

超臨界プロパノール中における
フェノールのアルキル化反応

繊維学部 田嶋 邦彦

1. 緒言

近年の環境対応型の科学技術への必要性が高まるにつれて、生物資源ならびに化学製品の有効利用と再資源化が多方面で精力的に研究されている。環境対応型技術の目標としてゼロエミッションが提唱され、有機溶媒、強酸、強塩基、重金属などの難処理廃棄物の排出を伴う生産過程には、優れた代替技術が積極的に開発されている。例えば、半導体の洗浄などで多用されていたフロンガスは地球温暖化対策として使用が制限され、今日では超純水あるいは機能化処理された超純水が半導体洗浄の最先端で使用されている。環境負荷がかからない水を反応場あるいは反応素材として活用する反応系の構築が求められている。水分子のOH結合エネルギーは約115kcalとされており、水は極めて安定な分子であり、水を活性化するにはOH結合のホモリシスあるいはヘテロリシスが必要である。

環境対応型の反応条件で水を活性化するには、前者の反応では酸化チタン系の光触媒¹⁾があり、後者の反応では水の自己プロトリシスで強酸性を示す超臨界水がある。酸化チタンの結晶は光励起を受けると容易に電荷分離し、そのホール（正孔）は水を酸化してヒドロキシルラジカルを生成するなど、様々な有機物に対しても強い酸化反応性を示す。他方、超臨界水は高温・高圧で達成される流体で、無触媒下で塩酸程度の強酸性²⁾とベンゼン程度の低い極性³⁾を示す。超臨界流体は低環境負荷型の化学技術として、難分解性有機物、生物資源の完全分解あるいは再資源化などの反応系で注目を集めている。

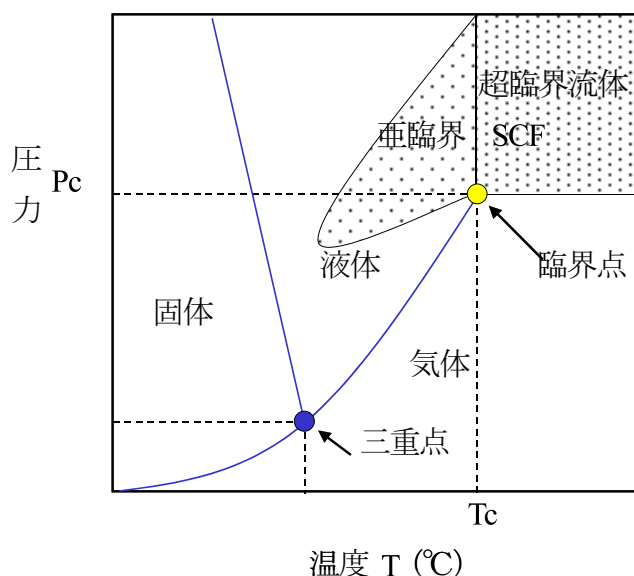


図1；物質の温度圧力相関図と超臨界流体

しかし、超臨界水は反応条件の過激さ（臨界圧力 $P_c=22.1\text{MPa}$ ，臨界温度 $T_c=374.2^\circ\text{C}$ ）から実用的な反応容器が存在しない。水と比較して臨界点が低く穏和な条件で渋滞に到達するアルコール（例えば1-propanol：臨界圧力 $P_c=5.12\text{MPa}$ ，臨界温度 $T_c=253.5^\circ\text{C}$ ）は、水に比べて有機物質の溶解度が大きいことから、超臨界流体中における有機合成反応の解析に適している。また、アルコール自体が反応試薬になり得るという利点も有している。これまでに、超臨界メタノールを反応場にした合成研究として、エステル交換反応による植物油のバイオディーゼル燃料への変換反応⁴⁾、アセトンからジメトキシプロパンへのアセタール化反応およびヒドロキノンの芳香環に対するフリーデルクラフト型メチル化反応などが報告されている⁵⁾。そこで、我々は主に超臨界1-プロパノール中におけるフェノールのアルキル化反応機構を有機化学的に検討した。この反応におけるアルキル基置換の選択性、反応収率および条件依存的な反応特性に関する知見から、超臨界アルコール中におけるフェノール類のアルキル化反応の特性について紹介する。

2. 流通型超臨界反応装置

本研究に用いた流通型超臨界反応装置は、HPLC送液ポンプ、温度制御装置、反応炉、圧力制御装置および反応生成物採集部で構成されている（図2）。HPLC送液ポンプはPU-1580およびPU-1586インテリジェントHPLCポンプ（ともに日本分光株）を使用し、流量0.001~10ml/min.の範囲で送液可能である。温度制御装置として、ガスクロマトグラフGC-9A（島津製作所株）を使用した。設定限界温度は400°Cであり、熱電対を用いて実際の温度を測定した。反応炉として、充填剤を施していないHPLC用のステンレスカラム（カラム長300mm，カラム半径3.0mm，SUS-316）を使用した。圧力制御装置は、SCF-Bpg型作動圧力プログラマブルバックプレッシャーレギュレーター（日本分光株）を使用した。設定圧力範囲は0~50MPaである。生成物のサンプリング方法は圧力制御装置の排出部において、溶液成分を褐色バイアルビンに採集した。気体成分は流動パラフィンにより気密度を増したガラスシリンジを排出部に直接接続して採集した。成分分析にはガスクロマトグラフ（FIDおよびTCD）を使用して、既知化合物との比較から生成物を同定した。

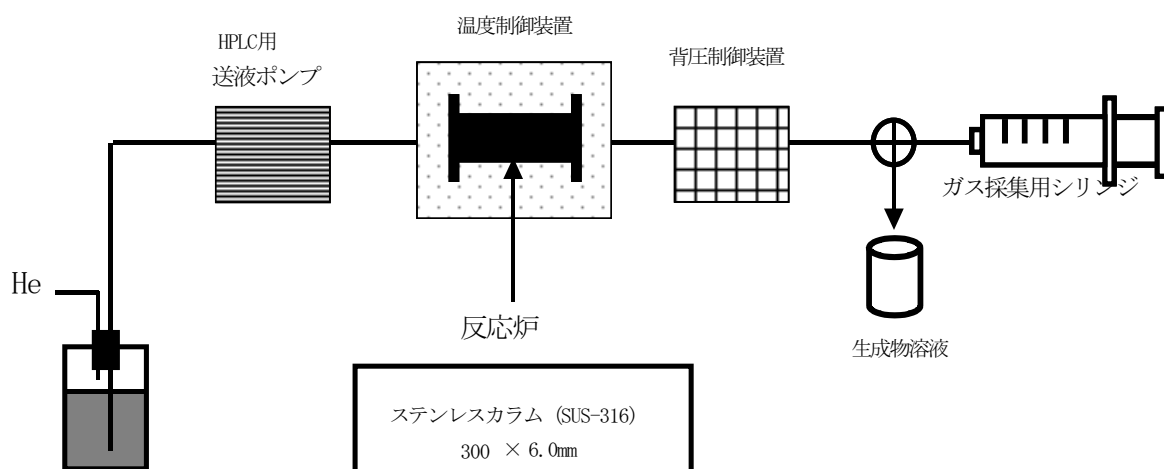


図2；反応装置概略図

3. 超臨界1-プロパノール由来生成物の検出と同定

ヘリウム置換した1-プロパノールを温度390°C、圧力45MPaに42分間保持して得られる溶液成分および気体成分のガスクロによる分析を試みた。図3に示ように多数のピークが検出され、それらは既知物質との比較から二酸化炭素 (RT=2.9min), メタン (1.8min.), エタン (5.8min.), プロパン (13.0min.) およびプロペン (12.2min.) と帰属された。さらに、1.5minの大きな信号は大気由来の酸素と窒素の他に、1-プロパノール由来の水素と一酸化炭素が重なって検出されている。この他に、7.6min.のブロードなピークは水と帰属された。他方、反応系から流出した1-プロパノールのガスクロマトグラフ分析を行うと、プロピオンアルデヒドの信号が検出され、その積分強度から変換率は1-プロパノールに対して約3.5%と評価された。

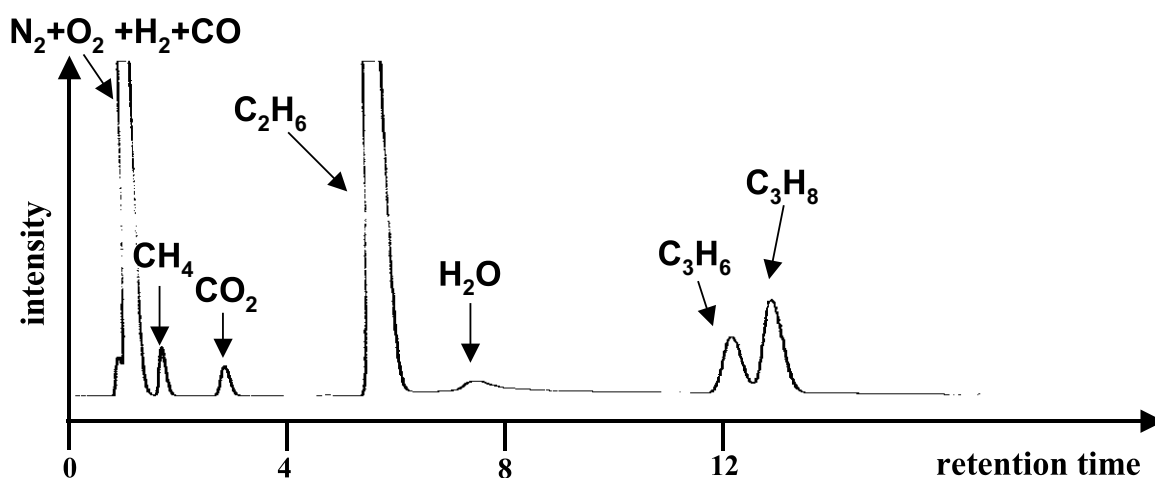


図3 ; 1-propanol 由来気体成分のGC分析結果②

成分分析の結果から、1-プロパノールを超臨界流体で保持すると、炭素-炭素結合の開裂、水酸基のアルデヒドへの酸化および脱水素反応が低収率ながら自発的に進行することが明らかにされた。同様の反応は超臨界メタノール⁶⁾ およびエタノール⁷⁾ でも報告されている。このように、超臨界状態の1-プロパノールからは、反応性の高い反応素材としてプロピオンアルデヒドが生成することが明らかにされた。

4. 超臨界1-プロパノール中におけるフェノール由来反応生成物

超臨界1-プロパノール中 (Tc: 253.5°C, Pc: 5.12MPa) におけるフェノール (Phn) のアルキル化反応を、第2章の流通型超臨界流体反応を温度330~390°C、圧力1~45MPaの範囲で検討した。Phn (1.0M) の1-プロパノール溶液を330°CでPc以下の圧力 (1.0Mpa) にて42分間反応させた。図4-cに示すガスクロマトグラフには、Phn (retention time (RT)=5.7min.) および1-プロパノール (RT=2.9min.) の他に顕著な生成物は認められない。Pc以上の4.5Mpaで同様の反応を行うと、RT=10.8および16.6min.に小さなピークが認められ、Phnの反応率は約3.4%と評価された (図4-b)。さらに、反応温度を390°Cに設定すると、先の微少な2つのピークに加えて非常に多くの生成物が観測され (図4-a) Phnの反応率は7.2%に増加した。

ガスクロマトグラフ質量分析 (GCMS) 結果およびRTの比較から、生成物の同定を試みた。図4-aに見られるRT=12.9, 14.2および16.3min.の成分は、分子量が136であり、それぞれ図5に示す2-iso-phn, 2-Pro-phn および4-Pro-phn と帰属できた。RT=10.8および16.6min.の成分は分子量が134で、それぞれビニル基を有する *cis*-Prope-phn および *trans*-Prope-phn 異性体と同定した。また、RT=9.3の成分も分子量が134と評価され、その分子構造はフラグメント解析から5員環を有する2, 3-dihydro-2-methyl-benzofuran (Me-Bz-furan)⁹⁾ と推定した。同様にして、330°Cで観測された微少な成分は Prope-phn と帰属できた。この他に、多数観測された微少な成分について、RT=7.2min.および9.8min.の成分は、Phn の C₁ および C₂ アルキル化生成物である2-Cre および2-Eth-phn と結論され、RT=8.5min.には Phn の O-アルキル化物として Propoxy-Bz が認められた (図5)。比較のために、同様の反応と生成物解析を2-プロパノール中 (390°C, 45Mpa) で行ったところ Phn の反応率は5.4%と評価され、主な生成物は2-Iso-phn であった。以上の結果から、超臨界1-プロパノール中 (390°C, 45Mpa) では、Phn のオルト位に選択的なアルキル化反応が主な反応として進行することが明らかにされた。さらに、フェノールのアルキル化反応を促進する反応試薬を検討したところ、先に述べた気体成分の分析 (図3) および生成物分析 (図4) で検出されたプロピオンアルデヒドおよびそのプロピオンアセタール体 (PP-ace) を反応系に添加すると、アルキル誘導体の生成量は添加量に依存して増加することが判明した。これは、プロピオンアルデヒドが Phn のアルキル化反応に関与している可能性を示唆している。

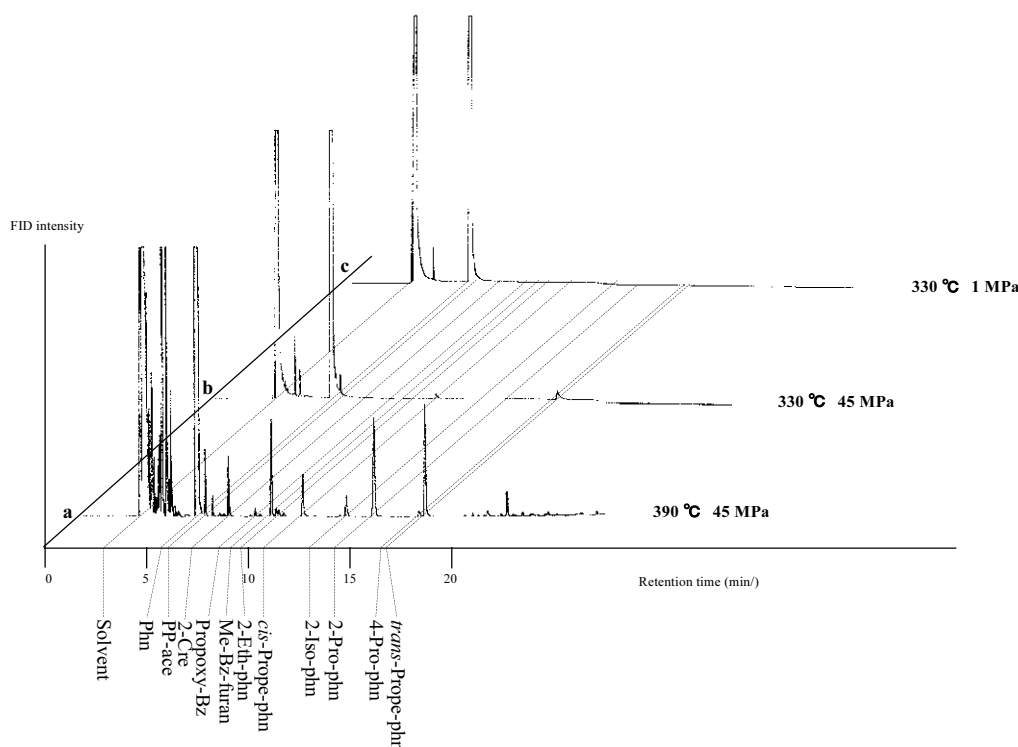


図4 ; Phn の超臨界1-propanol 中における反応生成物のGC分析結果

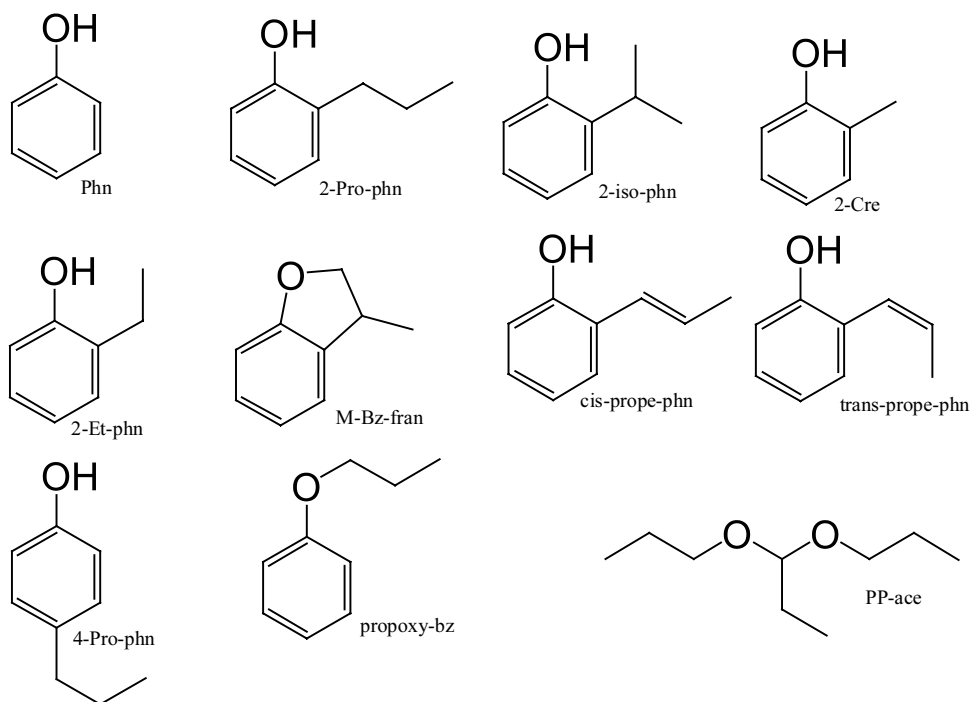


図 5 ; 超臨界 1 - プロパノールで得られたフェノール由来生成物

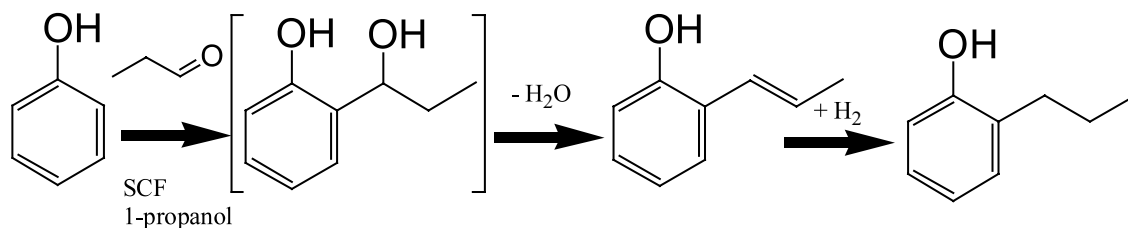
5. 超臨界 1 - プロパノール中における 2 - プロピルフェノールの生成機構

2-Pro-phn の生成機構を明らかにするために、*cis* および *trans*-Prope-phn を反応基質として、超臨界 1 - プロパノール中 (390°C, 45Mpa) で約 42 分間保持して得られる生成物を先に述べた方法で同定した。ガスクロマトグラフの分析結果は示さないが、約 93% の Prope-phn が 2-Pro-phn に還元されただけでなく、5 員環生成物である Me-Bz-furan の生成も認められた。この結果は、本反応系でビニル基の還元反応が進行することを支持している。比較のために、2-prop-phn を同様の条件で反応させたが、脱水素生成物に相当する Prope-phn は全く検出されなかった。超臨界流体のような高温高圧下の反応では、低分子量有機分子の酸化反応が予測されるが、本反応系ではビニル基の水素還元生成物が得られ、その水素源としてプロパノールの熱分解反応に由来する水素の可能性が示唆される。

次に、Prope-phn の可能な生成反応を理解するためにベンジル位に水酸基を有する 1-phenyl-1-propanol (0.1M) を超臨界 1-propanol (390°C, 45Mpa) で同様に反応させた。同様の成分分析の結果から、1-phenyl-1-propanol の約 97% が主生成物である *cis* および *trans*-propenyl-benzen に変換し、僅かに propyl-benzen の生成も認められた。この結果は、超臨界プロパノール中ではベンジル位水酸基が容易に脱水反応を受けることを支持している。これまでに、フェノールを基質とする反応系で、フェノールのベンジル位に水酸基を有する生成物は検出されていないが、脱水反応生成物である *cis*- および *trans*-Prope-phn を経由して、還元あるいは環化反応で 2-Pro-phn および Me-Bz-furan に変換することを考慮すると、先に述べた主生成物を与える反応経路が定性的に理解できる (スキーム)。

本反応に及ぼす温度と圧力の効果を検討するだけでなく、分光学的な解析を併用して、クラスター

中におけるフェノールと溶媒の相互作用などを検討することで超臨界流体中における特異なアルキル化反応の機構を明らかにしたい。



スキーム；超臨界プロパノール中におけるフェノールの可能なアルキル化機構

参考文献

- 1) I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Appl. Cat. B Environmental*, **42**, 319 (2003).
- 2) G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges Phy. Chem.*, 325 (1972).
- 3) K. S. Pitzer, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4704 (1982).
- 4) G. Madras, *et al.*, *Fuel*, **83**, 2029 (2004).
- 5) T. Sato, *et al.*, *Chemistry and Chemical Industry*, **52**, 288 (1999).
- 6) Y. Oshima, *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **33**, 507 (2000).
- 7) D. S. Bulgarevish, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **111**, 4239 (1999).
- 8) T. Sato, *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**, 507 (2003).

(応用生物学科 教授)