

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21750161

研究課題名（和文）アルキルフェノール類の立体選択的水素化法の開発

研究課題名（英文）Development of stereoselective hydrogenation method for alkylphenols

研究代表者

日吉 範人（HIYOSHI NORIHITO）

独立行政法人産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター 主任研究員

研究者番号：50415733

研究成果の概要（和文）：環境負荷の小さい超臨界二酸化炭素溶媒と担持金属触媒を利用したアルキルフェノール類の水素化反応について検討した。超臨界二酸化炭素溶媒を利用することにより、従来の有機溶媒を利用した水素化法に比較し、香料原料として重要なシス体の4-アルキルシクロヘキサノールを高い収率で合成することに成功した。担持金属触媒への酸添加や二酸化炭素加圧が触媒活性や選択性に与える影響を明らかにし、高い活性と選択性を有する触媒を開発した。

研究成果の概要（英文）：The hydrogenation of alkylphenols was studied using supported metal catalysts and supercritical carbon dioxide solvent with low environmental impact. The yields of the cis-alkylcyclohexanols, important compounds for the production of perfumes, were improved by using supercritical carbon dioxide solvent. The effect of carbon dioxide pressure and the addition of acid to the catalysts were elucidated and catalysts which showed high activity and selectivity were developed.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2010年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 2012年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：超臨界二酸化炭素・水素化反応・金属触媒

1. 研究開始当初の背景

化学プロセスの環境負荷低減の観点から有害な有機溶媒の代替として超臨界二酸化炭素溶媒が注目されている。超臨界二酸化炭素溶媒は環境負荷の小さい溶媒であり、また、有機溶媒利用に比べ以下の利点を有する。① 二酸化炭素が無毒・不燃性であるため、超臨界二酸化炭素溶媒利用プロセスでは安全性が高い。② 反応後の温度・圧力操作により生成物

を容易に分離でき、エネルギー消費の大きい蒸留操作が不要である。③ 気体と超臨界二酸化炭素溶媒が任意の割合で混和するため、水素化反応や酸化反応など、気体が関与する反応で高い活性・選択性が得られる。担持金属触媒を用いた水素化反応は、超臨界二酸化炭素溶媒の利用による反応促進効果が大きいと期待される反応の一つであり、基礎研究が盛んに行われている。

4-アルキルフェノールの水素化反応による4-アルキルシクロヘキサノールの合成は香料原料製造において重要な反応である。4-アルキルシクロヘキサノールにはシス体とトランス体の2種の異性体が存在するが、香料原料として重要なのはシス体である。従来の方法では、有機溶媒中で担持金属触媒を用いて4-アルキルフェノールを水素化し、4-アルキルシクロヘキサノールを得ているが、シス体との選択性を向上させることが課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では超臨界二酸化炭素溶媒をアルキルフェノール類の水素化反応に適用し、触媒活性や立体選択性に影響する因子を明らかにし、シス体のアルキルシクロヘキサノール選択性を向上させること目的とした。

3. 研究の方法

(1) 触媒活性評価

水素化実験は、バッチ式反応装置により行った。担持金属触媒とアルキルフェノールをSUS製反応器(50 cm³)に仕込み、系内を二酸化炭素で置換した後、水素および二酸化炭素を導入し反応を開始させた。反応終了後、生成物をアセトンで回収し、ガスクロマトグラフによって定量した。比較として有機溶媒を使用した反応実験も行った。

(2) 相挙動観察および相平衡計算

4-tert-ブチルフェノール-水素-二酸化炭素の三成分系の相状態を、観察窓の付いた耐圧容器(ビューセル、内容積50 cm³)を用いて行った。また、Peng-Robinson状態方程式を基にした相平衡計算を行った。

4. 研究成果

(1) 4-イソプロピルフェノールの水素化反応

表1に、活性炭担持ロジウム触媒(Rh/C)および塩酸を添加したRh/C触媒による4-イソプロピルフェノール水素化反応の結果を示す。超臨界二酸化炭素溶媒を利用することにより、生成した4-イソプロピルシクロヘキサノールのシス比(シス比=シス体/(シス体+トランス体))は有機溶媒(2-プロパノール、シクロヘキサン)を使用した場合に比べて向上した。さらに、触媒を塩酸で修飾することによりシス比は増大した。

図1に、超臨界二酸化炭素溶媒中でのRh/C触媒による4-イソプロピルフェノールの水素化反応の経時変化を示す。反応初期にcis-4-イソプロピルシクロヘキサノール、trans-4-イソプロピルシクロヘキサノールおよび4-イソプロピルシクロヘキサノールが生成した。4-イソプロピルシクロヘキサノールの量は減少に転じ、最終的に4-イソプロピルフェ

表1. 4-イソプロピルフェノールの水素化反応^a

| 触媒 | 溶媒 | 転化率 (%) | シス比 |
|-----------------------|----------------------------------|---------|------|
| Rh/C | 超臨界 CO ₂ ^b | 100 | 0.78 |
| Rh/C | 2-プロパノール ^c | 99.9 | 0.73 |
| Rh/C | シクロヘキサン ^c | 99.8 | 0.70 |
| HCl-Rh/C ^d | 超臨界 CO ₂ ^b | 99.9 | 0.88 |
| HCl-Rh/C ^d | 2-プロパノール ^c | 99.9 | 0.83 |

^a 4-イソプロピルフェノール量 2.0 mmol、初期水素圧 2 Mpa、触媒重量 0.06 g、反応温度 313 K、反応時間 60 min。^b 全圧(水素+二酸化炭素) 12 MPa。^c 10 cm³。^d 酸添加量 0.2 mmol·g-cat.⁻¹。

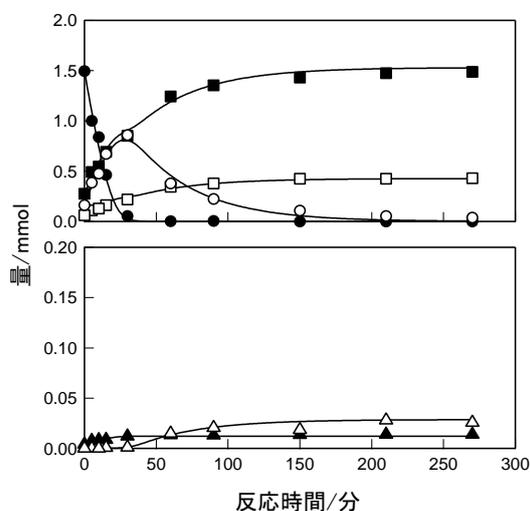


図1 超臨界二酸化炭素溶媒と Rh/C 触媒を用いる 4-イソプロピルフェノールの水素化反応。反応温度 313 K、初期水素圧 2 MPa、全圧 12 MPa、触媒量 0.02g。(●) 4-イソプロピルフェノール、(○) 4-イソプロピルシクロヘキサノール、(■) cis-4-イソプロピルシクロヘキサノール、(□) trans-4-イソプロピルシクロヘキサノール、(▲) イソプロピルシクロヘキサノール、(△) 鎖状アルコール。

ノールは cis-4-イソプロピルシクロヘキサノールと trans-4-イソプロピルシクロヘキサノールまで水素化された。また、脱水酸基体であるイソプロピルシクロヘキサノールやイソプロピルシクロヘキサノールが開環した鎖状アルコール類がわずかに副生した。本反応条件ではイソプロピルシクロヘキサノールのシス体とトランス体の異性化反応は起こらず、シス比は反応中一定(0.78)であった。経時変化から明らかとなった反応経路を図2に示す。

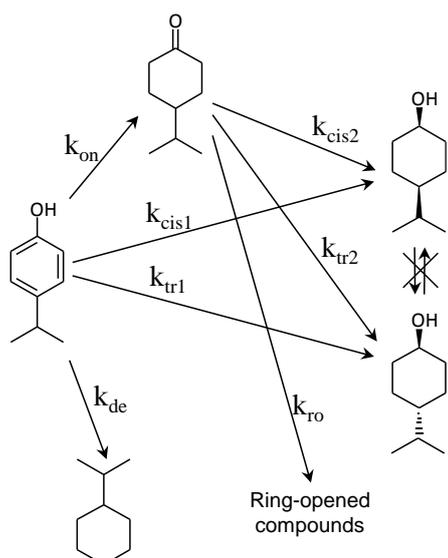


図2. 4-イソプロピルフェノール水素化反応の反応経路

2-プロパノール溶媒を用いた場合、Rh/C 触媒上での 4-イソプロピルフェノール水素化反応速度（4-イソプロピルフェノール減少速度）は超臨界二酸化炭素溶媒と比較して 1/2 程度であった。超臨界二酸化炭素溶媒では水素が二酸化炭素と完全に混和し、2-プロパノール溶媒と比較して触媒活性点の水素吸着量を大きくできるため、大きな反応速度が得られたと考えられる。また、2-プロパノール溶媒では、脱水酸基体であるイソプロピルシクロヘキサンの副生量が大きくなった（超臨界二酸化炭素溶媒と比較して約 9 倍）。超臨界二酸化炭素溶媒を用いることにより、4-イソプロピルシクロヘキサノールのシス体の割合を大きくできるだけでなく、水酸基の脱離を抑制できることが明らかとなった。

図3に超臨界二酸化炭素溶媒中での塩酸添加 Rh/C 触媒による 4-イソプロピルフェノールの水素化反応の経時変化を示す。触媒への塩酸添加により、シス比が向上し（表1）、さらに反応が完結するまでに要する反応時間が短縮された。

Rh/C 触媒と塩酸添加 Rh/C 触媒を用いた場合で、図2に示した反応経路の各ステップの速度定数を比較するために速度解析を行った。各ステップに式(1)の形の数式を適用することにより図1および図3に示した経時変化を再現できた。

$$r = kC/(1+aC_{ph}) \quad (1)$$

r : 反応速度
k : 速度定数
C : 反応物濃度
a : 定数

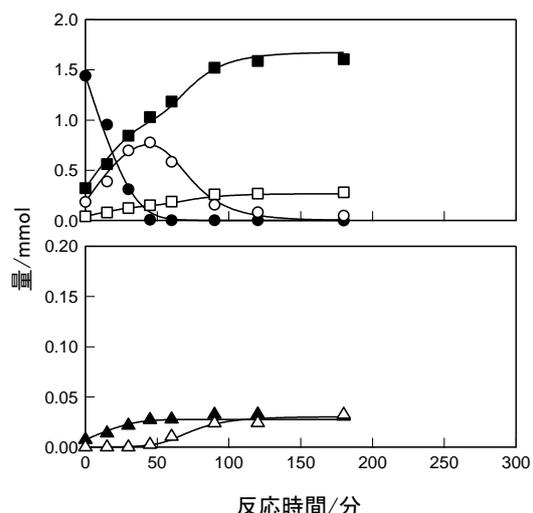


図3. 超臨界二酸化炭素溶媒と塩酸添加 Rh/C 触媒を用いる 4-イソプロピルフェノールの水素化反応。反応温度 313 K、初期水素圧 2 MPa、全圧 12 MPa、触媒量 0.02g、塩酸添加量 0.2 mmol·g-cat.⁻¹。(●) 4-イソプロピルフェノール、(○) 4-イソプロピルシクロヘキサノン、(■) cis-4-イソプロピルシクロヘキサノール、(□) trans-4-イソプロピルシクロヘキサノール、(▲) イソプロピルシクロヘキサン、(△) 鎖状アルコール。

C_{ph} : 4-イソプロピルフェノールの濃度

式(1)中の C_{ph} は原料の 4-イソプロピルフェノール濃度である。これは、4-イソプロピルフェノールの吸着が強く、中間生成物の 4-イソプロピルシクロヘキサノンが水素化されるステップでは原料による反応阻害が起こっていることを示している。表2に各ステップの反応速度定数をまとめた。塩酸添加により、4-イソプロピルフェノールから 4-イソプロピルシクロヘキサノン、cis-および trans-4-イソプロピルシクロヘキサノールの生成する速度は低下することが分かった (k_{on} , k_{cis1} および k_{tr1})。一方、塩酸添加により、中間体である 4-イソプロピルシクロヘキサノンから trans-4-イソプロピルシクロヘキサノールが生成する速度はほとんど変わらないが (k_{tr2})、cis-イソプロピルシクロヘキサノールの生成する速度は 2 倍以上大きく増大した (k_{cis2})。アルキルフェノールの水素化反応では、触媒表面上の反応中間体としてエノール体とケト体が平衡状態で存在する（図4）。塩酸添加によりケト中間体からシス体への水素化が促進されたと考えられる。

表 2. 4-イソプロピルフェノール水素化反応の各ステップ (図 2) の速度定数^a

| 速度定数 ^b [10 ⁻³ dm ³ ·min ⁻¹] | Rh/C 触媒 | 塩酸添加 Rh/C 触媒 |
|---|---------|-----------------|
| k _{on} | 5.1 | 2.8 |
| k _{cis1} | 4.5 | 2.8 |
| k _{tr1} | 1.3 | 0.44 |
| k _{de} | 0.059 | 0.085 |
| k _{cis2} | 0.85 | 1.9 |
| k _{tr2} | 0.25 | 0.32 |
| k _{ro} | 0.038 | 0.080 |

^a $r = kC/(1+aC_{ph})$ 。^b 各速度定数に対応する反応を図 2 に示す。^c $a=100$ [dm³·mol⁻¹], ^d $a=3000$ [dm³·mol⁻¹]。反応条件は図 3 および図 4 と同一。

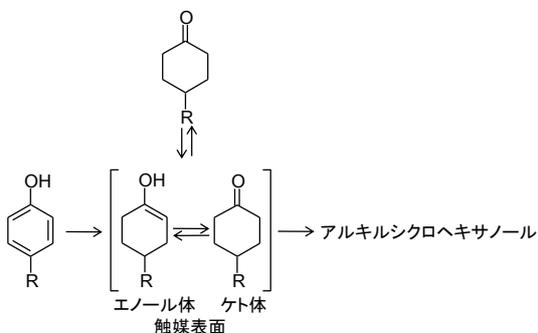


図 4. アルキルフェノール水素化の反応機構

(2) 二酸化炭素圧力の効果

超臨界二酸化炭素溶媒を用いたアルキルフェノール水素化反応に対する二酸化炭素加圧の効果を明らかにするために、4-tert-ブチルフェノール水素化反応における反応速度と相状態の関係を調べた。図 5 (a) に Rh/C 触媒を用いた 4-tert-ブチルフェノール水素化反応における転化率の二酸化炭素圧力依存性を示す。4-tert-ブチルフェノール転化率は圧力 12 MPa 付近で急激に上昇し、さらに圧力を高めることにより徐々に増加した。図 6 に反応温度と同じ 313 K での 4-tert-ブチルフェノール - 水素 - 二酸化炭素の三成分系の相状態を、ビューセルを用いて観察した結果を示す。圧力 10 MPa までは固体の 4-tert-ブチルフェノールの量に変化が見られなかった。二酸化炭素相への 4-tert-ブチルフェノールの溶解 (固体量の減少) は圧力 12 MPa 付近から認められ、圧力の増加とともに溶解量が増加した。4-tert-ブチルフェノールの溶解挙動をさらに詳しく調べるために、Peng-Robinson 状態方程式を基にした相平衡計算を行った (図 5 (b))。二酸化炭素を導入して圧力を増加させると、12 MPa 付近で 4-tert-ブチルフェノールの溶解が始まり、圧力の増加とともに

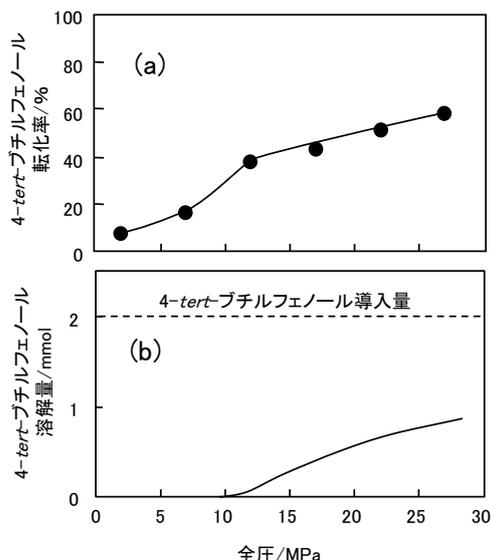


図 5. (a) Rh/C 触媒を用いた 4-tert-ブチルフェノール水素化反応における転化率の二酸化炭素圧力依存性。反応温度 313 K、反応容器体積 50 cm³、初期 4-tert-ブチルフェノール量 2.00 mmol、触媒量 0.005 g、初期水素圧力 2 MPa。 (b) 4-tert-ブチルフェノール溶解量の計算結果。温度 313 K、容器体積 50 cm³、導入 4-tert-ブチルフェノール量 2.00 mmol、水素圧力 2 MPa。

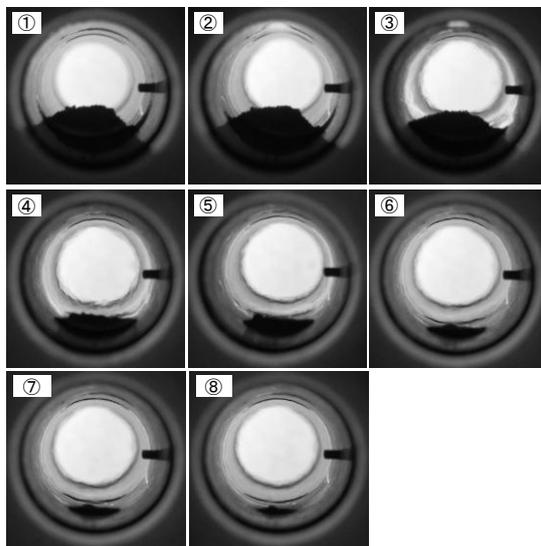


図 6. 4-tert-ブチルフェノール - 水素 - 二酸化炭素の三成分系の相状態観察。温度 313 K、容器体積 50 cm³、4-tert-ブチルフェノール量 2.00 mmol、水素圧力 2 MPa。全圧 2 (①)、10 (②)、12 (③)、15 (④)、17 (⑤)、20 (⑥)、23 (⑦)、26 MPa (⑧)。

溶解量が増加することが分かった。以上より、超臨界二酸化炭素相中のアルキルフェノール濃度の上昇によりアルキルフェノール水素化

反応速度が増大することが確認された。

(3) 触媒開発

触媒担体の種類、触媒の還元温度および触媒に添加する酸の種類を検討した。表3に、リン酸を添加した種々の触媒を用いた4-tert-ブチルフェノールの水素化反応の結果を示す。423 Kで還元したシリカ担持ロジウムをリン酸で修飾した触媒が高いcis-4-tert-ブチルシクロヘキサノール選択性(93.1%)を示すことが分かった。

表3. 種々の触媒による4-tert-ブチルフェノールの水素化反応

| 触媒 (還元温度) (酸添加量) | シス比 (%) |
|---|---------|
| 5%Rh/活性炭1 (573K) | 69.3 |
| 5%Rh/活性炭2 (573K) | 70.5 |
| 5%Rh/HSAG100 (573K) | 71.8 |
| 5%Rh/SiO ₂ (423K) | 85.5 |
| 5%Rh/SiO ₂ (423K) (H ₃ PO ₄ 9.7μmol) | 92.2 |
| 5%Rh/SiO ₂ (423K) (H ₃ PO ₄ 19.4μmol) | 93.1 |
| 5%Rh/SiO ₂ (573K) | 75.5 |
| 5%Rh/SiO ₂ (573K) (H ₃ PO ₄ 3.9μmol) | 88.4 |
| 5%Rh/SiO ₂ (573K) (H ₃ PO ₄ 6.6μmol) | 90.1 |
| 5%Rh/Al ₂ O ₃ (423K) | 82.5 |
| 5%Rh/Al ₂ O ₃ (573K) | 76.9 |
| 5%Rh/Al ₂ O ₃ (573K) (H ₃ PO ₄ 3.9μmol) | 76.6 |
| %Rh/Al ₂ O ₃ (573K) (H ₃ PO ₄ 6.6μmol) | 78.1 |
| 5%Rh/HY (573K) | 76.3 |
| 5%Rh/HY (573K) (H ₃ PO ₄ 3.9μmol) | 79.4 |
| 5%Rh/HY (573K) (H ₃ PO ₄ 6.6 μmol) | 80.1 |

触媒量 0.02 g、反応時間 60 分、4-tert-ブチルフェノール 2 mmol、二酸化炭素圧 10 MPa、水素圧 2 MPa、反応温度 313 K。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① 目吉範人、佐藤修、山口有朋、Chandrashekhhar V. Rode、白井誠之、Effect of Carbon Dioxide Pressure on 4-t-Butylphenol Hydrogenation Activity of Supported Rhodium Catalyst、Journal of the Japan Petroleum Institute、査読有、56 巻、2013、165-170

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jpi/-char/ja/>

② 目吉範人、佐藤修、山口有朋、Chandrashekhhar V. Rode、白井誠之、Kinetic analysis of 4-isopropylphenol hydrogenation over activated carbon-supported rhodium catalysts in

supercritical carbon dioxide solvent、Green Chemistry、査読有、14 巻、2012、633-638
DOI:10.1039/c1gc16038a

③ 目吉範人、佐藤修、山口有朋、白井誠之、Acetophenone hydrogenation over a Pd catalyst in the presence of H₂O and CO₂、Chemical Communications、査読有、47 巻、2011、11546-11548

DOI:10.1039/c1cc13130c

[学会発表] (計3件)

① 目吉範人、Hydrogenation process of 2-tert-butylphenol using supported metal catalysts and supercritical carbon dioxide solvent、International Workshop on Process Intensification 2010、2010 年 12 月 3 日、九州大学 (福岡)

② 目吉範人、超臨界二酸化炭素溶媒を利用した tert-ブチルフェノールの立体選択的水素化反応、第 104 回触媒討論会、2009 年 9 月 29 日、宮崎大学 (宮崎)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

目吉 範人 (HIYOSHI NORIHITO)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・

主任研究員

研究者番号：50415733