレンオキシド>アリルアルコール

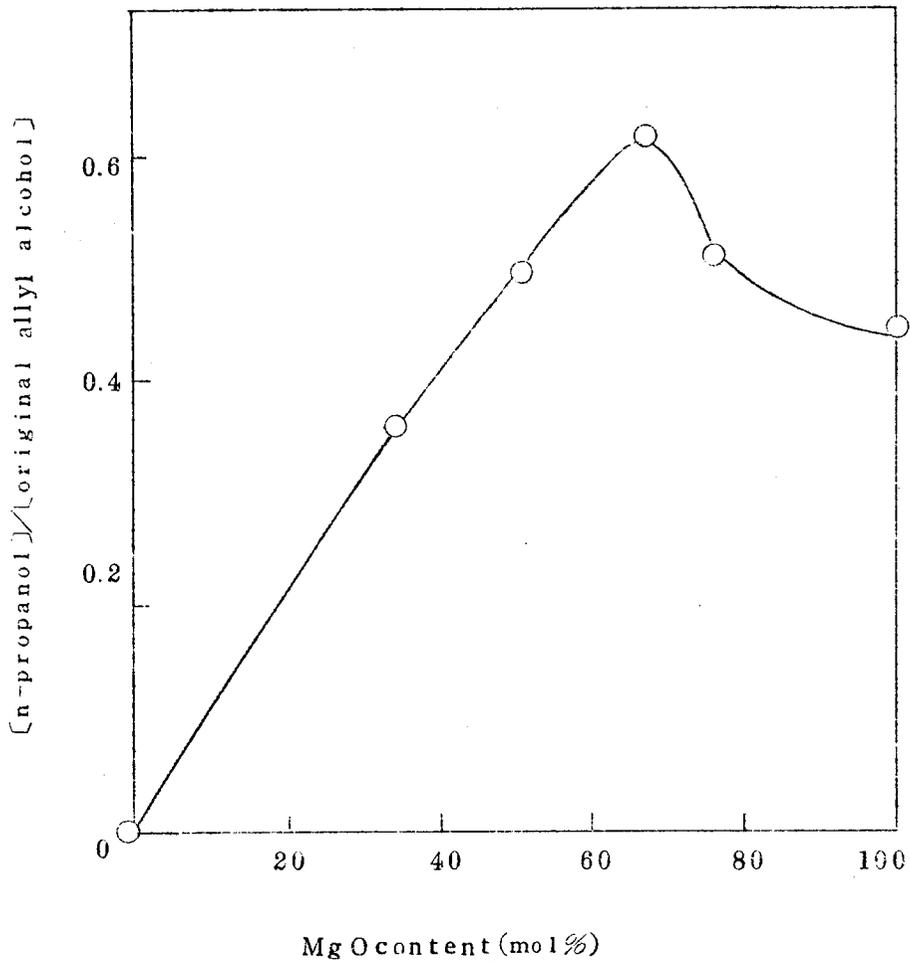
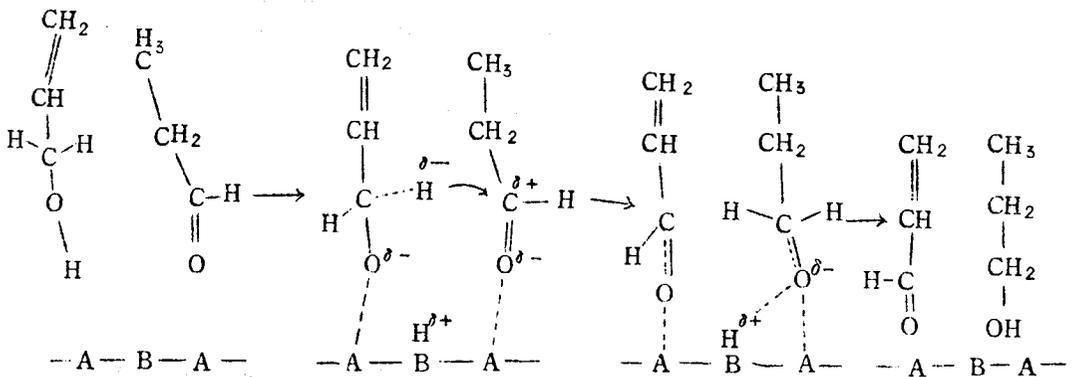


Fig 3-5 Dependencies of the ratio of n-propanol to original allyl alcohol on magnesium oxide content

であり，これは水素受容体の電子供与能 ($\Delta\nu_b$; cm^{-1}) の大きさの順に対応している。電子供与能の大きさを表わす $\Delta\nu_b$ は鍵谷等⁵⁸⁾ によって提案されたものであり，ある物質の $\Delta\nu_b$ はその物質中で測定したメタノール-d の OD の伸縮振動の波数とベンゼン中での OD の波数の差で定義づけられている量であり，ある物質の電子供与能の大きさを表わしていると考えられる。アリルアルコールの $\Delta\nu_b$ はベンゼンやスチレン等の C=C を持つ溶媒ではほぼ 0 cm^{-1} であるので，同様に $\sim 0 \text{ cm}^{-1}$ と推定した。Fig 3-6 に $\Delta\nu_b$ と水素移行反応の活性の関係を示した。

シリカマグネシア触媒上での分子間水素移行反応の反応機構に関しては，新山等⁵⁷⁾ が Meerwein-Ponndorf 還元類似の機構を提出しているが，ブレンステッド酸点を考えている。しかし，シリカマグネシアの場合にはその酸点の発現機構から考えても，また Bremer 等⁵¹⁾ によるピリジンの吸着実験においても $1455-1460 \text{ cm}^{-1}$ にルイス酸点に吸着したピリジンの吸収を得ることより，ルイス酸点とする方が妥当であるので，次の反応機構を推定する。



A : 酸点

B : 塩基点

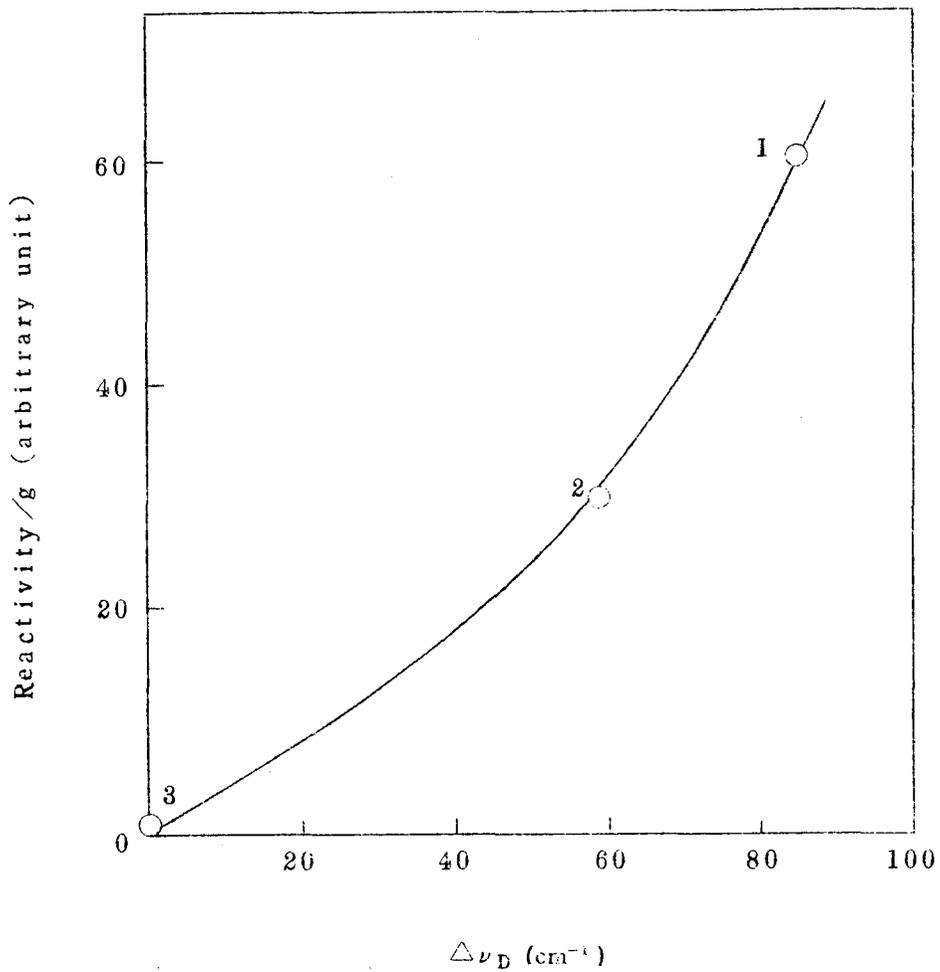


Fig 3-6 Correlation between the activity of the hydrogen transfer reaction and the electron donating power of the hydrogen acceptor. 1:propionaldehyde, 2:propylene oxide, 3:allyl alcohol

すなわちプロピオンアルデヒドあるいはプロピレンオキシドは酸素原子で吸着することにより α 炭素は更にプラス性を帯びる。電子供与能が大きい程活性化された炭素を持っていると考えられ、強く吸着することにより更に分極、活性化される。アリルアルコールは塩基点に吸着することによって水酸基が解離し、アルコキシドを生じていると考えられ、 α 炭素についている水素はマイナス性を帯び、ハイドライドイオンとしてアルデヒドないしはオキシドの活性化された炭素を攻撃すると推定される。故に塩基強度が大きい程有利である。

金属酸化物の場合には酸強度が非常に弱く、アルデヒド及びオキシドと酸との相互作用は、ピリジンによって反応が被毒されないことより、無視できると推定される。

v) 金属酸化物上での分子間水素移行反応

分子間水素移行反応の律速段階を決定するため、アルコールとアルデヒド及びオキシド間の移行反応と本質的に変わらないと考えられるアルコールとケトン間の水素移行反応について検討を試みた。本研究の反応条件ではアルコールはほとんど脱水素されないので、水素の移行は分子間水素移行と考えられる。まず塩基強度依存性を明らかにするため、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム及び酸化バリウム上でメチルエチルケトンとイソプロパノール間の反応を試みた結果、活性はMgO; 65.5, CaO; 62.6, SrO; 1.6, BaO; 3.4 であった。すなわち、強い塩基点が有利であることを示している。

律速段階を検討するためメチルエチルケトンと C_2H_5OH 及び C_2H_5OD の速度比、すなわち反応に及ぼす同位体効果を測定したが、Table 3-6に示すように同位体効果は見出せなかった。次にメチルエチルケトンと CH_3OH 及び CD_3OD 間の同位体効果を測定した結果明らかに同位体効果を見出すことができ、先に記した反応機構でハイドライドイオンの炭素から炭素への移行の過程が律速段階であり、水酸基の切断は速いと結論できる。ケトンを同一にしておきアルコ

Table 3-6 Kinetic isotope effects of hydrogen transfer reactions between methyl ethyl ketone and deuterated alcohols over MgO at 260°C

| Alcohol | k_D/k_H |
|----------------------------------|-----------|
| C ₂ H ₅ OD | 1.04 |
| CD ₃ OD | 0.722 |

*) the ratio of activity of deuterated alcohol to non-deuterated one

ールを変えた反応結果を Table 3-7 に示すが α 炭素の水素の反応性の尺度になると考えられる非局在能 $D_r^{(R)}(H)^{*)}$ と活性の関係を Fig 3-7 に示した。この結果はハイドライドイオンの切断が律速であることを支持する。

Table 3-7 The activities of hydrogen transfer reactions between methyl ethyl ketone and several alcohols on MgO at 260 °C

| Alcohol | reactivity/g* ¹⁾ (arbitrary unit) | $D_r^{(R)}(H)^{*)2)}$ |
|-------------|---|-----------------------|
| Methanol | 9.94 | 1.0523 |
| Ethanol | 3.29 | 1.0699 |
| Isopropanol | 6.81 | 1.0896 |
| n-Butanol | 3.75 | — |
| t-Butanol | 8.44 | — |

*1) obtained from the formation of sec-butanol

*2) the delocalizability for radical reaction of α -hydrogen of alcohol

*) $D_r^{(R)}(H)^{59)}$ はラジカルが近づいた時の相互作用のエネルギーであり

$$D_r^{(R)} = \sum_i^{ncc} \frac{C_{ir}^2}{\lambda_i} + \sum_i^{unocc} \frac{C_{ir}^2}{(-\lambda_i)} \quad (-\frac{1}{\beta}) \text{単位}$$

で与えられる。但し、 C_{ir} ; MO_i における AO_r の係数、 λ_i ; MO_i のエネルギー係数 (エネルギーは $\alpha + \lambda_i \rho$)。定性的には水素原子のとれ易さの尺度になると考えられる。

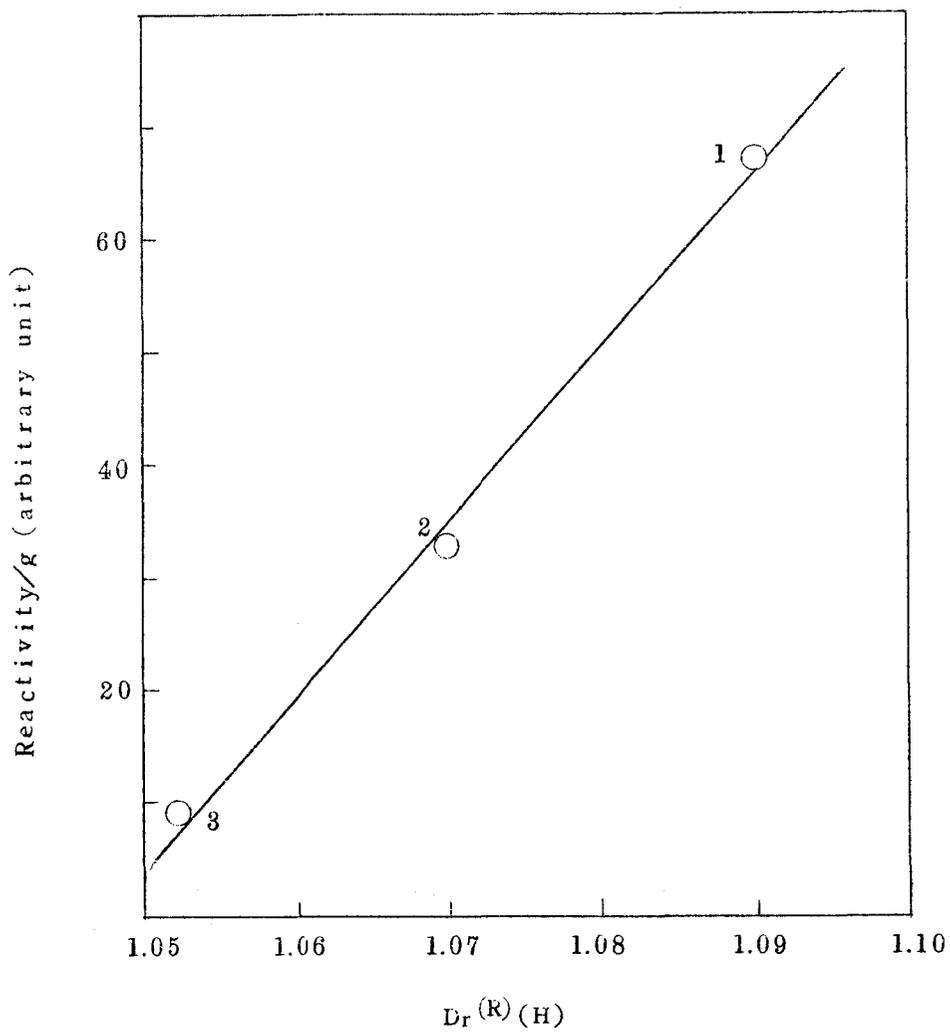


Fig 3-7 Correlation between the activity of the hydrogen transfer reaction and $D_r^{(R)}(H)$ of α -hydrogen of alcohol. 1 ; isopropanol, 2 ; ethanol, 3 ; methanol

vi) 選択性の塩基強度依存性

第二章，第三章で扱った塩基性を有する触媒上では，塩基点でアセトン，アリルアルコール及びn-プロパノールが生成される。それらの生成物間の選択性の塩基強度依存性を明らかにすることは重要である。選択性と塩基強度の関係は武等⁶⁰⁾が1,1,2-トリクロロエタンの脱塩化水素反応で，1,1-ジクロロエチレン(I)が弱い塩基点で，1,2-ジクロロエチレン(II)が強い塩基点で生成されるとしてSrO, CaO, MgO上での反応の(I)と(II)の選択性を考察している例が見出せる程度であり，選択性と塩基強度の関係に関する研究例は非常に少ない。

一般的には選択性は強度分布によって決定されるのであるが，本研究では最高塩基強度によって大まかに決定されている^{*)}と推定して，金属酸化物上での異性化反応について選択性と塩基強度の関係を検討する。Table 3-3の水酸化マグネシウムを600°Cで6時間焼成して調製した酸化マグネシウム；SM(100)及びTable 3-4の酸化物(MgO, CaO, SrO)についてFig 3-8に示す。上記の金属酸化物上では生成物はガス成分，アセトアルデヒドを含めほとんど全て塩基点上で起る反応と考えられるのでTable 3-3, 3-4の生成物分布(%)そのものをアセトンの選択性とし，アリルアルコールに対する選択性はn-プロパノールとアリルアルコールの生成量の合計をアリルアルコールの全生成量として選択性の尺度に用いた。n-プロパノールの選択性はn-プロパノール/アリルアルコールの全生成量の比によって規定される。Fig 3-8より次の興味ある結果が得られる。すなわち(1)アセトンの選択性は塩基強度によらない(2)アリルアルコールは $H_0=+1.5.0$ 近辺で最大の選択性を示す(3)n-

*)第一章で述べたように，ゼオライト上での異性化反応の選択性は最高酸強度によって決定されていると考えられる。²¹⁾ 御園生等⁹⁾¹⁰⁾ n-ブテンの金属硫酸塩上での異性化反応で同様な結果を報告している。

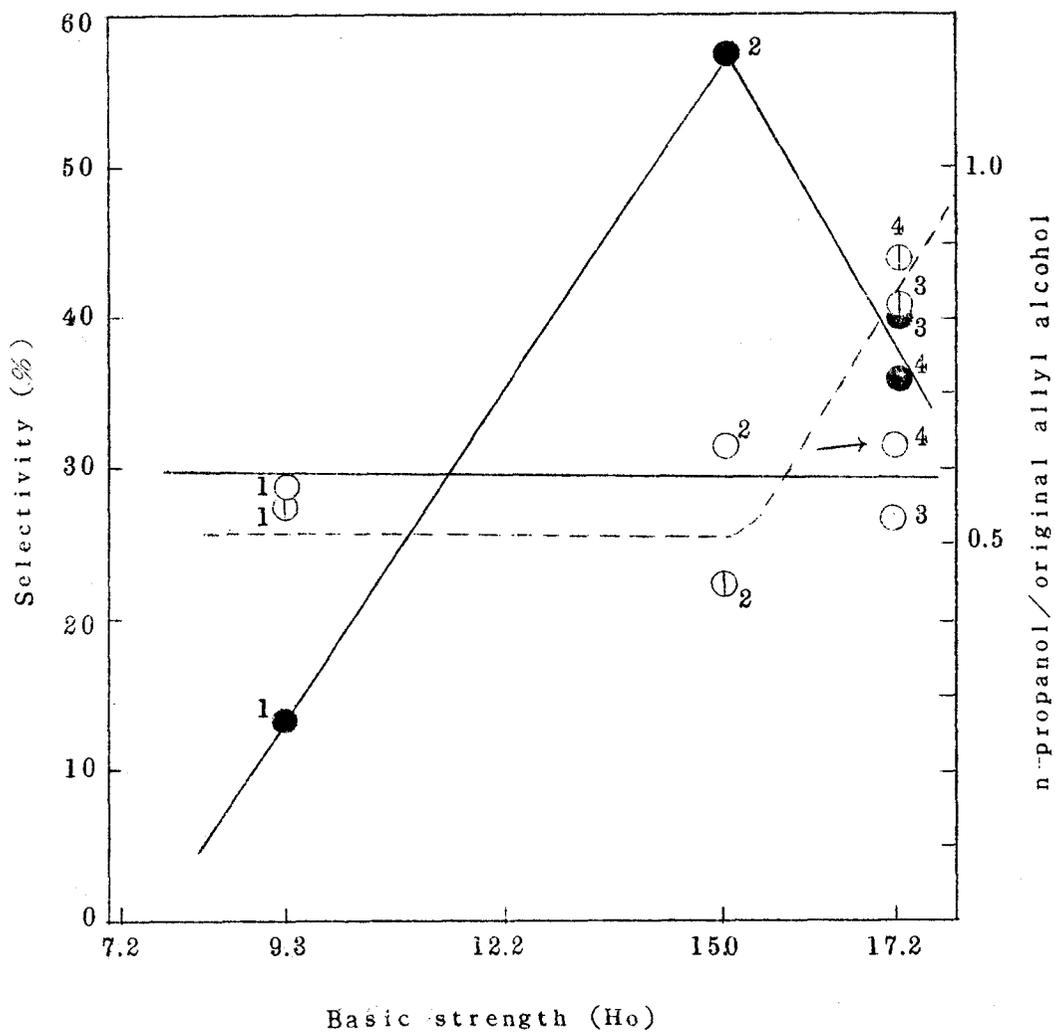


Fig 3-8 Correlations between basic strength and selectivity
 ○; acetone
 ●; allyl alcohol
 ⊙; n-propanol/original allyl alcohol
 1; SrO, 2; MgO prepared from Mg(OH)₂,
 3; MgO supplied, 4; CaO

プロパノールは強い塩基点で生成する。これはⅣ)Ⅴ)で得られた結論を支持する。アリルアルコールの選択性が $H_0=+15.0$ 近辺で最大になるのは中間体の安定性によると推定される。Fig 3-8の結果は、本研究でとり扱った金属酸化物のように塩基点と指示薬では検出できない程度の非常に弱い酸点という組合せの触媒について有効であると推定される。なぜならアリルアルコール、*n*-プロパノールは塩基点以外に酸点をも必要とするのでその酸強度の影響もあるからである。実際、金属リン酸塩上での異性化反応の場合には、塩基性リン酸リチウムのような最高塩基強度 $H_0=+9.3$ の触媒で非常に選択的にアリルアルコールを生成する。これは塩基性リン酸リチウムが $H_0=+6.8$ 程度の弱い酸点ではあるが、金属酸化物よりも強い酸点を持っているためであると考えられる。

Ⅶ) アリルアルコールの選択性

前節で金属酸化物上でのアリルアルコールの生成の選択性について論じ、 $H_0=+15.0$ 近辺で選択性が最大になることを示した。本節では、第二章、第三章で用いた酸・塩基触媒及び $BaCO_3$, $SrCO_3$, BeO , WO_3 , $CaWO_4$ (いずれも市販品) 上でのプロピレンオキシドの異性化で生成するアリルアルコールの選択性が触媒の酸強度及び塩基強度の組合せでいかに決定されるかについて論じる。

Table 3-8 に第二章、第三章及び本節で用いた酸・塩基触媒の酸強度、塩基強度、反応温度、転化率、アリルアルコールの選択性(アリルアルコールの全生成量)の関係をまとめた。Fig 3-9 はそれらを図示したものであり、アリルアルコールの選択性は触媒の酸強度、塩基強度の組み合わせによって決定されることが明らかである。

酸性質しか示さない触媒では $H_0=+3.0 \sim +4.0$ でアリルアルコールの選択性が最大になる。本章のⅢ)で述べたようにアリルアルコールは酸点とその共役塩基によって生成すると推定される。酸強度が強いとプロピレンオキシドが酸

Table 3-8 Selectivity for the production of allyl alcohol

| group | catalyst | acid strength | basic strength | reaction temp. | conv. (%) / 10mg | AA ^o (%) |
|-------|---|---------------|----------------|----------------|------------------|---------------------|
| a | MgO | — | 17.2 | 260 | 9.7 | 39.9 |
| | CaO | — | 17.2 | 260 | 2.8 | 35.8 |
| b | SM(100) | — | 15.0 | 267 | 11.9 | 55.4 |
| c | SrO | — | 9.3 | 260 | 0.49 | 13.7 |
| | BaCO ₃ | — | 9.3 | 300 | 0.53 | 25.8 |
| d | Li ₂ NaPO ₄ | 6.8 | 9.3 | 260 | 28.7 | 88.8 |
| | Li ₂ KPO ₄ | 6.8 | 9.3 | 240 | 28.2 | 73.7 |
| | LiNa ₂ PO ₄ | 6.8 | 9.3 | 260 | 15.6 | 71.8 |
| | LiK ₂ PO ₄ | 6.8 | 9.3 | 260 | 12.9 | 45.6 |
| e | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 4.8 | 7.2 | 260 | 40.2 | 35.3 |
| | CaWO ₄ | 4.8 | 7.2 | 300 | 2.7 | 31.8 |
| f | Li ₃ PO ₄ | 4.8 | — | 280 | 2.0 | 17.2 |
| | Mg ₃ (PO ₄) ₂ | 4.8 | — | 260 | 20.0 | 17.8 |
| | SrCO ₃ | 4.8 | — | 300 | 0.75 | 21.4 |
| g | SM(O) | 2.0 | — | 267 | 7.3 | 13.2 |
| h | AlPO ₄ | 1.5 | — | 280 | 42.7 | 5.2 |
| | BeO | 1.5 | — | 300 | 35.1 | 7.4 |
| | WO ₃ | 1.5 | — | 300 | 48.4 | 1.4 |

AA^o selectivity for original allyl alcohol production

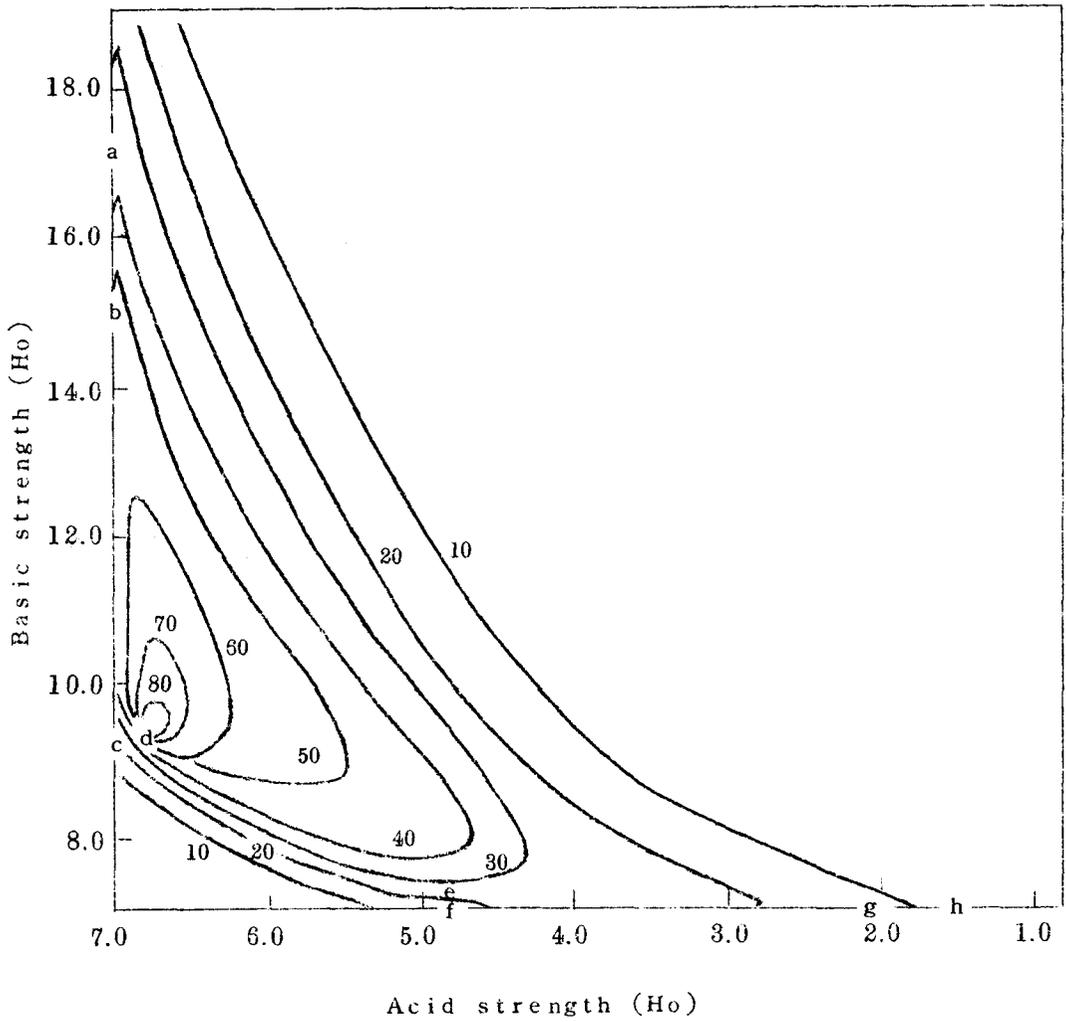


Fig 3-9 Selectivity for the original allyl alcohol production
 a~h; see Table 3-8
 value; selectivity(%)

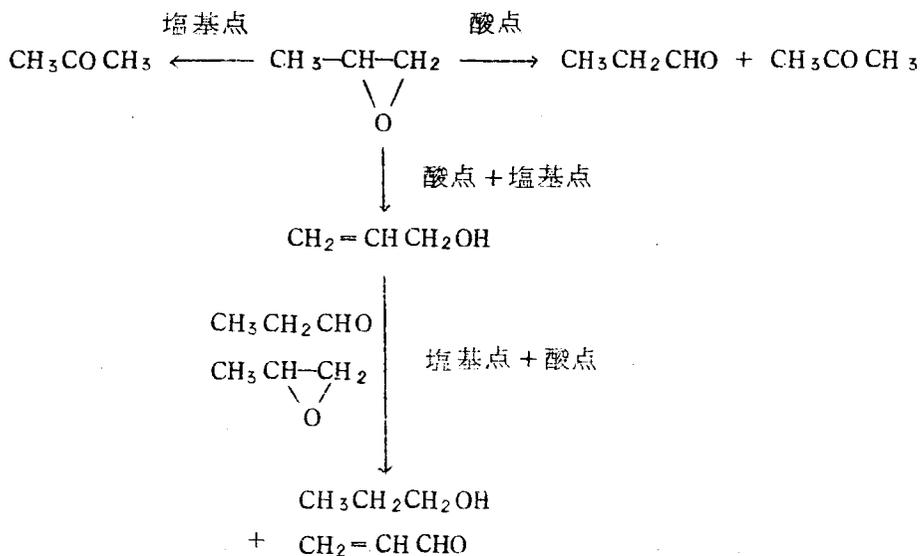
点に吸着するとすぐ α 結合が開裂し、共役塩基によってメチル基のプロトンを引き抜かれる前にプロピオンアルデヒドが生成し、酸強度が弱い場合には共役塩基が弱いためメチル基からのプロトン引き抜きが起りにくく、結果的に適当な酸強度が有利と考えられる。

アリルアルコールの選択性が酸強度、塩基強度の組合せによって決定されるので、Fig 3-9を用いて、未知の酸・塩基触媒の酸・塩基強度の測定により、アリルアルコールの選択性をほぼ予想することが可能である。

3-4 まとめ

第三章では、シリカマグネシア触媒及び金属酸化物触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応の研究により、第二章で得られた反応構造を確認すると共に、並発して起る水素移行反応の反応機構を明らかにし、選択性の塩基強度依存性に関して興味ある結果を得た。すなわちプロピオンアルデヒドは酸点で、アセトンは塩基点で、アリルアルコールは酸及び塩基の二元触媒作用によって生成する異性化物である。n-プロパノールはアリルアルコールとプロピオンアルデヒド及びプロピレンオキシド間の分子間水素移行反応で生成し、塩基点が活性を持ち、酸点が助触媒的役割をはたしている。水素移行反応の律速段階は同位体効果の研究により、 α 炭素の水素がハイドライドイオンとして移行する段階である。金属酸化物の塩基点上で起る反応の選択性の塩基強度依存性に関してはアセトンの生成は強度依存性なく、アリルアルコールの生成に対しては一番適当な塩基強度 ($15.0 \leq H_0 \leq 17.2$) が存在し、n-プロパノールの生成に対しては強い塩基が有利である。酸・塩基触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応を系統的に研究することより、アリルアルコールの選択性が触媒の酸強度、塩基強度の組合せによって決定されることを明らかにし、工学的に興味ある知見を得た。

第一章から第三章までのプロピレンオキシドの異性化反応の反応構造をまとめて示すと次のようになる。



シリカマグネシア触媒はシリカゲル及び酸化マグネシウムがほとんど、あるいは全く酸性質を示さないにもかかわらず、著しい酸性質を示すが、X線分析によりその構造、組成を研究することにより、シリカゲルと酸化マグネシウムの反応によって生成する生成物質が著しい酸性質を示し、残存酸化マグネシウムが塩基性質を示すと結論した。

第四章 イソブチレンオキシドの酸・塩基触媒上での異性化反応

4-1 序

第一章から第三章までプロピレンオキシドの異性化反応を固体酸・塩基触媒上で行なうことにより，反応の全貌をほぼ明らかにすることができた。米沢等⁴⁵⁾も総説で述べているように，置換基の異なるエポキシ化合物の電子状態と反応性との関係は興味深い。すなわち置換基によって酸素原子上の形式荷電， α 及び β 炭素の最低空準位軌道における環平面内にあるp軌道の電子密度， α 及び β 結合の強さ等が異なるため反応性が異なってくると考えられる。本章では反応物質の電子状態と反応性及び選択性という問題を取り扱う。

古くは Eliel⁴⁹⁾が総説で，プロピレンオキシド，ブタジエンオキシド及びスチレンオキシドのメタノール中での CH_3ONa や H_2SO_4 による開環反応において酸・塩基によって正常開環と異常開環生成物の割合が置換基の種類によって大きく変化することを報告している。最近でもこの種の研究は多く，たとえば Parker 等⁶¹⁾や関口等⁶²⁾の一連の研究及び石井の総説¹¹⁾がある。酸・塩基触媒上での異性化反応も置換基の影響，すなわち電子状態の差を反映するものと考えられる。

4-2 実験

i) 試料

イソブチレンオキシドは市販品を蒸留して反応に供した。スチレンオキシド及びエピクロルヒドリンは市販特級品をそのまま反応に用いた。触媒は第三章で利用した一連のシリカマグネシア触媒及び第二章の塩基性リン酸リチウム (Li_2NaPO_4) である。

ii) 装置及び測定法

装置及び測定法は第二章，第三章と同様であるが，イソブチレンオキシドの場合には触媒をヘリウム気流中で 280°C で1時間処理後，反応温度 120°C に下げて，反応を行なった。

4-3 結果及び考察

スチレンオキシド及びエピクロルヒドリンの場合には，シリカマグネシア触媒及び塩基性リン酸リチウム触媒上では（反応温度； $250-400^{\circ}\text{C}$ ）異性化生成物は見出せなかった。スチレンオキシドの場合には分解及び重合反応，エピクロルヒドリンの場合には脱塩化水素反応，分解反応及び重合反応が起る。以下，主としてイソブチレンオキシドの異性化反応についてのみ述べる。

イソブチレンオキシドの異性化反応の結果は Table 4-1 及びシリカマグネシア触媒上での反応の酸化マグネシウム含量依存性を Fig 4-1 に示す。ピリジン，ジクロル酢酸による被毒実験（第二章参照）により酸点を必要とする反応は，イソブチルアルデヒド，*n*-プロパノールであり，酸・塩基両活性点を必要とする生成物はイソプロベニルカルビノール，イソブチルアルコール，イソプロベニルアルデヒドであり，メチルエチルケトンには生成量が少ないため明らかにすることはできなかったが，プロピレンオキシドの異性化反応との類似性より塩基点で生成すると推定される。イソブチレンオキシドの分解生成物と考えられる *n*-プロパノールを除くと，プロピレンオキシドとイソブチレンオキシドの異性化反応の間には対応関係がある。それらの必要とする活性点の種類も同じであるので，異性化反応の機構は本質的にプロピレンオキシドの場合と変らなないと考えられる。塩基性リン酸リチウムはイソブチレンオキシドの異性化反応に対しても選択的に不飽和アルコール（イソプロベニルカルビノール）を得ることは興味がある。

Table 4-1 Product distributions of the isomerization of isobutylene oxide at 120°C

| catalyst | conversion %/10mg cat | isobutyraldehyde % | isopropenyl aldehyde % | methylethyl ketone % | n-propanol % | isobutyl alcohol % | isopropenyl carbinol % |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|----------------------|--------------|--------------------|------------------------|
| SM (0) | 19.7 | 88.9 | — | 1.6 | 1.9 | — | 7.4 |
| SM (34) | 25.8 | 72.8 | 4.7 | 1.6 | 11.2 | 2.6 | 7.1 |
| SM (51) | 50.4 | 77.6 | 3.4 | 1.9 | 14.5 | 2.1 | 2.3 |
| SM (67) | 27.6 | 69.7 | 6.5 | 2.4 | 10.4 | 5.3 | 5.8 |
| SM (76) | 28.4 | 59.5 | 9.5 | 3.8 | 14.0 | 8.0 | 5.2 |
| SM(100) | 0.48 | — | — | 30.0 | — | — | 70.0 |
| Li ₂ NaPO ₄ | 13.6 | — | — | 3.1 | — | — | 94.8 |

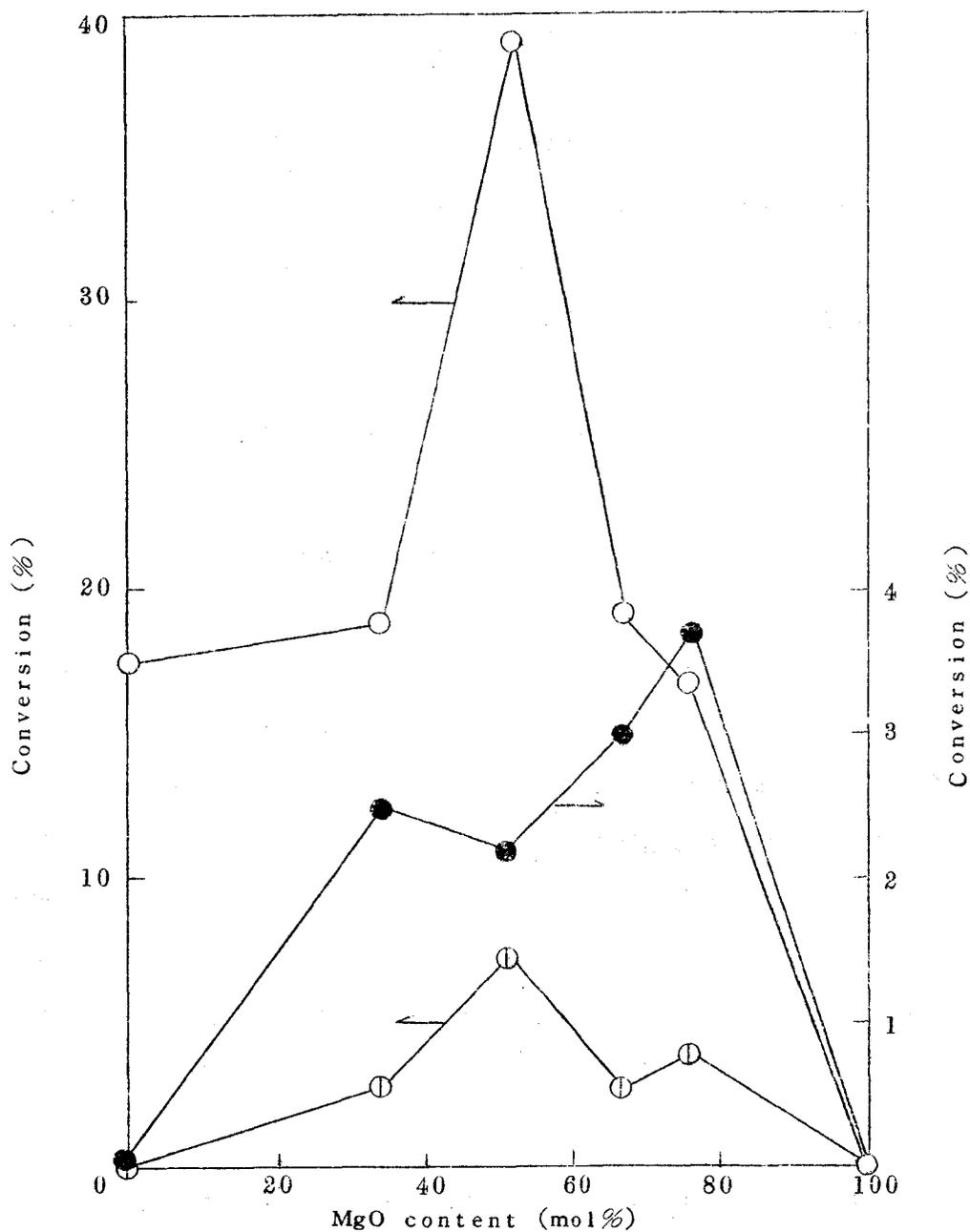


Fig 4-1 Dependencies of the conversion to isobutyraldehyde, n-propanol and original iso propenyl alcohol on magnesium oxide contents
 ○ : iso butyraldehyde
 ⊕ : n-propanol
 ● : original iso propenyl carbinol

プロピレンオキシドとイソブチレンオキシドの最大の相異点はその活性の違いにある。すなわちイソブチレンオキシドは反応温度 120°C で $20\sim 50\%$ / 10 mg cat. の活性を持つが、プロピレンオキシドは $260\sim 270^{\circ}\text{C}$ で 40% 程度の活性を持つにすぎない。これはイソブチレンオキシドの酸素原子上の形式荷電⁴⁵⁾が -0.263 とプロピレンオキシドの形式荷電 -0.219 に比して大きいため、酸素と相互作用を持ち易く、また電子を押し出すメチル基の数が多く、より反結合性軌道に電子が入り α 結合が切断され易いためと考えられる。すなわちイソブチレンオキシドの方が塩基としての強度が強く、その上 α 結合が弱いためである。

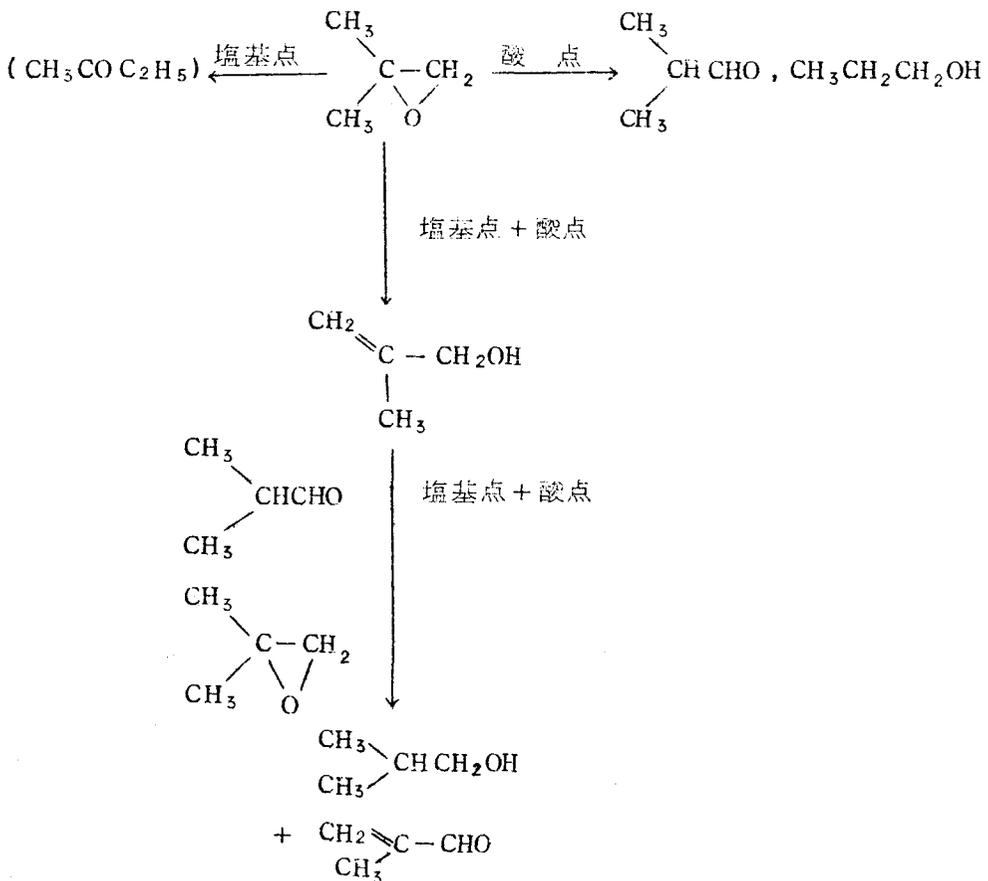
プロピレンオキシドの異性体であるアセトンの生成量に比して、メチルエチルケトンの生成量が少ない。清水等⁶³⁾による ψ 法を用いての計算結果によると、プロピレンオキシドの α 及び β 炭素上の最低空準位における環面内にある p 軌道の電子密度はそれぞれ 0.278_9 , 0.278_0 であり、イソブチレンオキシドの場合にはそれぞれ 0.278_6 , 0.281_1 である。アセトンは第二章で述べたように、 β 炭素と塩基点との相互作用により β 結合が切断され生成する。 β 炭素の最低空準位軌道の電子密度はイソブチレンオキシドの方が大であり、この点だけではメチルエチルケトンの生成が少ないことを説明できないが、アセトンの場合には β 結合の切断後プロトンの移動を必要とするが、メチルエチルケトンの場合にはメチル基が転位しなければならず、この段階が困難であるためと推定される。

スチレンオキシドの場合異性化物が見出されないのは、酸素原子上の形式荷電が小さいと推定される上、その生成物が容易に重合するため、結果的に重合反応しか見出すことができなかつたと考えられる。

4-4 まとめ

イソブチレンオキシドの異性化反応をシリカマグネシア触媒及び塩基性リン酸リチウム触媒上で行なうことによって、プロピレンオキシドの異性化反応との比較を試みた。分解生成物を除くと、プロピレンオキシドとイソブチレンオキシドの異性化反応の生成物には対応関係があり、異性化反応の機構は本質的に同じであると結論できる。この二つの反応物質間で最も異なる点は活性の差であり、これはイソブチレンオキシドの二つのメチル基によって押し出された電子がα結合の切断を容易にする効果を持ち、また酸素原子上の形式荷電が大きく、酸素と相互作用を持ち易いとして説明される。

イソブチレンオキシドの異性化反応の反応構造をまとめて示す。



総 括

本論文は、従来ほとんど研究されていないエポキシ化合物の固体酸・塩基触媒上での異性化反応の選択性、活性を触媒の酸・塩基性質の観点から検討し、反応の全貌をほぼ明らかにした。また、酸・塩基触媒の研究では欠かせない強度分布の測定法に関しては、酸触媒について熱的に測定する方法を提出し、更に個々の表面水酸基の酸強度、活性、選択性に関して興味ある結果を得た。反応の速度論的解析においては、真の速度定数及び吸着平衡定数に基づいて考察することの重要性を指摘した。以下簡単に要約する。

第一章では、ゼオライト触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応において、選択性は酸強度によって決定されることを明らかにし、個々の表面水酸基の重水素との交換反応活性、酸強度、プロピレンオキシドの異性化反応に対する選択性及び活性の関係を考察した。また、酸強度分布の熱的測定法を提出した。更に反応を速度論的に取り扱う場合、見掛けの速度定数を真の速度定数及び吸着平衡定数に分離して考察することの必要性を指摘した。

第二章では、金属リン酸塩触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応から、酸点及び塩基点による反応の選択性、活性を論じ、一般的な反応機構を明らかにした。

第三章では、シリカマグネシア触媒及び金属酸化物上での異性化反応の研究により、第二章の反応機構を確認すると共に、分子間水素移行反応の機構を考察し、塩基強度の選択性に与える影響を明らかにした。更に、アリルアルコールの選択性が触媒の酸・塩基強度によって決定されることを明らかにし、選択性の予想を可能にした。また、シリカマグネシア触媒の酸・塩基性質の発現機構を考察した。

第四章では、イソブチレンオキシド等の他のエポキシ化合物の異性化反応の研究によりエポキシ化合物の電子状態と反応性に関して考察を試みた。

以上本論文では現在固体酸，塩基触媒の研究において，ほとんど開拓されていない選択性と酸・塩基性質，特に酸強度，塩基強度との関係を，従来ほとんど研究されていないエポキシ化合物の異性化反応において，明らかにすることができた。また，固体酸表面上にいくつか見出される表面水酸基のそれぞれの酸強度，活性及び選択性に関して推察できたことは有意義である。

本研究においてはエポキシ化合物の異性化反応をパルス法を用いて研究することにより反応論的知見を多く得ることができたが，速度論的研究はほとんどなされていない。触媒反応の反応機構を明らかにするには反応論的研究，速度論的研究が相補って考察されねばならない。また，赤外線吸収スペクトル等による反応中間体の研究も重要である。本研究の数々の知見もそれらによってより確定されるであろう。

固体酸・塩基触媒の研究においては酸・塩基性質を明らかにすることが基本であり，特に酸・塩基強度分布の測定法の開発が必要であろう。

本論文を終るにあたって，終始御指導下さいました寺西士一郎教授，今中利信助教授はじめ，実験に種々御協力下さいました高畑和紀，稲場大二，鍋島三郎各氏に心から感謝致します。

文 献

- 1) K. Tanabe "Solid acids and bases" Kodansha, Tokyo and Academic Press, New York, London (1970)
- 2) 田部浩三, 竹下常一 "酸・塩基触媒" 産業図書 (1966)
- 3) C. Walling J. Amer. Chem. Soc., 72, 1164 (1950)
- 4) H. A. Benesi J. Amer. Chem. Soc., 78, 5490 (1956)
- 5) M. W. Tamele Disc. Faraday Soc., 8, 270 (1960)
- 6) P. W. Weisz and V. J. Frilette J. Phys. Chem., 64, 382 (1960)
- 7) V. J. Frilette, P. B. Weisz and R. L. Golden J. Cat., 1, 301 (1962)
- 8) P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman and E. B. Mower J. Cat., 1, 307 (1962)
- 9) M. Misono, Y. Saito and Y. Yoneda J. Cat., 9, 135 (1967)
- 10) M. Misono, Y. Saito and Y. Yoneda J. Cat., 10, 88 (1968)
- 11) たとえば石井義郎 化学と工業 15, 833 (1962)
- 12) 三井生喜雄, 久重光人 第18回有機化学反応機構討論会予稿集 p33 (1967)
- 13) 金鐘潤, 山本請彦, 菅孝男 第26回触媒討論会予稿集 p10 (1970)
- 14) 松本英之, 斉藤泰和, 米田幸夫 第25回触媒討論会予稿集 p202 (1969)
- 15) M. Coudurier, M. V. Mathieu, M. Prettre, B. Imelik and M. E. Degeorges Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1821
- 16) G. France and M. V. Mathieu Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2891
- 17) P. B. Vennto and P. S. Landis Adv. Cat., 18, 259 (1968)
- 18) G. W. Fowler and J. Fitzpatrick US patent 2426264

- 19) Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3353 (1970)
- 20) T. Imanaka, Y. Okamoto, K. Takahata and S. Teranishi Bull. Chem. Soc. Japan, 45, No3 (1972)
- 21) T. Imanaka, Y. Okamoto and S. Teranishi Bull. Chem. Soc. Japan, in press
- 22) A. E. Hirshler J. Cat., 2, 428 (1963)
- 23) “ゼオライトとその利用” 技報堂 (1967)
- 24) たとえば D. W. Breck J. Chem. Educ., 41, 678 (1964)
- 25) 山本, 大森, 出丸 石油学会誌 9, 30 (1966)
- 26) P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis and J. J. Wise J. Cat., 4, 81 (1966)
- 27) P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey and V. Schomaker Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam I-43 (1964)
- 28) J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai and V. Schomaker Trans. Faraday Soc. 1966, 328
- 29) 松本, 森田, 石油学会誌 10, 572 (1967)
- 30) 小林, 樋口 融媒 4, 49 (1962)
- 31) R. L. Richardson and S. W. Benson J. Phys. Chem., 61, 405 (1957)
- 32) A. C. Zettemoyer and J. J. Chessick J. Phys. Chem., 64, 1131 (1960)
- 33) たとえば a) J. L. Carter, P. L. Lucchesi and D. J. C. Yates J. Phys. Chem., 68, 1385 (1964) b) J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, and W. K. Hall *ibid.*, 69, 2117 (1965) c) C. L. Angell and P. C. Schaffer *ibid.*, 69, 3463 (1965)

- 34) J. W. Ward *J. Cat.*, 3, 321 (1961)
- 35) B. V. Liegme and W. K. Hall *Trans. Faraday Soc.*, 62, 3229 (1966)
- 36) P. E. Eberly Jr., *J. Phys. Chem.*, 71, 1717 (1967)
- 37) J. W. Ward *J. Cat.*, 11, 259 (1968)
- 38) A. N. Webb *Ind. Eng. Chem.*, 49, 261 (1957)
- 39) J. L. Carter, P. L. Lucchesi, P. Corneil, D. J. C. Yates and
J. H. Sinfelt. *J. Phys. Chem.*, 69, 3070 (1965)
- 40) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires and J. E. Boyle *Proc.*
2nd Intern. Congr. Cat., Paris, 104 (1960)
- 41) M. R. Basila *J. Chem. Phys.*, 35, 1151 (1961)
- 42) J. B. Peri and R. B. Hannan *J. Phys. Chem.*, 64, 1526 (1960)
- 43) 音馬, 荒井, 浮橋 第20回日化年会, 東京 (1967)
- 44) W. K. Hall, H. P. Leftin, F. J. Cheselske, and D. E. O'Reilly
J. Cat., 2, 506 (1968)
- 45) 米沢貞次郎, 清水澁 有機合成化学協会誌 26, 719 (1968)
- 46) T. Imanaka, Y. Okamoto and S. Teranishi *Bull. Chem. Soc.*
Japan, 45 No5or6 (1972)
- 47) 多田, 山本, 伊藤, 鈴木 第22回日化年会 (1969)
- 48) P. Andreu, H. Noller, S. Perozo, E. Schmitz and P. Tovar
Proc. 4th Intern. Congr. Cat., Moscow No81 (1968)
- 49) E. C. Eliel "Steric effect in Organic Chemistry" p104-114
M. S. Newman, Ed., John Wiley & Sons, New York (1956)
- 50) 新山, 森井, 越後谷 第28回触媒討論会予稿集, 大阪 (1970)
- 51) Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi *Bull. Chem. Soc.*
Japan, in Press

- 52) Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi Bull. Chem. Soc. Japan, in Press
- 53) H. Bremer and K. H. Steinberg Proc. 4th Intern. Congr. cat., Moscow, No76 (1968)
- 54) 田中, 野沢, 白崎 触媒 11, 87 (1969)
- 55) W. Jander and J. Wuhrer, Zeit. Anorg. Allg. Chemie., 226, 225 (1936)
- 56) S. T. Malinowski, S. Szczepanska, A. Bielanski and J. Sloczynski J. Cat., 4, 324 (1965)
- 57) 新山, 越後谷 第23回日化年会 (1970)
- 58) T. Kagiya, Y. Sumida and T. Inoue Bull. Chem. Soc., Japan, 41, 767 (1968)
- 59) 長倉, 福井, 吉田編 “有機量子化学” 化学同人 (1966)
- 60) J. Take, N. Kikuchi and Y. Yoneda J. Cat., 21, 164 (1971)
- 61) たとえば a) R. E. Parker and B. W. Rockett J. Chem. Soc., 1965, 2569, b) J. K. Addy and R. E. Parker J. Chem. Soc., 1965, 644
- 62) たとえば a) 関口自然, 井上久昭, 林三夫, 松井弘次 工化 71, 1943 (1968), b) S. Sekiguchi, M. Matsui and Y. Yasuraoka Bull. Chem. Soc., Japan, 43, 2523 (1970)
- 63) 清水, 加藤, 米沢 第20回日化年会 (1967)
- 64) M. L. Hair and W. Hertl J. Phys. Chem., 74, 91 (1970)

