

## 論文

## 化学修飾天然クリノプチロライトの 固体酸特性解析と触媒への応用

野村正幸\*・佐藤寛次\*\*・中村宗和\*\*\*・守屋芳夫\*  
加藤純雄\*・菅井幹夫\*・中田真一\*

### Studies on Characterization of Acid Properties and Application to Catalysis of Chemically Modified Natural Clinoptilolite

Masayuki Nomura\*, Kanji Satoh\*\*, Munekazu Nakamura\*\*\*, Yoshio Moriya\*,  
Sumio Kato\*, Mikio Sugai\* and Shinichi Nakata\*

#### Abstract

From the viewpoint of effective utilization of natural sedimentary zeolite, clinoptilolite (CZ), produced at Futatsui, Akita Prefecture, characterization of solid acid properties and catalytic reaction tests have been made. The acid properties of CZs exchanged with alkali and alkali earth cation and the samples chemically treated with hydrochloric acid in various concentrations were analyzed by micro-calorimetry of  $\text{NH}_3$  adsorption at 473K. The reaction rate on the decomposition of *tert*-butyl acetate (TBA) over CZs was proportional to the acid strength. On the skeletal isomerization reaction of cyclohexene into methylcyclopentenes (MCP) were catalyzed over CZs. 1,4-Dihydropyridines (DHP) were oxidized to corresponding pyridines with  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous solution over CZ-Mg. The acid ester decomposition of 3,5-di-*tert*-butoxy-carbonyl pyridine into 3,5-pyridinecarboxylic acid without any solvents proceeded effectively using CZ-Mg at 443K. This paper deals with environmentally benign protocols using CZs based on the Green Sustainable Chemistry (GSC).

#### 1. 緒言

近年の材料科学の発展の中で、吸着剤、イオン交換体、触媒などとして用いられてきたゼオライトや層状ケイ酸塩などが、結晶中に一次元や二次元、三次元の微空間を持つ材料、マイクロポーラス・クリスタルとして捉えられるようになってきた。すなわち、マイクロポーラス・クリスタルの微空間で具現化する各種特性は、その細孔構造に起因、依存する

との考え方にに基づき、新しい機能の発現と工学的応用を探求する研究が活発に展開されている<sup>(1)</sup>。また秋田県では、天然ゼオライトや珪藻土などの非金属鉱物シリカ資源の高度利用が、地域産業の振興という立場から求められている。しかし、これら鉱物はその自然生成条件により細孔径が規制されることなどから、原試料をそのまま用いる場合用途は限定される。

日本のグリーンタフ地域は世界有数の天然ゼオライトの産地であるが<sup>(2)</sup>、とりわけ秋田県山本郡二ツ井町周辺に産するクリノプチロライトを主成分とするゼオライト岩 (CZ) は純度と埋蔵量から国内外有数の資源であり、年産 3,000~5,000 トン (1990~2000 年)を加工出荷している<sup>(3)</sup>。しかしその用途は農業用や飼料混合剤、床下吸湿材などであり、近年その需要は低下傾向にあり、触媒技術など高度で多面的な利用が期待されている。

2002年7月22日受理

- \* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科, Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.
- \*\* 秋田大学教育文化学部人間環境課程自然環境講座, Department of Natural and Environmental Sciences, Program in Environmental and Mathematical Sciences, Faculty of Education and Human Studies, Akita University.
- \*\*\* 鳥取大学教育地域科学部地域科学課程地域設計学講座, Faculty of Education and Regional Science, Tottori University.

本研究の前半では、天然素材を高度利用に資することを目的の一つとして、二ツ井町産天然クリノプチロライト(clinoptilolite)<sup>(4)</sup>を化学修飾することで得られる試料(CZ類)を用いたアンモニア吸着高温カロリメトリーによる酸性質測定といくつかの化学反応からCZ類の固体酸特性を評価した。

一方、環境保全の観点から、有害物質や廃棄物を出さない、あるいは危険な試薬を用いない合成法研究や化学プロセス開発などのグリーン・サステナブル・ケミストリー(Green and Sustainable Chemistry: GSC)への要請が高まっている<sup>(5)</sup>。一例として、硫酸、塩酸、リン酸など液体酸触媒をゼオライトなどの固体酸触媒へ転換することで装置腐食や廃棄物処理、生成物単離工程などが改善される。また、酸化反応でのクロム酸塩などの使用は、反応後無害化して廃棄ないしは再使用するための処理が必要であり多工程・コスト高となるが、クリーンな酸化剤と呼ばれている酸素や過酸化水素を用いるとそのような後処理を必要としない。反応工程の短縮、簡便化はGSCの視点および経済効率面からも有利である。化学工業プロセスへのマイクロポーラス・クリスタルの応用が、このGSCの観点からも期待されている。本研究の後半では、これらの点も考慮して有機溶媒を用いない、簡便な水溶液中での有機合成ならびに液体酸に替わるゼオライト触媒を用いた無溶媒下でのカルボン酸の合成を行った結果について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 X線回折(XRD)と蛍光X線分析(XRF)

粉末XRDは理学電機製X線回折装置で行った。線源はCuK $\alpha$ 線、加速電圧35kV、電流20mA。Si、Alの元素分析はXRFによった。装置はPHILIPS PW-1400を用い、ガラスビード法で前処理し検量線法で定量した。

### 2.2 塩酸処理CZ試料の調製

CZ 100gを0.1, 0.2, 1.0, 2.0, 6.0および12 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸200mLを用いて、それぞれ室温下2週間攪拌放置後、塩化物イオンが検出されなくなるまで十分に水洗、乾燥後、673Kで2h煨焼処理した試料を酸性質評価と触媒反応に供した。

### 2.3 CZの陽イオン交換容量の測定と触媒試料調製

#### 2.3.1 NH<sub>4</sub>型への変換

粉砕CZ原試料(天然クリノプチロライト)20gに1.0 mol dm<sup>-3</sup>塩化アンモニウム水溶液200mLを加えて、加熱、還流操作を2h行い水洗した。この操作を3回繰り返す、水洗液に硝酸銀水溶液を加えて塩

化銀が検出されなくなるまで水洗した。得られたCZ試料を383Kにて3h均一に乾燥させた(CZ-NH<sub>4</sub>)。

#### 2.3.2 陽イオン交換

500mL エルレンマイヤーフラスコにCZ-NH<sub>4</sub> 10gと1.0 mol dm<sup>-3</sup>の各塩類塩化物水溶液(特級)100mLを加えて、室温下1週間攪拌後、ろ過したろ液を用いてインドフェノール法でアンモニウムイオン量を定量し各陽イオン交換容量(cation exchanged capacity: CEC)を求めた。ろ別した試料は十分に水洗後、673Kにて3h煨焼処理して酸性質評価と触媒反応の供試試料とした。

### 2.4 酸量と酸強度の測定

#### 2.4.1 ハメット指示薬による最高酸強度の測定<sup>(6)</sup>

用いたハメット指示薬は、メチルレッド(pKa +4.8)、フェニルアゾナフチルアミン(pKa +4.0)、*p*-ジメチルアミノアゾベンゼン(pKa +3.3)、4-ベンゼンアゾジフェニルアミン(pKa +1.5)、ジシンナマルアセトン(pKa -3.0)、ベンザルアセトンフェノン(pKa -5.6)、アントラキノン(pKa -8.2)である。

100mL エルレンマイヤーフラスコにベンゼン10mLを秤り、この中に少量の試料粉末を速やかに投入した。次いで、指示薬溶液をpKaの小さいものから順次0.1mL程度加えて、最初に酸性色を呈した指示薬のpKaから最高酸強度を決定した。この操作を5回行い、そのうち最も差の大きい値2つを除き3つの値の平均とした。

#### 2.4.2 高温アンモニア吸着カロリメトリー<sup>(7)</sup>

熱量測定は東京理工製HAC-450G熱量計で行った。試料1.5gを723Kで1h加熱、秤量後、測定用セルに移した。測定前処理として673K、1 $\times$ 10<sup>-3</sup>Paで4h排気した後、473Kの恒温槽に設置して、18~24h後、吸着測定を行った。1回あたり10~30 $\mu$ mol g<sup>-1</sup>のアンモニアガスを逐次試料管に導入して、その時々吸着熱と累積吸着熱を求めた。

### 2.5 反応装置と操作

#### 2.5.1 2-プロパノールとTBAの反応装置

反応はパイレックスガラス製簡易流通管式装置を用いて行った。触媒1.0gを反応管中心部に入れて上下を石英ガラスで固定し、473Kで1h保持した後、0.5mLの反応試料を反応管上部より滴下、導入して生成する気体量を反応管下部に付したガスビュレットで測定した。

#### 2.5.2 シクロヘキサンの反応装置

反応は前項と同様の装置で行った。CZ触媒10gを反応管(14 mm $\phi$   $\times$  500 mm)中心部に充填して、窒素気流中703Kで3h保持した後、同温度で反応さ

せた。シクロヘキセン (またはシクロヘキサノール) は一定温度に保ったフラスコ (飽和器) からキャリアーガスにより一定速度 ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ) で反応管へ導入した。反応生成物はドライアイス-アセトン冷媒で冷却したトラップに捕集した。

## 2.6 反応生成物分析

### 2.6.1 ガスクロマトグラフィー (GC)

GC 分析はヒュレットパッカード (HP) 社製 5880A GC 装置を用いた。カラムはスペルコ社製 SPB-1 熔融シリカキャピラリーカラム, カラム温度は 283K で 10min 保持後 323K まで昇温し, さらに毎分 323K で 523K まで昇温し 10min 保持した。注入部温度 423K, キャリアーガス (流量) はヘリウム ( $1.4 \text{ mL min}^{-1}$ ), 検出器は FID を用いた。

### 2.6.2 ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS)

GC/MS 測定は, HP 社製 5710 ガスクロマトグラフを備えた JEOL DX-300 ガスクロマトグラフ/質量分析装置で行った。GC 部の測定条件は前項の GC 測定条件と同様である。MS 部の測定条件は以下の通りである。イオン化法: EI 法, イオン源温度: 443K, セパレーター温度: 473K, スペクトル解析ライブラリー: NBS パブリックライブラリー。

## 3. 結果と考察

### 3.1 天然クリノプロチロライトの特性

#### 3.1.1 既往の天然ゼオライトの触媒利用研究

固体酸触媒としての天然ゼオライトの既往研究を時系列に挙げると次のようになる。メタノールの脱水<sup>(8)</sup>, キシレンの異性化<sup>(9),(10)</sup>, ベンゼンの水素化<sup>(10)</sup>, トルエンの不均化<sup>(10)</sup>, エチルベンゼンの分解<sup>(10)</sup>, スチレンの重合<sup>(11)</sup>, シクロヘキサノールの脱水<sup>(12)</sup>, メタノールから低級オレフィンの合成<sup>(13),(14)</sup> などである。これらはいずれもゼオライトの固体酸性を利用した例であるが, いずれも用いたゼオライトの酸特性についての検討が必ずしも十分とはいえない。

#### 3.1.2 CZ 原試料の組成など

CZ は約 75wt% のクリノプロチロライトの他に火山ガラス等非晶質,  $\alpha$ -クリストバライト, 長石および雲母が含まれている<sup>(15)</sup> ことから, 原鉱石を水洗, 煨焼処理を施して用いることが好ましい。水洗処理のみにおいても Si/Al 比が 5.0 から 6.2 に向上することが認められた<sup>(16)</sup>。これらのことから本研究においては, CZ 試料は化学修飾 (処理), 水洗, 煨焼処理を施したもので, ないしは気流粉碎機を用いた乾式微

粉碎と精密気流分級機を用いた分級により, 火山ガラス等非晶質,  $\alpha$ -クリストバライトなどを除いた純度約 90% の試料 (平均粒径  $39.07 \mu\text{m}$ , CEC  $191 \text{ meq}/100\text{g}$ )<sup>(17)</sup> を用いた。

#### 3.1.3 CZ 原試料の Si/Al 比, 細孔径および酸性質

XRF から得られた CZ 原試料の Si/Al 比は 5.0~6.2 であった。低値は煨焼処理原試料, 高値は水洗処理試料の値である。CZ は A 型ゼオライトや X 型, Y 型ゼオライトと比較すると高シリカゼオライトに分類され, 機械的強度や耐薬品性に優れたゼオライトである。細孔径は 10 員環の  $0.76 \times 0.30 \text{ nm}$  の大細孔と 8 員環の  $0.46 \times 0.33 \text{ nm}$  の小細孔がある。アンモニア吸着高温カロリメトリーで求めた酸量は  $0.45 \text{ mmol g}^{-1}$ , 酸強度は  $112 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 塩基指示薬で求めた酸強度  $H_0$  は  $-3.0 \sim +1.5$  であった。これら諸値は既存ゼオライトの H-ZSM-5 に概略近い値である。

### 3.2 CZ の陽イオン交換と酸処理

#### 3.2.1 CZ の陽イオン交換

CZ のアルカリ金属イオン ( $\text{NH}_4^+$  イオンを含む) およびアルカリ土類金属イオン系列での, 室温における陽イオン交換順位はそれぞれ次の系列を与えた。( ) 内の数値は CEC を表す。

アルカリ金属イオン系列:

$\text{NH}_4$  (160) > Cs (128)  $\cong$  K > Na (67) > Li (39)

アルカリ土類金属イオン系列:

Ba (47) > Sr (39) > Ca (28) > Mg (22)

これらの系列は, 一般に認められるように, 同族水和陽イオン半径に相関して水和イオン半径がより小さい陽イオンが高い交換率を示した。

#### 3.2.2 塩酸処理による結晶構造と Si/Al 比の変化

原試料 CZ (A) および  $0.5 \sim 12 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸で処理された CZ 試料, CZ-0.5H (B) ~ CZ-12H (E) の XRD パターンを Fig. 1 に示す。CZ-0.5H (B) は原試料 CZ (A) と比較して変化は認められない。CZ-2H (C) ではわずかな変化は見られるが, クリノプロチロライト結晶構造は維持されている。CZ-6H (D) では次第に結晶構造が崩れていき, CZ-12H (E) では明確な構造破壊が認められた。Table 1 に XRF から求めた Si/Al 比の変化を示す。塩酸処理濃度の増大に伴い Si/Al 比が増大し, この程度は骨格からの脱アルミニウム量に対応した。

### 3.3 陽イオン交換 CZ の酸性発現

#### 3.3.1 水素イオン交換 CZ の酸性質

塩酸 (CZ-H) および塩化アンモニウム水溶液処理

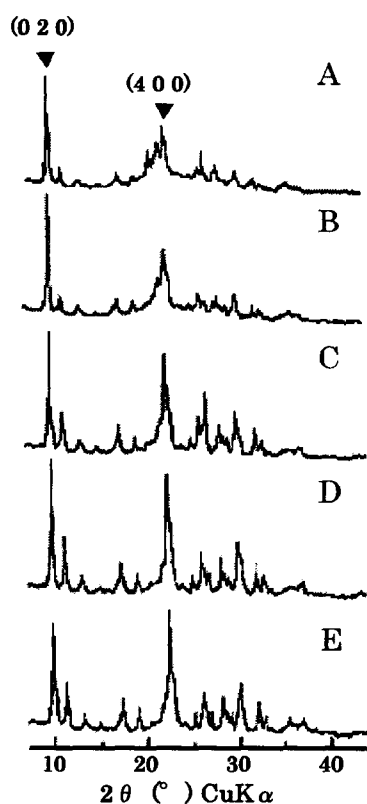


Fig. 1 X-ray diffraction patterns.  
A: CZ, B: CZ-0.5, C: CZ-2.0H,  
D: CZ-6.0H, E: CZ-12H,  
▼: Attributed to clinoptilolite.

CZ 試料 (CZ-NH<sub>4</sub>) のアンモニア吸着高温カロリメトリーの結果を Fig. 2 および Table 2 に示す<sup>(16)</sup>. それぞれの試薬の処理濃度は 0.1~2.0 mol dm<sup>-3</sup> 濃度範囲である. 本法での固体酸性質の解析はアンモニアを吸着質として, Fig. 2 の縦軸の吸着熱量 (kJ mol<sup>-1</sup>) を酸強度とし, 横軸アンモニア吸着量 (mmol g<sup>-1</sup>) を

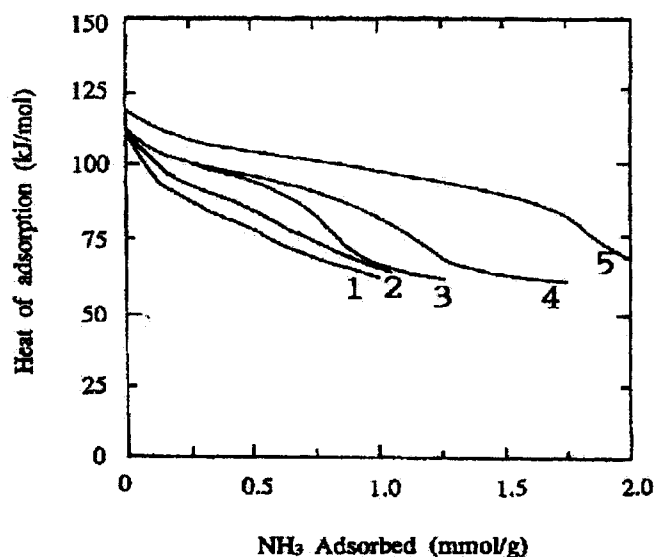


Fig. 2 Heat of adsorption as a function of ammonia coverage. 1: CZ, 2: CZ-0.2H, 3: CZ-2.0H  
4: CZ-0.2NH<sub>4</sub>, 5: CZ-2.0NH<sub>4</sub>

Table 1 Si/Al Atomic ratio determined by XRF for clinoptilolite and chemically modified samples.

Samples	Si/Al
CZ <sup>a)</sup>	5.0
CZ <sup>b)</sup>	6.2
CZ-0.5H	6.5
CZ-2.0H	8.0
CZ-6.0H	12.0
CZ-12H	14.9

a) Without HCl treatment.

b) Treated with water at room temperature for 2 weeks.

Table 2 Acid amount of chemically treated clinoptilolites.<sup>a)</sup>

Concentration (mol dm <sup>-3</sup> )	NH <sub>3</sub> adsorbed (mmol g <sup>-1</sup> )		
	CZ-H <sup>b)</sup>	CZ <sup>b)</sup>	CZ-NH <sub>4</sub> <sup>d)</sup>
0.1	0.53		0.8
0.5	0.56		1.4
1.0	0.67		1.6
2.0	0.79		1.8
—		0.45	

a) Measured by calorimetry at 473K.

b) Treated with distilled water.

c) Treated with HCl.

d) Treated with NH<sub>4</sub>Cl

酸量として評価している. また Table 2 の酸量の値は, 縦軸 80 kJ mol<sup>-1</sup> 以上の値を化学吸着熱量 (酸量) として求めた数値を示した.

### 3.3.2 水素イオン交換 CZ の酸量, 酸強度と 2-プロパノールの脱水反応

塩酸処理 (CZ-H) および塩化アンモニウム水溶液処理試料 (CZ-NH<sub>4</sub>) の酸量, 酸強度変化 (Fig. 2, Table 2) を比較すると, いずれの場合も試薬処理濃度増大にともない酸量の増加が見られた. また, 酸強度は処理濃度に関わらず 110~120 kJ mol<sup>-1</sup> の範囲でほとんど変化しないことが認められた. したがって, 塩酸および塩化アンモニウム水溶液処理で化学修飾された CZ を触媒として用いた場合, その表面酸点の増減が反応速度に影響することになる. 2-プロパノールの脱水反応速度は Fig. 3 に示すように CZ の酸量に比例した.

### 3.3.3 アルカリおよびアルカリ土類金属イオン交換 CZ の酸性質

#### (1) アルカリ金属イオン交換 CZ

高温アンモニア吸着カロリメトリーで求めたアルカリ金属イオン交換 CZ の酸量 (mmol g<sup>-1</sup>), 酸強度 (kJ mol<sup>-1</sup>) を Table 3 に示す. 同族他の CZ 類と比較して, CZ-Li の酸量 (0.09 mmol g<sup>-1</sup>) と酸強度の強さ

(150 kJ mol<sup>-1</sup>) が際立っている。これは Li<sup>+</sup>イオンの強い水和作用と関係している。すなわち、同族イオン中一番大きい水和イオン半径を有する Li<sup>+</sup>イオンは CEC が低いために、CZ 中に残存する H<sup>+</sup>イオンが相対的に多いこと、ならびに一般的には 2 価荷電を有するアルカリ土類金属イオンの水和数がアルカリ金属イオンと比較すると多いが、Li<sup>+</sup>イオンは特異的に水和二重層を形成するため次項で述べるアルカリ土類金属イオン交換 CZ に相当する強い酸強度が発現したものと解釈された。

## (2) アルカリ土類金属イオン交換 CZ

高温アンモニア吸着カロリメトリーで求めたアルカリ土類金属イオン交換 CZ の酸量 (mmol g<sup>-1</sup>)、酸強度 (kJ mol<sup>-1</sup>) を Table 4 に示す。酸量の序列は陽イオン交換容量の一番低い、(すなわち水素イオン残存量の高い) CZ-Mg の酸量が高く、次いで CZ-Ca, CZ-Sr, CZ-Ba の順になった。酸強度はいずれの CZ 試料も 140~150 kJ mol<sup>-1</sup> と高い値を示した。アルカリ土類金属イオン交換 CZ に強い酸性発現が起こる理由については、2 価アルカリ土類金属イオン交換

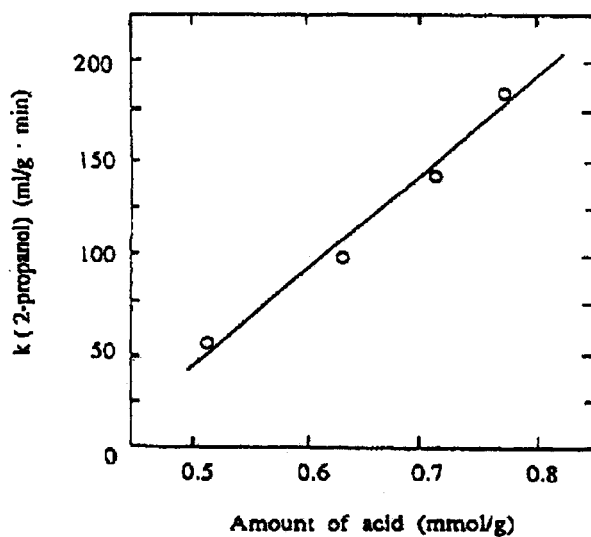


Fig. 3 Reaction rates of the dehydration of 2-propanol over CZ-H as a function of acid amount. Reaction temperature : 543K

Table 3 Acid properties<sup>a)</sup> of alkali metal cation exchanged CZs.

CZs	Acid amount (mmol g <sup>-1</sup> ) >80kJ mol <sup>-1</sup>	Acid strength (kJ mol <sup>-1</sup> )
CZ-Li	0.09	150
CZ-Na	0.06	130
CZ-K	0.03	117
CZ-Cs	0.04	117

a) Measured by micro-calorimetry at 473K.

Table 4 Acid properties<sup>a)</sup> of alkali earth metal cation exchanged CZs.

CZs	Acid amount (mmol/g) >80kJ mol <sup>-1</sup>	Acid strength (kJ mol <sup>-1</sup> )
CZ-Mg	0.24	152
CZ-Ca	0.08	143
CZ-Sr	0.07	140
CZ-Ba	0.10	147

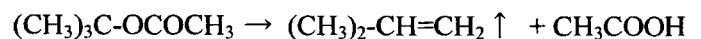
a) Measured by micro-calorimetry at 473K.

Y型ゼオライトのIRスペクトル( $\nu$ OH)の検討から、水和水の解離で H<sup>+</sup>イオンが生成するとの報告<sup>(18)</sup>、ならびにクリノプロクロライトと骨格構造が同一の陽イオン交換ヒュランタイトの光学的観察から 2 価陽イオン交換型が 1 価陽イオン型より細孔水量が多く、2 価陽イオン交換試料の細孔中で部分的に H<sup>+</sup>イオン交換が生じたとする知見<sup>(19)</sup>などを合わせ考え、アルカリ土類金属イオン交換 CZ-M では次のような水和水の解離が起こっているものと解釈された。



### 3.3.4 アルカリ土類金属イオン交換 CZ の酸強度

前項の 2-プロパノールの脱水反応は、2-プロパノールのヒドロキシル基の吸着がゼオライト表面の酸点に比例するため酸量評価に適している。一方、次項で述べる酢酸 *tert*-ブチル (TBA) の酸分解反応は、第一段階で反応基質のエステル結合部位がゼオライト表面へ吸着、次いで水素イオン付加、第二段階で第 3 級ブチル基のカルベニウムイオン化と進行するため、反応開始には吸着表面の比較的強い酸点が必要である。そのため、TBA は酸強度評価に適している反応基質である。また、TBA は次式の酸分解反応で 2-メチルペンテン (気体) と酢酸を生成するので、気相反応系では 2-メチルペンテン量の定量、液相反応系では酢酸量の定量で反応速度を知ることができる利便性がある。



### 3.3.5 陽イオン交換 CZ の酸強度と TBA 分解反応活性

異なる酸量、酸強度を有する原試料 CZ、CZ-NH<sub>4</sub>(H)、CZ-K、CZ-Ca および CZ-Mg を用いて TBA の分解活性を測定した。結果を Table 5 および Fig. 4 に示す。これら CZ 類の TBA 分解活性は CZ 類の酸量に対応しなかった。極端に酸量が少なく

Table 5 Acid properties and activity for TBA decomposition reaction of ion exchanged CZs.

	CZ	CZ-NH <sub>4</sub>	CZ-K	CZ-Ca	CZ-Mg
Acid amount (mmol g <sup>-1</sup> )	0.45	1.6	0.03	0.08	0.24
Acid strength (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>	112	116	117	143	152
Hammett acidity function ( <i>H</i> <sub>0</sub> )	-3.0 ~ +1.5	-5.6 ~ +3.0	-5.6 ~ -3.0	-8.2 ~ -5.6	-5.6 ~ -3.0
Amount of 2-methylpropen <sup>b)</sup> (mL g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	43	44	39	57	60

a) Determined micro-calorimetry of NH<sub>3</sub> adsorption at 473K.

b) The decomposition reaction of TBA was carried out at 473K.

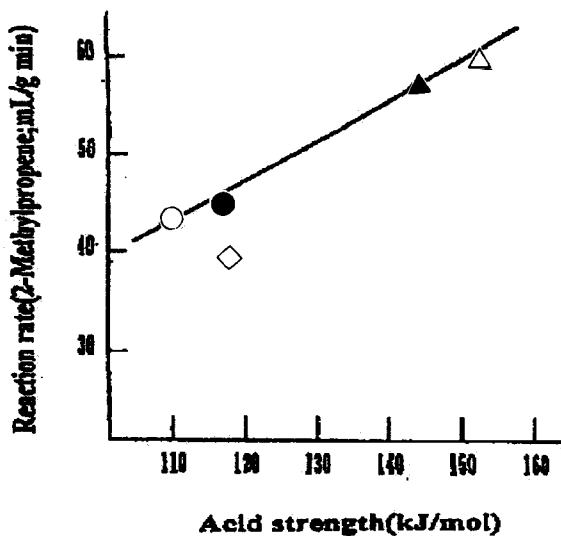


Fig. 4 Dependence of TBA decomposition activity on the acid strength for CZs.

○: Natural CZ, ●: CZ-NH<sub>4</sub>, ◇: CZ-K, ▲: CZ-Ca, △: CZ-Mg

TBA 分子の吸着活性酸点が不足している CZ-K を除くと、他の CZ 類についてはそれらの持つ酸強度に比例した。

### 3.3.6 CZ 類の酸量、酸強度分布

これまで挙げた主な CZ 類のアンモニア吸着高温カロリメトリーによる酸量と酸強度の分布を Fig. 5 に示す。CZ 原試料 (Natural CZ: ⑤) と比較して、2mol dm<sup>-3</sup> 塩酸処理 CZ (CZ-H: ④) ならびにアンモニウムイオン交換 CZ-NH<sub>4</sub> を煅焼処理した試料 (CZ-H: ③) は酸強度に変化は見られないが、酸量が顕著に増加しているのが認められた。一方、アルカリ土類陽イオン交換された試料 (CZ-Mg: ①, CZ-Ca: ②) は陽イオン交換で酸量は減少するが、酸強度が顕著に増加した。本例のように天然ゼオライトの CZ に適当な化学処理を施すと、任意な酸性質の制御が可能であることが分かった。

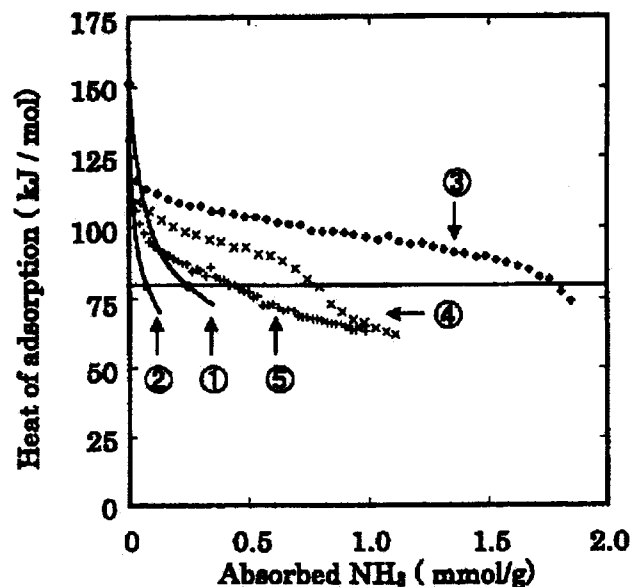


Fig. 5 The profiles of amount and strength of acid for CZs by micro-calorimetry at 473K.

Specimens of ion exchanged CZ : ①CZ-Mg, ② CZ-Ca, ③ CZ-NH<sub>4</sub> (CZ-H), ④ CZ-H (treated HCl), ⑤ Natural CZ

## 3.4 シクロヘキセンの骨格異性化反応

### 3.4.1 シクロヘキセンの骨格異性化反応<sup>(16)</sup>

#### (1) 既往の研究例

Adkins<sup>(20)</sup> らはシクロヘキセンを加熱したアルミナ上を通すことで、1-メチルシクロペンテン (1-MCP) と 3-メチルシクロペンテン (3-MCP) が 7:3 モル比で得られ両者は容易に分離されるとした。また、Mochida ら<sup>(21)</sup> はシリカアルミナ、アルカリ処理シリカアルミナ触媒でシクロヘキセンの異性化反応を検討してブレンステッド酸点が反応を進行させるとした。Pines<sup>(22)</sup> はシクロヘキサノールの脱水およびシクロヘキセンの異性化反応に対するアルミナ触媒の作用について、Campelo ら<sup>(23)</sup> はリン酸アルミニウムでのシクロヘキセンの異性化反応を検討して

いる。これらおよび齋藤ら<sup>(24)</sup>の報告ではシクロヘキセンの骨格異性化反応で得られる MCP は 1-MCP と 3-MCP のみとされているが、次項で述べる反応機構から考察すると 4-MCP が生成しないと矛盾が生じる。

## (2) 反応機構と得られた生成物

固体酸触媒によるシクロヘキセンの骨格異性化反応は、Fig. 6 のようにシクロヘキセン基質へのプロトン化、ヒドリド移行、次いでカルベニウムイオン生成、脱プロトンの機構で進行する。メチルシクロペンタンカルベニウムイオンの安定性に有為な差があるとは考えにくいので得られる MCP は 3 種の平衡混合物と推定された。得られた生成物の GC および GC/MS の検討から、1-MCP, 3-MCP と共に 4-MCP の存在が確認された。これら平衡混合物の存在モル比は 703K で、1-MCP : 3-MCP : 4-MCP = 8.5 : 1.0 : 2.0 であった。また、微量のメチルシクロペンタン (MCPH) の存在を確認した。

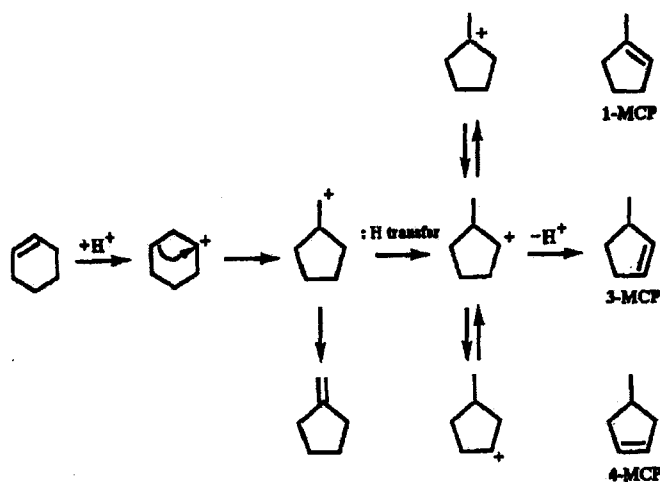


Fig. 6 Reaction schemes for MCP synthesis.

### 3.4.2 反応生成物の組成と収率

#### (1) シクロヘキセンまたはシクロヘキサノールからの MCP 合成

0.1~1.0 mol dm<sup>-3</sup> の塩酸処理 CZ (CZ-0.1H~1.0H) を用いたシクロヘキセンまたはシクロヘキサノールからの反応で得られた生成物、すなわち MCP ならびに MCPH 量と CZ 酸量との関係を Fig. 7 に示す。シクロヘキセンの場合は CZ 酸量の増加にともないオレフィンである MCP の生成量は減少し、パラフィンである MCPH の生成量が増加した。一方、シクロヘキサノールからの合成では CZ 酸量の増加にともない MCP の生成量は増加し、同時に MCPH 生成量も増加した。

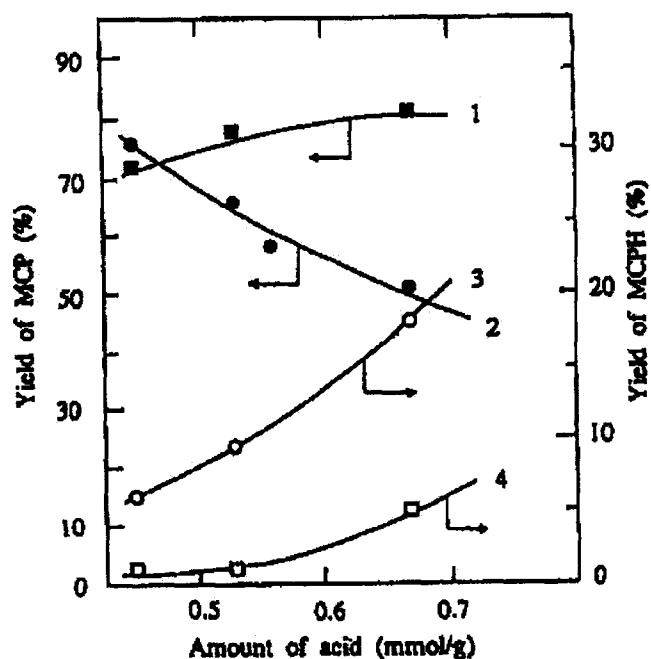


Fig. 7 Relationship between the acid amount and the yield of MCP and MCPH.

- (1): MCP produced from cyclohexanol
- (2): MCP produced from cyclohexene
- (3): MCPH produced from cyclohexene
- (4): MCPH produced from cyclohexanol

#### (2) 化学反応工学的検討

Ono ら<sup>(25)</sup>は 1-ブテン転化反応を H-ZSM-5, H-Borosilicate, Zn-ZSM-5 の各ゼオライト触媒で検討し、H-ZSM-5 上ではオレフィンとカルベニウムイオン間のヒドリド移行反応で低級パラフィンと芳香族炭化水素を多く与えるが、酸量の少ない H-Borosilicate, Zn-ZSM-5 ではヒドリド移行が起り難いとした。Fig. 8 に示すようにカルベニウムイオンとオレフィン分子からヒドリド移行反応が起るとパラフィンが生成し、同時に生じたアリルカルベニウムイオンから更にヒドリド移行反応が進行し芳香族炭化水素が生成する。さらに反応が繰り返されると炭素質の析出に至ることが知られている<sup>(26), (27)</sup>。これらのことから化学反応工学的に MCP 選択性を向上させるには、MCPH の生成と芳香族炭化水素ないしは炭素質化を抑え、MCP 生成量を増加させるこ

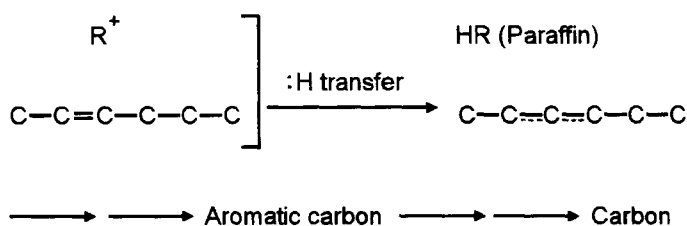


Fig. 8 Reaction mechanism for carbon deposition from carbenium ions and olefins.

Table 6 Conversation of cyclohexene over chemically modified clinoptilolite and H-ZSM-5.

Catalyst	CZ	CZ-0.1H	CZ-1.0H	H-ZSM-5
Conversion (%)	93.9	94.9	96.1	100
Yield of MCP (%)	75.5	58.2	43.0	0
Yield of MCPH (%)	6.0	11.3	18.3	0
Yield of aromatics (%)	12.3	21.3	28.6	99
Product distribution (%)				
C4~C5 paraffin	trace	0.2	0.4	0
C3~C5 olefin	1.0	2.5	3.2	0
1-MCP	52.1	40.7	30.7	0
3-MCP	12.4	9.4	7.1	0
4-MCP	6.1	4.8	3.5	0
4-MCP	6.1	4.8	3.5	0
MCPH	6.0	11.3	18.3	0
Aromatics	12.3	21.3	28.6	99
Cyclohexene	6.7	5.1	3.9	0

Note) Reaction temperature: 703K; All values were determined by GC; Catalyst: Natural clinoptilolite (CZ), Treated with 0.1 mol dm<sup>-3</sup> HCl (CZ-0.1H), Treated with 1.0 mol dm<sup>-3</sup> HCl (CZ-1.0H). Product: 1-Methylcyclopentene (1-MCP), 3-Methylcyclopentene (3-MCP), 4-Methylcyclopentene (4-MCP), Methylcyclopentane (MCPH).

とが必要である。すなわち、アリルカルベニウムイオンからのヒドリド (水素原子) の引き抜きを抑制するためには、反応基質の吸着表面酸点 (酸量) の抑制、酸強度の抑制と共に反応系に水を添加することが有効である。反応操作としては反応基質の反応器への導入を制御し、触媒との接触時間を短くすると有効である。以上の視点から MCP 合成においては、脱水反応を伴うシクロヘキサノールからの異性化反応が適当と判断した。

### (3) シクロヘキセンの骨格異性化反応生成物分布

原試料 CZ, CZ-0.1H, CZ-1.0H および合成ゼオライト H-ZSM-5 (Si/Al 比 25) を用いたシクロヘキセン骨格異性化反応の生成物分布を Table 6 に示す。CZ の酸量の増加にともない転化率は増加するが、オレフィンである MCP の選択率が減少しパラフィンである MCPH と芳香族炭化水素が増大した。比較に用いた H-ZSM-5 の場合は C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub> 炭化水素のみを与えた。すなわち、H-ZSM-5 ではシクロヘキセンから生成した MCP または MCPH が Fig. 8 に従い芳香族炭化水素まで変化したものと解釈される。また、炭素質化の進行も確認された。先述の斎藤ら<sup>(24)</sup> によりシクロヘキセン骨格異性化反応に合成ゼオライトを用いた場合、MCP を与えない (反応しない) とした見解は、本事例のように芳香族炭化水素まで反応が進行したためと解釈される。

## 3.5 ピリジン類の合成と反応

### 3.5.1 1,4-ジヒドロピリジン類の合成と反応

1,4-ジヒドロピリジン類 (DHP) の合成は 3-オキソカルボン酸エステルないしは 1,3-ジカルボニル化合物にアンモニアの存在下、アルデヒドと縮合させ

る Hantzsch ピリジン合成法<sup>(28)</sup> の第一段階が一般に用いられている。DHP を酸化すると相当するピリジン体が得られる。本研究ではグリーン・サスティナブル・ケミストリー (GSC) の観点から DHP 合成において、反応工程を短縮したワンステップ合成を有機溶媒を用いない水溶液反応で行った。また、揮発性化学物質であるアンモニアとホルムアルデヒドを用いないで、固体のヘキサメチレンテトラミン (ヘキサミン) を使用した。DHP の酸化は空気酸化および CZ-Mg を用いた過酸化水素水酸化で行った。これらの方法で低環境負荷と反応効率の向上を目指した改良 Hantzsch ピリジン合成法を試みた<sup>(29)</sup>。加えて、CZ-Mg 触媒を用いた *tert*-ブチルエステルピリジンの無溶媒エステル分解反応を行い容易にピリジンジカルボン酸の合成に成功した。

### (1) 反応条件と収率

本実験で用いた 1,3-ジカルボニル化合物はアセト酢酸メチル (1), アセト酢酸エチル (2), アセト酢酸 *n*-ブチル (3), アセト酢酸 *iso*-ブチル (4), アセト酢酸 *tert*-ブチル (5) のアセト酢酸エステル誘導体である。反応は等モルの 1,3-ジカルボニル化合物、ヘキサメチレンテトラミンおよび炭酸アンモニウムを用いた水溶液、室温下攪拌の条件で反応させた。得られた DHP 類はいずれも再結晶操作を必要としない高純度で得られた<sup>(29)</sup>。

### (2) 合成例

ジエチル-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボキシレート (2a) の合成: 上記の 2 を 13.0g (100 mmol), ヘキサメチレンテトラミン 14.0g (100 mmol), 炭酸アンモニウム 10g (100 mmol) を水



100 mL に加えて、室温下 3 日間攪拌後、析出する黄色結晶を吸引ろ過・乾燥、メタノールから再結晶して黄色針状結晶 23.0g (収率 90.1%, Mp 452~453K) を得た。

### 3.5.2 DHP の酸化反応

DHP 骨格の 1-および 4-位の水素原子を酸化するとピリジン体になる (Fig. 9)。また、ピリジン体は塩酸-Mg などの還元剤で容易に DHP 体に戻る。これらの反応は反復が可能である。したがって DHP の酸化には必ずしも強い酸化剤を用いる必然性はない。本報では低環境負荷の酸化剤ならびに精製操作の簡略化を指向して、空気酸化<sup>(28)</sup> ならびに CZ-Mg 触媒を用いた過酸化水素酸化を試み、いずれの場合も再結晶の必要のないピリジン誘導体を定量的に得た。

#### (1) CZ-Mg 触媒を用いた過酸化水素酸化

低濃度過酸化水素水 (3~30%) を用いた酸化反応はグリーンな合成法として注目されている<sup>(30), (31)</sup>。過酸化水素を酸素源としたフェノールの水酸化反応の触媒としてゼオライト<sup>(32)</sup> および金属イオン添加ヘテロポリ酸<sup>(33)</sup> などを用いた例がある。また NADH

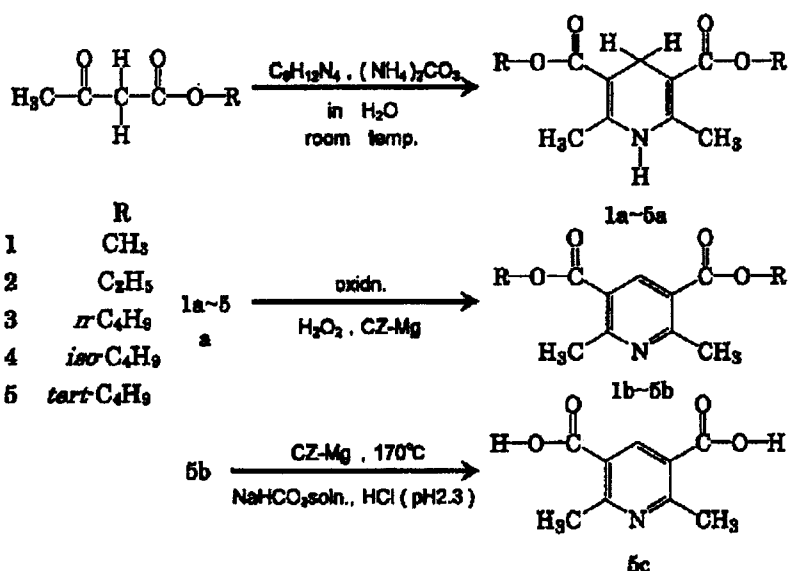


Fig. 9 Synthesis scheme of 2,6-dimethyl-3,5-pyridine carboxylic acid.

モデル化合物の酸化還元反応の検討に触媒的に Mg イオンを用いた例<sup>(34), (35)</sup> がある。これらの事例を根拠として、CZ-Mg を触媒として DHP の過酸化水素酸化を行った。

#### (2) ジエチル-2,6-ジメチルピリジン-3,5-ジカルボキシレート (2b) の合成例

200mL エルレンマイヤーフラスコに 2a を 506mg (2 mmol) とアセトン 100mL, 30% 過酸化水素水 10mL, CZ-Mg 0.50g を入れて、冷却管を付し室温下、4h 攪拌した。無色の反応液をろ過、アセトンを留去、残液を氷水に入れ、析出する白色沈殿を吸引ろ過、乾燥させた。無色粉末 2b 368mg (残質量は CZ-Mg への吸着) を得た (Mp 617~618K)。超音波照射により 3min 程度で酸化が完了した。

#### (3) 触媒の違いによる過酸化水素酸化速度

前項の反応条件で、2a から 2b への過酸化水素酸化の反応速度を異なる触媒で検討した結果を Fig.10 に示す。すなわち、アセトン溶媒中、過酸化水素のみ、希硫酸 (6 mol dm<sup>-3</sup>)、Cs 交換クリノプロチロライト (CZ-Cs) および CZ-Mg で検討した。その結果、無触媒で過酸化水素のみの条件では 24h で 6.8%, 希硫酸の 2h では 85%, CZ-Cs の 2h では 39%, CZ-Mg の 2h では 96%, 3h では 100% の収率であった。これより CZ-Mg 触媒の過酸化水素酸化における有効性が確認された。

### 3.5.3 ピリジンジカルボン酸の合成

2,6-ジメチル-3,5-ジ-tert-ブトキシカルボニルピリジン (5b) の側鎖である 3-, 5-位 tert-ブトキシカルボニル基は TBA 分解反応で述べたように、CZ 触

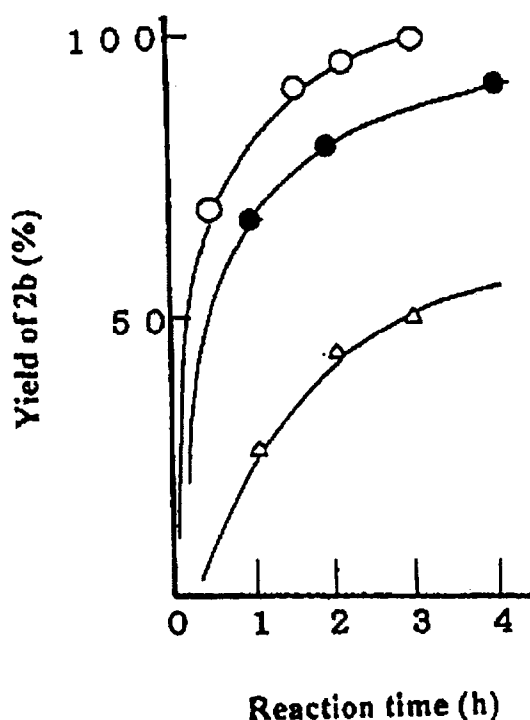


Fig. 10 The rate of hydrogen peroxide of 2a to 2b over ion exchanged CZs.

○: CZ-Mg, ●: 6 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, △: CZ-Cs

媒でエステル分解反応が起こることが予想された。また、ピリジンカルボン酸はアミノ酸類似化合物であるため一般合成手法の場合、生成物の精製は必ずしも容易ではない。これらのことを勘案して、固体酸触媒である CZ-Mg を用いて 5b の無溶媒でのエステル分解反応を行い、2,6-ジメチル-3,5-ピリジンジカルボン酸 (5c) が効率よく合成された (Fig. 9)。

#### (1) 5c の合成

5b 1.00g (3.3 mmol) と CZ-Mg 2g を一方を開放したガラス管に入れ、443K で 4h 加熱処理後、反応物を炭酸水素ナトリウム飽和溶液に溶解し、CZ-Mg をろ過、pH を 2.3 に調整、析出する白色沈殿を吸引ろ過、乾燥した。5c の収率は 63%、Mp 600~601K であった。

#### (2) 5c のスペクトル測定と元素分析

IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 2454 (COOH), 1719 (C=O), 1544 (ピリジン環);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO)  $\delta$  2.77 (s, 6H 2CH<sub>3</sub>), 8.57 (s, 1H ピリジン環); 元素分析値: C, 55.56; H, 4.90; N, 7.22%, 計算値: C, 55.39; H, 4.65; N, 7.18%。

### 4. 結 言

天然クリノプチロライトの、塩酸処理、アルカリないしアルカリ土類陽イオン交換処理を行い化学修飾クリノプチロライト (CZ 類) を得た。それら CZ 類の固体酸性質をアンモニア吸着高温カロリメトリーと触媒反応試験で評価した。CZ 類を固体酸触媒に用いて、TBA 分解反応、2-プロパノール脱水反応、シクロヘキセン骨格異性化反応、DHP の酸化反応並びにカルボン酸合成反応を行った。これらの反応と固体酸性質の特性解析により CZ 類の触媒としての有効性が確認された。あわせて CZ を用いたこれらの反応が GSC の視点から有益であることが示された。

### 文 献

- (1) 日本化学会編, 季刊化学総説, No.21, マイクロポーラスクリスタル, 学会出版センター(1994).
- (2) ゼオライトとその利用編集委員会, ゼオライトとその利用, 技報堂(1989).
- (3) 秋田県資源エネルギー統計資料, 秋田県資源エネルギー課(1991~2001).
- (4) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィック(1987)p.47; 秋田県ニツ井産天然ゼオライトは, 主成分 (80%~) がクリノプチロライトであるので, ここでは“天然クリノプチロライト”と表現する。
- (5) 御園生 誠他, 現代化学, No.370~375, (2002); 御園生 誠, 村橋俊一編, グリーンケミストリー, 講談社サ

- イエンティフィック(2001); グリーンマテリアルテクノロジー, 工藤徹一, 御園生 誠; 講談社サイエンティフィック(2002); Ritter, S.K., *Chem. Eng. News*, July 16, 2001, p.27; Watkins, K.J., *Chem. Eng. News*, April 22, 2002, p.15.
- (6) 武 純一郎, 触媒講座 3, 触媒学会編, 固体触媒のキャラクタリゼーション, 14 章, 講談社サイエンティフィック(1985)p.220.
- (7) 中田真一, ゼオライトの科学と工学, 小野嘉夫, 八嶋建明編, 講談社サイエンティフィック(2000)p.70.
- (8) Detrekoy, E. and Kallo, D., *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **95**, 201(1977).
- (9) Miklosy, E., Papp, J. and Kallo, D., *Zeolites*, **3**, 139 (1983).
- (10) Gonzales, H.A., Romanovskii, B.V. and Topchiva, K.V., *Kinet. Catal.*, **23**, 1278(1983).
- (11) 磯 文雄, 大沢善次郎, 日化, **1984**, 631.
- (12) Karge, H.G., Koster, H. and Wada, Y., *Proceedings, 6th Intern. Zeolite Confer., Butter- Worths*(1984) p.308.
- (13) 酒匂春海, 新田昌弘, 青村和夫, 北海道大学工学部研究報告, **128**, 69(1985).
- (14) 新田昌弘, ゼオライト, **3**, (2), 13(1986).
- (15) 鳥居一雄, ゼオライト, **1**, (4), 1(1984).
- (16) 野村正幸, 斎藤義一, 中田真一, 森村恭郎, 日化, **1994**, 524.
- (17) 進藤綱司, 吉田 徹, ゼオライト, **8**, (2), 18(1991).
- (18) Ward, J.W., *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211(1968).
- (19) Palmer, J.J. and Gunter, M.E., *Amer. Mineral.*, **85**, 225 (2000).
- (20) Adkins, H. and Roebuck, A.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4041(1948).
- (21) Mochida, I. and Yoneda, Y., *J. Catal.*, **7**, 393(1967).
- (22) Pines, H., *J. Catal.*, **78**, 1(1982).
- (23) Campelo, J.M., Garcia, A., Luna, D. and Marinas, J.M., *J. Catal.*, **102**, 299(1986); *ibid*, *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, **30**, 165(1986).
- (24) 斎藤義一, 佐藤寛次, 安倍信夫, 有合化, **36**, 105 (1978).
- (25) Ono, Y., Kitagawa, H. and Dendora, Y., *J. Chem. Soc., Farady Trans.*, **1**, **1987**, 2113.
- (26) 小野嘉夫, 触媒, **29**, 253(1987).
- (27) 服部 英, 多田旭男, 菊池栄一, 瀬川幸一, 射水雄三編, 新しい触媒化学, 三共出版(1988)p.40.
- (28) Hantzsch, *Ann.*, **215**, 1(1882).
- (29) 野村正幸, 中田真一, 濱田文男, 日化, **2002**, 141.
- (30) Sato, K., Aoki, M., Takagi, J. and Noyori, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12386(1997).
- (31) 林 昌彦, 化学, **54**, (4), 64(1999).
- (32) Notari, B., *Innovation in Zeolite Material Science*, Elsevier Sci. B.V., Amsterdam (1988)p.413.
- (33) 陸 新紅, 水野哲孝, 御園生 誠, 日化, **1998**, 271.
- (34) 木谷 浩, 佐々木和夫, 日化, **1978**, 817.
- (35) 鹿又宣弘, 化学と工業, **51**, 183(1998).