

酸化セシウム担持ゼオライト触媒を用いたクネーフェナーゲル縮合反応

日大生産工 (院) ○鳥井 浩聖

日大生産工 岡田 昌樹 佐藤 敏幸 日秋 俊彦

1. 緒言

ゼオライトは、 SiO_4 および AlO_4 四面体から構成されるアルミノケイ酸塩であり、頂点の酸素原子を共有し、三次元に無限に連なった網目状構造を有する物質である。この物質は、主に固体酸触媒として利用されているが、固体塩基としての利用も検討されている。ゼオライトの固体塩基性は、ゼオライト構造中の AlO_4 四面体の有する負の電荷であり、通常、この電荷を中性に保つため、Al 近傍に陽イオンが存在し、導入される陽イオンがプロトンあるいは多価カチオンである場合に固体酸性、アルカリ金属カチオンの中でもイオン半径の大きい K^+ , Rb^+ , Cs^+ の場合に固体塩基が生じると報告されている¹⁾。また、S. Zamanian らは、イオン交換法によりアルカリ金属カチオンである Cs^+ を Y 型ゼオライトに導入した Cs-Y と含浸法により Cs_2O を Y 型ゼオライトに担持した $\text{Cs}_2\text{O}\text{-Y}$ の間で固体塩基性を比較した結果を報告している²⁾。報告では、含浸法により調製された $\text{Cs}_2\text{O}\text{-Y}$ の方が、Cs-Y よりも高い固体塩基性を有することが明らかになっている。しかし、調製された $\text{Cs}_2\text{O}\text{-Y}$ は、Y 型ゼオライト構造が破壊され、ポルサイト構造へ変化しており、その原因は前駆体として用いた炭酸セシウムの強塩基性が原因であると考察されている。

本研究では、より高い固体塩基性を有するゼオライト触媒の開発を目的とし、前駆体として酢酸セシウムを用いて Cs_2O を担持した

ゼオライト触媒を調製し、その塩基触媒特性を比較するためにベンズアルデヒド (BA) とマロノニトリル (MN) の間でのクネーフェナーゲル縮合反応を検討した。クネーフェナーゲル縮合反応は、活性メチレン化合物とアルデヒドまたはケトンが脱水縮合を起こし、アルケンを得るための最も有用な反応の一つであり、一般的に塩基触媒下で進行するため、様々な触媒の塩基特性を比較するためのプローブ反応としても知られている。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

触媒調製は、イオン交換法と含浸法を用いた。イオン交換法は、ゼオライト 1 g に 0.05 mol/L の酢酸セシウム水溶液 50 cm^3 を添加し、70°C で 24 時間攪拌した。含浸法は、ゼオライト 1 g に酢酸セシウム 1.2 g を溶解した純水 50 cm^3 を添加し、70°C で 2 時間攪拌後、空气中で乾燥処理を行った。その後、回収した固体をそれぞれ、100°C で一晩乾燥後、窒素流通下、600°C で 4 時間焼成を行った。なお、ゼオライトには、H-Y 型ゼオライトと H-モルデナイト (MOR) を用いた。

2.2 クネーフェナーゲル縮合反応

パイレックスガラス製遠沈管 (内径: 30 mm, 内容積: 50 cm^3) を反応器として用いた。まず、反応器に溶媒としてアセトニトリル (5 cm^3)、反応原料としてベンズアルデヒド (1 mmol)、マロノニトリル (1 mmol)、そして触媒 (0.05 g) を充填し、内容物の蒸発を防ぐた

Knoevenagel Condensation Reaction over Cs_2O modified Zeolite Catalysts

Kosei TORII, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

めにゴム栓で密閉した。触媒としてイオン交換法および含浸法により調製したゼオライトを使用した。

反応は、反応器を予め反応温度（40℃）に設定したウォーターバスに投入することで開始した。所定の反応時間（5-24 h）経過後、ウォーターバスから反応器を取り出し、冷水浴に浸して反応を停止させた。反応終了後、ろ過により触媒を除去した。得られた液相を試料に、GC-FIDにより定性・定量分析を行った。

3. 結果および考察

調製した Cs-Y, Cs₂O-Y, Cs-MOR および Cs₂O-MOR の XRD 測定を行った。Cs-Y および Cs₂O-Y は、 $2\theta=26^\circ$ 付近に報告されている Cs イオンの結晶に帰属される回折線²⁾と共に $2\theta=24.5^\circ$ 付近に Cs₂O の結晶に帰属される回折線³⁾が確認された。Cs-MOR および Cs₂O-MOR では、報告されている $2\theta=18^\circ$ 付近に Cs₂O に帰属される回折線⁴⁾が確認され、イオン交換法により担持した場合にもセシウムの酸化が進むことが確認された。また、調製前の H-Y および H-MOR の比較から担体として用いた Y 型ゼオライトならびにモルデナイトは金属担持による顕著な影響を受けていないことが示唆された。

次に、調製した触媒の塩基性をクネーフェナーゲル縮合反応による評価を行った。ベンズアルデヒドとマロノニトリルの間での反応を行った結果を Fig. 1 に示す。反応は、反応温度 40℃、反応時間 5-24 h の条件で行い、各ゼオライト触媒の存在がベンザルマロノニトリル収率に与える影響を検討した。イオン交換法により調製した Cs-Y および Cs-MOR は反応時間 24 h でもほとんどベンザルマロノニトリルを生成しなかったが、含浸法により調製した Cs₂O-Y および Cs₂O-MOR は、それぞれ、4.7 mol%、65.5 mol%のベンザルマロノニトリル収率を達成した。また、Cs₂O-MOR の反応前後の XRD 測定結果を Fig.2 に示す。

Cs₂O-MOR 触媒の反応にともなう構造変化を XRD 測定によって評価したが、顕著な構造変化は確認されなかった。

以上の結果から、前駆体に酢酸セシウムを用いて調製した Cs₂O 担持ゼオライトは、Y 型ゼオライトおよびモルデナイトの構造を保持した状態で Cs₂O の担持が可能であることを確認した。また、Cs₂O-MOR がクネーフェナーゲル縮合反応において高活性な触媒として作用することが示唆された。

4. 参考文献

- 1) 原 伸宜, 高橋 浩編, 「ゼオライト 基礎と応用」, 講談社, (1975) p. 129-138.
- 2) S. Zamanian, A. N. Kharat, "Chinese Journal of Catalysts", 35, (2014) p. 264-269.
- 3) R. M. Serra, E. E. Miro, A. V. Boix, "Microporous and Mesoporous Materials", 127, (2010) p. 182-189.
- 4) R. M. Serra, E. E. Miro, A. V. Boix, "Microporous and Mesoporous Materials", 147, (2012) p. 17-19.

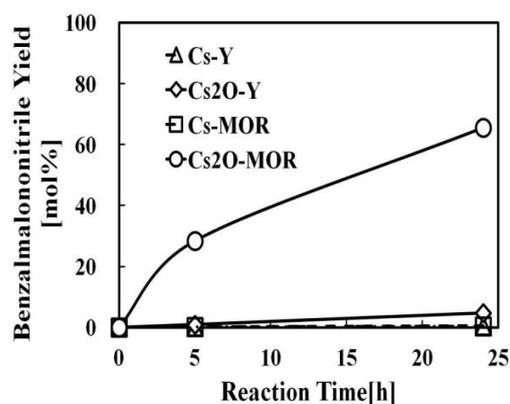


Fig. 1 Knoevenagel condensation reactions over Cs-Y, Cs₂O-Y, Cs-MOR and Cs₂O-MOR catalysts

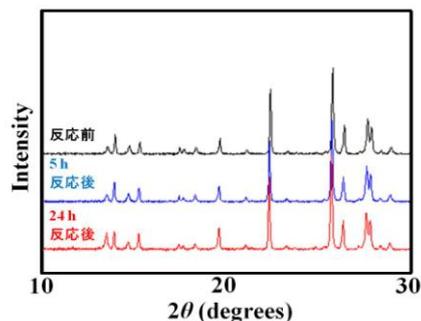


Fig. 2 XRD patterns of Cs₂O-MOR before and after the Knoevenagel condensation reactions