メタノールを原料とする炭素鎖伸長反応 α, β -不飽和化合物の新接触合成

諸 岡 良 彦*・上 田 渉*

Catalytic C-C Bond Formation to Form α, β -Unsaturated Compounds Utilizing Methanol.

Yoshihiko MORO-OKA*・Wataru UEDA*

A novel C-C bond formation to form α, β -unsaturated compounds has been developed by using methanol as a methylenylating agent. Methyl or methylene group at α -position of saturated ketones, esters or nitriles is converted to vinyl group by addition of methanol accompanied by both dehydrogenation and dehydration. The reaction is effectively promoted by magnesium oxide catalysts activated by transition metal cations.

1. はじめに

メタノールの世界生産量は1,500万トン/年を越え(1984年), 1990年には2,000万トン/年に達すると推定されている¹⁾。石油危機に際しては, メタノールのガソリンへの転換(MTGプロセス)や化学工業原料としてのオレフィンや芳香族の製造が真剣に検討されたこともあったが, 石油価格の安定化とともに, これらのプロセスの実現の可能性は遠くなった。しかし, メタノールのもつ次世代の炭素資源としての可能性は無視できないものがある。Monsanto法として知られるメタノールのカルボニル化による酢酸製造など, 現在稼動しているプロセスも多く, またトルエンやフェノールとメタノールの縮合による

-キシレンや2,6-キシレノールの製造のように世界的に検討されているプロセスも少くない。

筆者らはこの数年, 固体酸塩基触媒の特性を生かしてメタノールと電子吸引基に隣接したメチル基またはメチレン基から脱水と脱水素を同時に行い, ビニル基またはメチロール基に変換する反応を開発してきた。メタノールとアセトニトリル, プロピオニトリル, アセトン, メチルエチルケトン, 酢酸エステル, プロピオン酸エス

ルなどの縮合により炭素鎖が伸長し, 対応する α, β -不飽和化合物が生成する。

アセトニトリルからはアクリロニトリルが²⁾, プロピオニトリルからはメタクリロニトリルが³⁾, アセトンからメチルビニルケトンが⁴⁾, また酢酸あるいはプロピオン酸エステルからはアクリル酸またはメタクリル酸エステルが得られる⁵⁾が, これらの生成物は現在石油化学プロセスで, ポリマー原料として大規模に生産されているものである。本反応はこれらの中間原料を石油以外の炭素源を用いて生産できる可能性を示唆するとともに, 固体酸塩基触媒の作用としても興味深いので, 少し詳しく紹介することにしたい。

2. 不飽和二トリルの合成

反応の最も期待できる適応例はアセトニトリルとメタノールの反応によるアクリロニトリルの合成である。酸化マグネシウムは固体塩基として知られているが, 単純なMgOはこの反応にほとんど活性を示さない。しかし, これに少量のFe(III), Cr(III), Mn(II)などの遷移金属

* 東京工業大学資源化学研究所 ( )

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ( )

Table 1 Catalytic synthesis of AN over various metal ion-containing magnesium oxides¹⁾.

Catalyst ²⁾	Acetonitrile conversion (%)	Selectivity (%)		
		AN ³⁾	PN ⁴⁾	MAN ⁵⁾
MgO	0.1	tr	tr	—
Al-MgO	2.5	tr	tr	—
Fe-MgO	11.2	73.2	11.6	tr
Cr-MgO	9.6	94.2	5.4	tr
Mn-MgO	9.1	96.4	2.7	0.9
Ni-MgO	5.5	2.8	33.5	tr
Cu-MgO	2.2	91.0	9.0	—

1) Reaction conditions : contact time ; W/F=38 (g-cat ·hr/mol); feed, methanol/acetonitrile=10; catalyst weight, 1 g; reaction temperature, 350°C

2) Content of added metal ion, 3.1 wt%.

3) Acrylonitrile.

4) Propionitrile.

5) Methacrylonitrile.

イオンを加えて活性化すると触媒の性能は表 1 に示すごとく、著しく向上する。活性な触媒にメタノールとアセトニトリルの蒸気を接触させると 350°C 以上の温度で脱水と脱水素による縮合が進行し、アクリロニトリルが選択的に生成する²⁾。

副生物は、主生成物のアクリロニトリルが発生する水素で二次水添されたプロピオニトリルと、それがさらにメタノールと反応して炭素鎖が伸長したメタクリロニトリルのみであり、最も活性の高い Cr(III)-MgO や Mn(II)-MgO 触媒ではアセトニトリルの転化率を 10~15% に抑えればアクリロニトリルの選択性は 90% を越す。

触媒は市販の MgO (添川理化製) に対応する遷移金属の硝酸塩を水溶液で含浸させ、600°C で窒素気流中 2 h 焼成したものである。添加した Cr(III) 量と触媒活性の対比が図 1 であるが、添加量としては 3% 程度が適量である。また、反応初期の経時変化を図 2 に示したが、活性劣化は殆んどなく、数日間反応を続けても、初期活性の 70% 程度は保持されている。

接触時間 (W/F) の反応に対する影響を図 3 に示した。この反応は 15.4 kcal/mol の吸熱反応であるが、分子数が増加するため 350°C での平衡定数 (K_p) は 7.1 で、平衡による制約はそう大きな問題ではない。アセトニトリ

ルの転化率は接触時間とともに増大するが、主生成物の二次水添とメタノールとの逐次反応により、プロピオニトリルとメタクリロニトリルへの転化が増え、アクリロ

Fig. 1 Dependence of catalytic activity and selectivity to form acrylonitrile on the chromium ion content in the Cr(III)-MgO catalysts.

Fig. 2 Activity change of 3.1 wt% Cr(III)-MgO catalyst for acetonitrile conversion to acrylonitrile as the function of reaction time.

Contact time; W/F=38 (g-cat-hr/mol), Feed, CH₃OH/acetonitrile=10. Temp, 350°C.

Fig. 3 Effect of the contact time on the methylenylation of acetonitrile with methanol over Mn(II)-MgO catalyst at 350°C.

ニトリルへの選択性は徐々に低下する。副反応を無視すれば転化率をさらに上昇させることも可能であるが、本反応のプロセス化のためには、触媒活性を上げ、副反応、特に二次水添をいかに抑制するかが鍵であるといえよう。

この反応はプロピオニトリルを原料とするメタクリロニトリルの合成にも適用できる³⁾。前反応と同様、Mn(II)-MgO、Cr(III)-MgO などが有効な触媒として働く。

反応の選択性は良好で、副生物は MAN の二次水添によるイソブチロニトリルと骨格異性化によるクロトニトリルがわずかに生成するのみで、プロピオニトリルの転化率を 10~20% に抑えれば、MAN への選択率は 95% 以上に達する。しかし前反応と同様、この反応でも接触時間を長くすると IBN や CTN への逐次反応が顕著になる点が問題といえよう。

MgO に対する Mn(II) の添加効果を図 4 に示した。また同時に CO₂ の吸着・脱離 (TPD 法) によって測定した表面塩基量を比較した。約 5% の Mn(II) の添加で活性の最高値が得られるのに対し、表面の塩基量の最高値が必ずしも一致しないのは、この反応が塩基点と同時に酸点の協同作用を必要としているためであろう。

Fig. 4 Dependencies of catalytic activity and selectivity or basicity on the manganese ion content in the Mn(II)-MgO catalysts.

Contact time; W/F=144 (g-cat·hr/mol), Feed, CH₃OH/PN=10. Temp, 350°C.

上記反応の副反応として観測されるように、塩基触媒により MAN の骨格異性化が進行し、直鎖の CTN (*cis*/*trans*=2/3, 平衡組成) が得られる。

分岐ニトリルから直鎖ニトリルへの転換法として応用が期待されるが、触媒活性の向上など検討を必要とする点も多い。

3. メタクリル酸エステルの合成

プロピオン酸メチルとメタノールを反応させると、メタクリル酸エステルが得られる⁵⁾。

この反応にも、Mn(II) の添加によって活性化された MgO が良い触媒となるが、最適の添加量は 17% と多く、反応温度も不飽和ニトリルの合成に比し、やや高温を要する。この反応の選択性は前反応とくらべて多少問題があり、イソ酪酸エステルの生成のほか、混合ケトンが生成し、反応率を 10% 程度に抑えても主生成物のメタクリル酸メチルの選択性は 60~65% ほどである。接触時間を長くすると転化率は上昇するが、MMA への選択性は徐々に低下する。現在メタクリル酸エステルは世界的にはアセトンシアノヒドリン法で製造されており、我国ではイソブテンの直接酸化によるメタクロレイン経由の新技术が開発採用されているほか、MAN の加水分解やイソ酪酸エステルの脱水素法もあって、本反応の工業的意義は乏しいが、新しい型の炭素鎖伸長反応として応用への展開を検討する価値はあろう。

安価な酢酸メチルとメタノールを縮合させるとアクリル酸メチルの生成が期待される。

この反応も Mn(II)-MgO 等を触媒として検討されているが、アクリル酸メチルを得られるものの、酢酸メチル同志のホモカップリングが比較的速く、その他の副反応も起こって選択性に乏しい。触媒の改良等の努力は続けられているが、式(5)の反応に比較してかなり難しく、

Fig. 5 Effect of added manganese ion to magnesium oxide catalyst on the methylenylation of methyl propionate with methanol.

Contact time; W/F=47 (g-cat-hr/mol), Feed, CH_3OH /methyl propionate=10. Temp, 400°C.

Fig. 6 Effect of the contact time on the methylenylation of methyl propionate with methanol over 16.7 wt% Mn(II)-MgO catalyst at 400°C.

いまだに十分な成果は得られていない。

本反応に利用した Mn(II)-MgO は酸化マグネシウムのマトリックス中に Mn(II) が埋込まれた触媒である。これは Mn(II) のシッフ塩基やポルフィリン錯体に近い構造であり、フェノール類の液相酸素酸化の触媒に用いると、ジフェノキノンを選択的に生成するなど興味ある触媒活性を示すが⁽⁶⁾、炭素鎖伸長反応とは直接関係ないのでここでは省略する。

4. α, β -不飽和ケトンの合成

α, β -不飽和ケトンは機能性高分子原料として有用な中間体であるが現在安価な製造法がなく、その開発が望まれている。Fe(III) で活性化した MgO を触媒としてアセトンとメタノールを反応させると主生成物としてメチ

ルビニルケトンが得られる⁽⁴⁾。

主生成物のメチルビニルケトンの重合や触媒の失活は起らず、最適条件で MVK への選択率は約 60% である。副反応として MVK および原料アセトンの水添による MEK および IPA の生成と MVK, MEK にさらにメタノールが縮合した C_5 のケトンの生成がおこるので、この抑制が今後の課題である。

5. トルエンの側鎖伸長反応

トルエンやフェノールをメタノールと縮合させて、*p*-キシレンや 2,6-キシレノールを製造しようとするプロセスはゼオライト触媒を中心に、数多くの研究がある。核のメチル化には酸性のゼオライトが使われているが、Rb, Cs 等のアルカリ金属で置換した塩基性の強いゼオライト (Rb-X, Rb-Y, Cs-X, Cs-Y etc) を触媒としてトルエンとメタノールを反応させると、側鎖の伸長反応がおこり、スチレンがエチルベンゼンの副生を伴って生成する。

この反応は 20 年も前にソ連の研究者⁽⁷⁾と次いで八嶋⁽⁸⁾によって見出されたが、反応中、触媒表面に炭素質の堆積物が生成し、触媒活性が低下するのが欠点で、長いこと放置されてきた。最近ゼオライトに関する研究が進歩し、現行のスチレンの工業生産に使われているベンゼンとエチレンの Friedel-Crafts 反応によって得られるエチルベンゼンの接触脱水素プロセスに替る可能性をもつものとして再注目されている。

代表的な反応結果を表 2 に示したが、アルカリ金属イオンによるゼオライトの置換効果は $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順に有効であり、Cs および Rb 置換ゼオライトでは核のアルキル化は殆んど進まず、側鎖の伸長のみが観測される。副反応はメタノールの脱水素および分解であ

Table 2 Side-chain alkylation of toluene with methanol over alkali cation exchanged zeolites.

Conditions	70% Rb-X	70% Rb-X	Cs-X(OH) _w	K-X(OH) _f	Cs-X(OH) _f
Catalyst					
Temperature (°C)	425	425	420	420	420
W/F (g · hr/mol)	25	25	187	187	187
Toluene/Methanol	6	6*	5	5	5
Yields (%)					
Styrene	4.2	10.3	7	1	1.5
Ethylbenzene	6.8	2.6	12	17	22
References	(8)	(8)	(11)	(11)	(11)

* 43% formaldehyde instead of methanol.

る。この反応はアルカリ置換ゼオライトのみでなく、MgO や CaO などの塩基性酸化物でも報告⁹⁾されており、酸点と塩基点の協同作用により進行すると推定されている¹⁰⁾。ホルムアルデヒドが中間体と考えられ、事実メタノールの代りにホルムアルデヒドを供給しても全く同じ生成物が得られる⁹⁾。最近の報告¹¹⁾では、活性劣化は徐々に改善されているが、プロセス化が検討されるためには対空時収率の一段の飛躍が望まれよう。

6. 触媒活性と反応機構

メタノールを利用する炭素鎖伸長反応で α, β -不飽和化合物を合成する反応では、式(1)に示されるように脱水、脱水素、クロスカップリングの諸過程が連続して進行する必要がある。ホモカップリング、メタノールの分解、生成物の重合や二次水添は極力抑制することが重要である。活性点としては固体表面の酸点および塩基点が考えられるが、特に大切なのは塩基点の働きであろう。Cr(III)-MgO および Fe(III)-MgO を触媒とし、本反応の対象となる各種原料とメタノールのクロスカップリングを行って、反応物の引き抜かれる水素の pK_a と反応速度を対比したのが表 3 である¹²⁾。 pK_a 値が小さく、プロトンとして脱離し易い水素をもつ化合物ほど速く反応し、電子吸引基の α 位の水素が塩基点で引き抜かれる過程が速度の決定に関係していることが判る。Cr(III)、Fe(III)、Mn(II) などの添加により MgO の触媒活性は大幅に向上するが、これと対応して MgO の表面塩基点が著しく増加していることが指摘されている¹³⁾。遷移金属イオンによる活性化で生ずる塩基点の増加は、主として比表面積の増加と、塩基点の濃度の増加の相乗効果によるものである。MgO は NaCl 型の単純な結晶で、添加遷移金属のイオン半径が Mg^{2+} の 0.66 Å に近いもののほど著しい塩基点の増加を示すことから、添加された遷移金属イオンが Mg^{2+} と置換して格子を歪め、電荷の balan

Table 3 Comparison between the approximate acidity (pK_a) of α -hydrogen of reactant and the rate of reaction.

Reactant	pK_a	Rate of reaction (μ mol/min · g-cat)	
		3.1 wt% Cr-MgO	3.1 wt% Fe-MgO
<chem>CC(=O)c1ccccc1</chem>	19	8.2 ¹⁾	34.9
<chem>CC(=O)C</chem>	20	11.9	11.6
<chem>CC#N</chem>	25	3.8	4.5
<chem>CC(C)C(=O)C</chem>	25	0.1	— ¹⁾
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	37	tr	tr

1) Steady state activity was not attained.

スを崩すことが活性点の増加をもたらすと考えられる。ただし、図 4 に示したように実際の反応速度は測定された塩基点の数とは必ずしも比例しない。塩基点の測定は化学吸着した CO₂ の昇温脱離 (TPD) で求めたもので、この中の特殊な塩基点のみが活性点となっているのか、あるいは反応機構から酸点と塩基点の双方が反応に関与していると考えられるので、速度が塩基点に単純に比例しないのはそのためかもしれない。

メタノールを反応条件下で MgO 上に導入すると反応はしないが、表面にメトキシ基として解離吸着することが知られている。遷移金属で活性化した MgO 上では CO と H₂ への分解が進む。しかしニトリルや酸エステル、ケトン等と同時に触れさせると分解は抑えられて、炭素鎖伸長反応が進む。トルエンの側鎖の伸長ではメタノールの代りにホルムアルデヒドを供給しても、全く同様の生成物が得られた。アセトニトリルからアクリロニ

Fig. 7 Dependence of the amount of surface base of metal ion-containing MgO on the ionic radius of added metal ion.

トリルへの転換でも、ホルムアルデヒドの供給により効率は落ちるが目的の生成物は得られるので、やはりホルムアルデヒドが中間体であることは十分考えられよう。

最近メタノールやアセトニトリルの水素を重水素でラベルして反応を行った結果、アセトニトリルのメチル基とメタノールの水酸基の水素は反応条件下で交換平衡にあることが判明した。従って反応は、

のステップで進み、式(11)あるいは式(12)のステップがおそく、式(10)の平衡も反応速度に影響を与えていると推定されている。トルエンの側鎖伸長のようにより pK_a の大きい場合は明らかに式(10)に相当する脱水素が律速である。

岩沢らは本反応に活性な Fe(III)-MgO 触媒を X 線吸収広域連続微細構造 (EXAFS と XANES) を用いて構造解析し、図 8 の結果を得た。MgO 中に生成した Fe_2MgO_4 クラスターの界面に生ずる Mg^{2+} の格子欠陥と塩基性の強い酸素イオンおよび酸性の強い Fe^{3+} イオンの組合せが活性点を形成するという説である。このような活性点構造と反応ステップの対応が明確になれば、反応のプロセス化にさらに有効な手がかりが得られるものと期待されよう。

以上メタノールを利用した炭素鎖伸長による α, β -不飽和化合物の生成反応について紹介した。これらの反応のプロセス化にはまだ乗り越えなくてはならない障壁は

Fig. 8 A structure model for the active ensemble sites of Fe(III)-MgO catalyst.

○ : Fe^{3+} , □ : Mg^{2+} , ○ : O^{2-} , □ : defect of Mg^{2+} , ● : acidic Fe^{3+} site, ● : basic O^{2-} site.

大きい、メタノールは安価であり、炭素骨格形成の素材として大きな可能性をもっている¹⁵⁾ので、それを実現するための研究が今後盛んになっていくことが望まれる。

(昭和 63 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) T. Hiratani, S. Nojiri, *Chem. Economy & Eng. Rev.*, 17, No.6, p.21 (1985)
- 2) W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 340 (1985)
- 3) H. Kurokawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, 1st Intern. Symposium Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Poitiers, 1988, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p.299
- 4) W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 39
- 5) W. Ueda, H. Kurokawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 1985, 819
- 6) H. Kurokawa, W. Ueda, Y. Morikawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *ibid.*, 1987, 1919
- 7) Y.N. Sidorenko, P.N. Galich, V.S. Gutryra, V.G. Ilin, I.E. Neimark, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 173, 132 (1967); Y.N. Sidorenko, P.N. Galich, *ibid.*, 174, 1234 (1968)
- 8) T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catalysis*, 26, 303 (1972)
- 9) K. Tanabe, O. Takahashi, H. Hattori, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 7, 347 (1977)
- 10) H. Itoh, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catalysis*, 64, 284 (1980); H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki, A. Miyamoto, Y. Murakami, *ibid.*, 72, 170 (1981); H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki, Y. Murakami, *ibid.*, 79, 21 (1983)
- 11) J. Engelhardt, J. Szanyi, J. Valyon, *ibid.*, 107,

- 296 (1987)
- 12) W. Ueda, T. Yokoyama, H. Kurokawa, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Japan Petrol. Inst.*, 29, 72 (1986)
- 13) W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 1986, 1059
- 14) K. Asakura, Y. Iwasawa, *Materials Chem. Phys.*, 18, 499 (1988)
- 15) 例えば, 触媒, 28, No.3 特集「メタノール利用と触媒」(1986)

次 号 予 定

「バイオサイエンスを支える蛋白質の化学」特集号

蛋白質化学の夢	池 原 森 男
分離精製 (微量・大量生産)	山 崎 晶 次 郎 小 林 茂 保
分析: 試薬の開発と応用	中 村 洋
構造解析: NMR を中心に	京 極 好 正
タンパク質の構造と機能解析のための有機試薬	畑 中 保 丸 中 山 仁 金 岡 祐 一 濱 口 浩 三 木 幡 陽
蛋白質の変性と再生	
糖蛋白質糖鎖の構造と機能	
ペプチドの化学合成とその応用	矢 内 原 昇
合成遺伝子による蛋白質の生産と改変	三 浦 一 伸 沢 田 石 一 紙 谷 浩 之 大 塚 栄 子 横 山 茂 之 宮 澤 辰 雄 原 健 規 加 藤 喜
超タンパク質の生合成	
癌ターゲティング療法に用いる抗体-細胞毒複合体	

十 字 路

ニトレン (一重項および三重項)	}	畑 中 保 丸
Klenow フラグメント		
transfer RNA, messenger RNA	宮 澤 辰 雄	
IgG, ポリクローナル抗体, モノクローナル抗体	原 健	
REVINDEX. 新しい合成, ほか		