HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体酸鹽基觸媒
Author(s)	田部, 浩三
Citation	觸媒, 13, 57-71
Issue Date	1956-06
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22508
Type	bulletin (article)
Note	綜報; Reviews
File Information	13_P57-71.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

綜　報

固体酸鹽基觸媒

田部浩三
(北大触媒研究所)
(昭和30年10月受理)

§1. はしがき …… 57
§2. 固体酸塩基 …… 58
a) 定　義 …… 58
b) 表面酸性度の定性的測定 …… 58
c) 表面酸性度の定量的測定 …… 60
§3. 触媒活性と酸性度との関係 …… 62
§4. 触媒面に於ける酸中心 …… 63
§5. 固体の塩基触媒作用 …… 66
§6. イオン交換樹脂と酸塩基触媒 …… 67
§7. 結　び …… 69

§1. はしがき

最近，酸塩基触媒反応が金属酸化物或はイオン交換樹脂等の固体によつて触媒されることが見出された。例えば苛性ソーダにより触媒されるヂエチルカーボネイトの分解が，酸化ニッケルや酸化亜鉛によつても触媒され，エステルの加水分解が陽イオン交換樹脂により触媒されるが如きである。又或る種の固体の触媒作用がその固体表面の酸塩基的性質に帰因するとする多くの研究が報告されている。戦後アメリカに於ける触媒工業の最大生産量を占める石油の接触分解の触媒であるシリカ・アルミナ系触媒についても，酸塩基的観点からの研究が，その触媒作用の解明に大なる役割を演じている。そして現在，触媒活性と固体表面の酸中心 (Acid Center) の関係は議論の的となつて居る。かくして固体表面の酸性度を通常溶液で使われている指示薬で測定する試みが為され，シリカ・アルミナをはじめ無水硫酸銅，硫酸鉄等の多くの固体が酸性を示すことが見出され，固体酸 (Solid Acid) なる言葉が出るに到つた。

従来，酸塩基触媒反応は主として均一液相で起るプロトン移動の反応であり，その反応機作の解析は不均一触媒反応のそれに較べて容易であり多くの反応機作が確立せられている。従つて固体によつて触媒される不均一酸塩基触媒反応の出現は，均一液相で確立せられた反応機作を手掛りとして，その固体触媒面の物理化学的性質を探ぐる一つの緒を与えるものであり，今後益々この分野の研究の発展が期待される。更に固体酸塩基触媒が硫酸や苛性ソーダ等に代つて，多くの酸塩基触媒反応に適用されるとき，反応生成物中からの触媒の分離が容易である

こと，触媒が反応容器を腐蝕しないこと及び屢々副生物が少なく収量を向上すること等の利点があり，工業上に於いても少なからぬ利益をもたらすことが期待される。

ここに固体酸の酸性度の測定法，触媒活性と酸性度との関係及び触媒表面における酸中心の問題を述べ，最近報告された多くの固体酸塩基触媒反応に関連する研究を紹介する。又酵素触媒反応と酸塩基触媒反応との関係について極く最近2, 3の興味ある研究が報告され，固体酸塩基触媒の問題に多少関連すると思われるので，その問題についても言及する。

§2. 固体酸鹽基

a) 定 義

固体酸塩基の定義は，通常の酸塩基の定義と同じである。即ち Brönsted の定義でも，Lewis の定義でも，固体，液体及び気体のいづれかでなければならないという制限は無いからである。従つて単に固体であつて酸塩基の定義を満足するものを固体酸塩基と呼ぶことにする。然し酸塩基の定義については，「20世紀の真中にあつて，酸と塩基の厳密な定義を与えることはほとんど不可能である」と昨年来日したフランスの Gautier[1] がいつているように甚だ複雑なものであり，我国の槌田[2]，デンマークの Bjerrum[3] は夫々従来の酸塩基の定義を批判し，槌田は Lewis の定義又は German の定義を最も妥当とし，Bjerrum は酸塩基の他に反塩基 (Antibase) なる言葉を提案し，これにより Brönsted と Lewis の定義を高次に統一したといつている。筆者はここに酸塩基の定義として Brönsted と Lewis のを採る。両者の定義を併用することにより，この固体酸塩基の問題を述べるに何らの支障も来さないし，且つ問題点を議論するに便利と考えるからである。従つて固体酸の定義は，「プロトンを提供する又は電子対を受ける固体」となり，固体塩基の定義は，「プロトンを受ける又は電子対を提供する固体」となる。

b) 表面酸性度の定性的測定

溶媒に無関係に，酸性度を比較する最も有力な方法は，中性塩基にプロトンを与える能力，即ち Hammett と Deyrup[4] の H_0 函数の大いさを比較するにある。

$$H_0 \equiv -\log a_{H^+} f_B / f_{BH^+}$$

ここに a_{H^+} は H^+ の活量，f_B, f_{BH^+} は夫々中性塩基及びその共軛酸の活量係数である。即ち固体表面の酸性度は中性塩基をその共軛酸に変える表面の能力である。他方表面が Lewis 酸の性質をもつているなら，H_0 函数は次の意味を持つ。

$$H_0 \equiv -\log a_A f_B / f_{BH^+}$$

ここに a_A は Lewis 酸或は電子対アクセプターの活量である。

上記酸性度の定義を表面に適用すれば，どんな表面の酸性度も，その上に吸着した適当な指示薬の色を観察することにより容易に測定することが出来る。即ち指示薬の色が変れば，その指示薬の pK_a より低い H_0 函数の値を告げていることになる。

Walling[5] はこの理に基き，指示薬を用いて種々の固体表面の酸性度を測定した。実験技術は一般に 0.2 cc の試料を粉の形で 1×7.5 cm の試験管に入れ，2 cc のイソオクタン（約 0.2 mg の指示薬を含む）を加え，試験管を振り，固体表面に吸着した指示薬の色の変化を観察するのである。色の変化は瞬間的に起きる；例えばヂメチルエローで以つて，TiO_2 の固体表面は黄色，$CuSO_4$ のは真赤になる。実験結果は定性的であるが，第1表に示すように興味ある事実を含んでいる。

第1表 通常のケミカルに吸着した指示薬の色

ケミカル	指示薬			
	パラ・ヂメチルアミノアゾベンゼン $pK_a=3.29$ Yellow→Red	1, 4 ヂ（イソプロピルアミノ）アンスラキノン $pK_a=1.69$ Blue→Red	ベンゼンアゾヂフェニルアミン $pK_a=1.52$ Yellow→Violet	パラニトロベンゼンアゾ（p′ニトロ）ヂフェニルアミン $pK_a=0.43$ Orange→Violet
CaF	Y	B	..	..
TiO_2	Y	B	..	..
$CaSO_4$	R	..	X	..
$CaCl_2$	R	X	Y-V	..
CuCl	R	..	Y-V	..
AgCl	R	..	Y-V	..
Sb_2O_5	R	R	V	O
H_2WO_4	R	R	V	O
$Mg_2(ClO_4)_2$	R	..	V	O-V
$AgClO_4$	R	..	V	O-V
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	R	R	V	X
$CuSO_4$	R	R	V	V

X：吸着せず，Y-V 等：中間色

この表を見ると，第1に多くのケミカルが表面酸性を示しているが，指示薬は中性塩基或はそれらの共軛酸の何れかとして吸着している。従つて共軛酸えの転化と吸着即ち酸性度と吸着力の性質は明かに独立である。第2に吸着した指示薬の色はすべての場合に於いて，均一溶液で観察されているように塩基或はその共軛酸或はそれらの二つの間の中間色である。この観察は我々がここに実際に“塩基—共軛酸転化”を観察していることの証拠である。第3に色は指示薬恒数にパラレルに変化する。即ちどんな場合に於いても，ある指示薬が与えられた表面にその共軛酸として吸着するとき，それより弱い指示薬が free base として吸着されることはない。これはこの表面酸性度の定義が有用性をもつかどうかの臨界条件である。無水硫酸銅は第1表のすべての指示薬をそれらの共軛酸の形で吸着しているのは興味あることである。化学構造と表面酸性度の関係については，ある程度電子対を受入れる金属イオンの能力によるとも考えられるが，第1表のケミカルは試薬瓶からのをそのまま使つているから，試薬の調製中に残つた鉱酸が問題になるかもしれない。この点更に精密な実験が必要であると考え，筆者等は

注意深く精製したケミカルについて調べたが，明かに酸性を示すことを認めた[6]。

かくの如く Walling の極めて簡単迅速な方法で固体の酸性度が半定量的に測定されうるのであるが，この測定法には次の諸制限が課せられている。

(1) 指示薬の酸型は塩基型より色が濃くなければ観察できない。

(2) 固体表面は白或は明るい色のものでなければならない。

(3) 指示薬の溶媒は，無極性溶媒であることが望しいので，溶媒の種類が限定され，従つて適用指示薬も制限される。

一般に有用な触媒の中には黒褐色のものも少なくないから，それらの表面酸性度の測定には，(2) は致命的な欠点となるが，螢光指示薬を巧みに使うことによりその欠点を克服することができよう。(3) についてはイソオクタンに限らずデカリンやベンゼン等を使用することにより適用指示薬を拡大することができる。例えば B.T.B. はイソオクタンに溶けないがデカリンには溶ける。筆者等は，デカリンを溶媒とし B.T.B. で以て CaO 及び K_2CO_3 等が緑色を，又 MgO や TiO_2 が黄色を示すことを見出した[6]。

Walling は，第1表に示したケミカルの他，種々のシリカ・アルミナ系触媒の酸性度を測定している。又 Weil-Malherbe 等[7] は，ビタミン A，アゾ色素及び Dicinamylideneacetone を指示薬として，ベンゼン溶媒中で，クラリツト，ベントナイト，モントモリロナイト及び Fuller's earth の酸性度を測定している。更に又池辺等[8] は Walling 及び Weil-Malherbe 等と独立に，指示薬として T.B., D.N.P., D.Y., M.R., P.N.P. 及び B.T.B. を用い，ベンゼン或はベンゼン・アルコール等量溶液で以て，シリカ，アルミナ，マグネシヤ，シリカ・マグネシヤ混合ゲル触媒及びシリカ・アルミナ混合ゲル触媒の酸性度を測定し興味ある結果を得ているが，就中シリカ・アルミナ混合ゲル触媒につき SiO/Al_2O_3 のモル比を色々変えて酸性度を測定し，モル比が 1.28 から 12.0 に増加するに従い酸性度が増加し，12.0 で最大の酸性度を示し，16.5 にすると又減少し始めること，更にその酸性度が灯油の接触分解活性（分解率 %）とほぼ平行関係にあることを見出した。

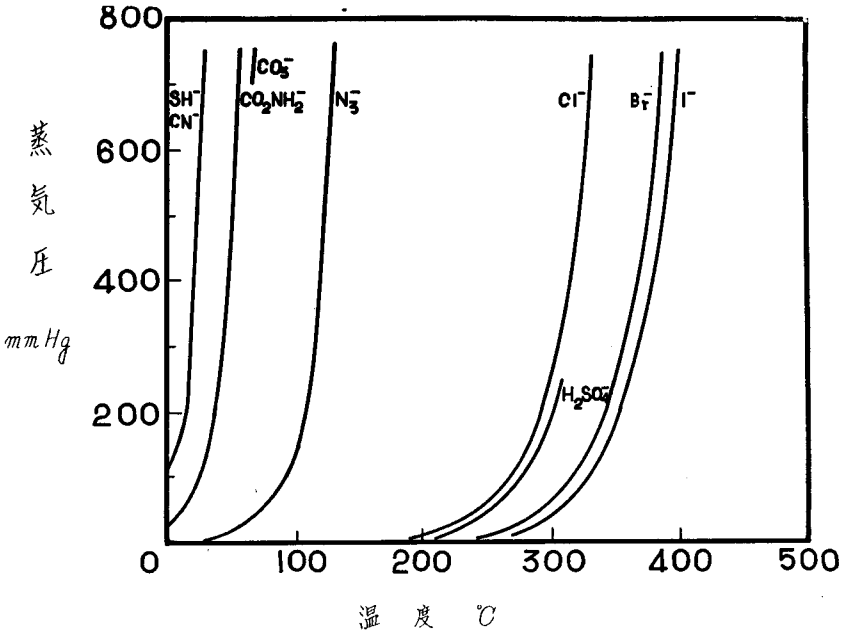
c) 表面酸性度の定量的測定

溶液に於ける酸性度を滴定で定量するように，固体表面の酸性度を滴定によつて定量する方法が Thomas[9], Grenhall[10] 及び Tamele[11] によつて提案されている。Thomas 法は固体を一定濃度の KOH 溶液中に浸漬し，一定時間後の溶液の濃度を測定して中和された KOH の量より固体表面の酸性度を定めるものである。Grenhall 法も，これとほとんど同じであるが，5% の NaCl を溶液に加えておくことにより固体の H^+ に対する Na^+ の交換を容易にしている。これらの方法により Thomas は特に鉱酸を除くことに注意して精製したシリカ・アルミナについて，その混合比と酸性度との関係及び酸性度と触媒活性との関係を報告している。又 Grenhall は clay 触媒について H^+ 存在量と触媒加熱温度との関係を測定し，その関係が X 線廻折の間接的結果と略一致していることを報告している。然しながらこれらの方法はいずれも

溶媒が水なので水和によつて固体表面に酸が生成する可能性がある点に於いて批判の余地がある。 原等[12]は Thomas 法が，単独のアルミナ及びシリカでも大なる酸性度を示し，且つ浸漬時間を大にすればその酸性度も大きくなることについて，その原因が触媒成分たるシリカ及びアルミナが KOH 溶液に溶解するためであるばかりでなく， K^+ イオンが触媒に選択的に吸着されるためであり，Thomas 法が正確な酸性度を示し得ないことを指摘している。

Tamele 法は指示薬としてパラヂメチルアミノアゾベンゼンを用いて， ベンゼン中の固体表面を正ブチルアミンで滴定するのである。この指示薬は固体酸に吸着して赤色を与えるから，固体表面の赤色が黄変する点を終点として，触媒を中和するに要した正ブチルアミンの量よりその酸性度を決定する方法である。正ブチルアミンは余り揮発性でないこと及び触媒の穴に入るに余り大きな分子でないことの理由で選ばれた。かくして定量される酸性度は固体 1 g につき滴定される正ブチルアミンの瓩当量によつて与えられる。次節に述べる接触クラツキングの触媒活性と酸性度との関係を調べた Tamele の実験に於ける酸性度の測定はこの方法によつたものである。Tamele 法についても原等の批判があるが[12]，前二者の方法に較べて優つている。Tamele 法も，Thomas, Grenhall 法と同じく， 高温に於ける固体の酸性度の測定が不可能であるが，溶液に於ける固体酸触媒反応の解明には有用な方法でろう。高温反応の触媒の酸性度を直接測定するには次に述べる Mills[13] 等の法が最も良い。

Mills の方法は，300°C 附近に於いて有機塩基であるキノリン等を触媒に化学吸着させ，その吸着量（触媒 1 g についてのキノリンの mg 当量）より触媒の酸性度を決定する方法である。



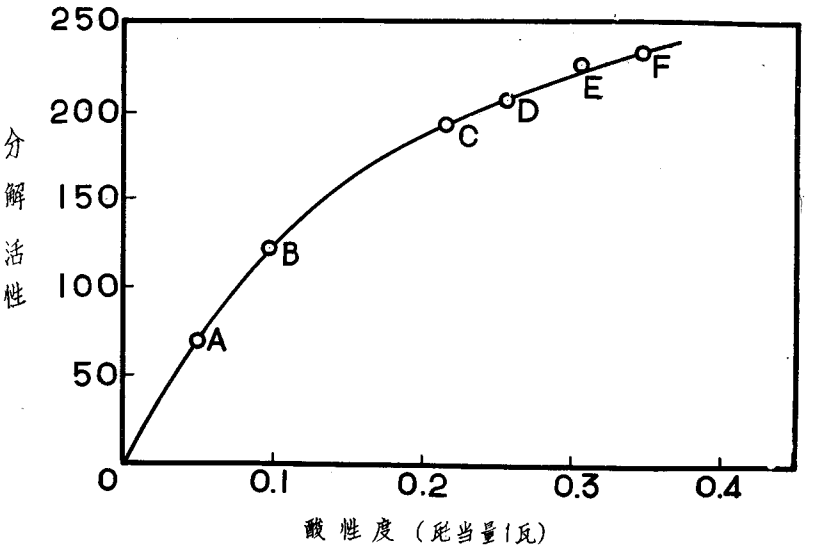
第1圖 アンモニウム塩の蒸気圧

Mills の法は，原理的には吸着したキノリンによる触媒の重量増加を化学天秤で測るものであるが，実際はやや操作が複雑である。しかし溶媒の影響もなく，又キノリンは高温且つシリカ・アルミナ触媒存在下で全く安定であるから，同触媒の酸性度の測定には特に信頼できるものである。キノリンの高温化学吸着量の測定法については，Mills 等の方法を簡易化した原等の方法もある[14]。

これらの酸性度測定法の他に，気態塩基のアンモニアの吸着を利用する方法もある[11]。即ち酸がアンモニウム塩に変えられるならば，アンモニウム塩からのアンモニアの蒸気圧を測定することにより酸性度を知ることができる。アンモニウム塩の分解はアンモニアを放出しプロトンを酸のアニオンに返還するからである。従つて強い酸程そのアンモニウム塩を分解するためにより多くエネルギーを要求する。第1図は多くの酸のアンモニウム塩のアンモニアの蒸気圧を示す。温度の軸に関して曲線の相対位置は既知の酸性度と定性的に一致している。プロトンのない酸或は Lewis 酸に対しては，アンモニアの吸着エネルギーを測定すれば酸性度を知ることができる。従つて固体酸の酸性度は，そのアンモニウム塩の分解圧を測定し，第1図の既知の酸性度と比較して知れる。しかしながら固体表面えのアンモニアの吸着は，化学吸着の他に物理吸着及び毛管凝縮が同時に起るので複雑な現象のように思われる。

§3. 觸媒活性と酸性度との關係

前節に述べた酸性度の測定法により，触媒活性と触媒表面の酸性度との関係が明かにせられるに到つた。その定性的関係は既に前節 b) 項に述べたが，ここには定量的関係について，先づイソプロピルベンゼンのシリカ・アルミナ触媒による接触クラツキング及びプロピレンの



触 媒	A	B	C	D	E	F
Al_2O_3, %	0.12	0.32	1.04	2.05	3.56	10.3

第2圖 イソプロピルベンゼンの分解活性との酸性度との関係

重合反応をとりあげて説明する[11]。第2図は500°Cに於けるイソプロピルベンゼンの接触クラツキングの活性と一連のシリカ・アルミナ触媒の酸性度との関係を示す。横軸は前節 c) 項の Tamele 法により測定せられた酸性度であり，シリカ・アルミナ中のアルミナの含量を A, B, C, D, E, F と増加するに従い酸性度が大となり，酸性度が増加するに従いクラツキングの活性が増加している。プロピレンの重合反応については，その活性と酸性度との間に直線関係が得られている。これらの結果は，疑いなく固体表面の酸点 (Acid site) が，シリカ・アルミナ触媒の活性を決定する重要な因子であることを告げている。

接触クラツキングに対し，シリカだけでは触媒能がなく，又純粋のアルミナも低い活性を示すにすぎないのに，両者の混合物であるシリカ・アルミナが著しい活性を示す原因が物理的性質 (表面積，穴の直径等) に依るものでないことは Tamele 等の実験により確かめられ，この原因がシリカ・アルミナ表面の酸点の出現によることは，シリカとアルミナ単独では酸性を示さずそれらを混合すると強い酸性を示すことでわかる。

又前節 c) 項に述べたキノリンの吸着量を尺度とする酸性度と，種々クラツキング触媒の分解活性との関係は Mills[13], Milliken[15] 及び池辺等[8] によつて研究されキノリンの化学吸着量 (meq/g) の対数が分解活性と直線関係にあることが見出された。

斯波及び越後谷は[16]，炭化水素の接触クラツキングに対し，活性の非常に小さいアルミナでも，真空加熱することにより，相当の重合活性が現れることを見出した。即ちアルミナ触媒の真空加熱処理温度を370°Cから550°Cまで変化させて，200°Cでエチレンの重合反応を行つたところ，真空処理温度370°Cでは活性を示さず，470°C附近より急激に活性が現われ550°Cになると，シリカ・アルミナ混合触媒に匹敵する位の重合活性を示す。そしてアンモニア及びピリヂンのような塩基性物質の吸着能が真空処理温度とともに増大し，従つて重合活性と平行的に増大することを認めた。この事実は従来中性或は弱い酸性とされているアルミナ触媒が真空加熱により，表面に強い酸的性質をつくり出したものと考えられる。彼等は前節に述べた Walling の方法により，470°C以上にて真空加熱したアルミナの表面酸性度を調べた結果，明らかに強い酸性を示すことを見出した[17]。

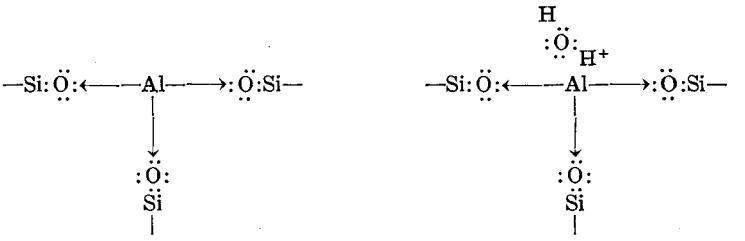
§4. 觸媒面に於ける酸中心

既に述べた様に，多くの固体が液体の酸と同様指示薬を変色することから，酸性質を持つことがわかつたのであるが，この酸性質が固体表面のいかなる構造によつて生成されるかを考えてみよう。

A) 先づ無水硫酸銅，硫酸鉄，塩化鉄，無水硫酸カドミウム等の Walling によつて見出された固体酸については，既に述べた如く，金属イオン (Cu, Fe, Ag, Cd イオン等) の電子対を受入れる能力によると考えられる。その理由は (1) 完全に無極性の溶媒イソオクタンが固体表面と働いて酸性質を生成するとは考えられない，(2) 無水硫酸銅，無水硫酸カドミウムが酸性

を示すから，結晶水に因るものではない。(3) 特に注意深く精製した硫酸カドミウムが酸性を示すから，不純物(鉱酸等)によるものでない[6]。

B) 次に石油のクラツキング触媒であるシリカ・アルミナの酸性質については，Thomas, Tamele, Hansford[18], Milliken, Greensfelder[19], 及び Plank[20] 等により詳細に議論されている。それらの意見はいずれもシリカ・アルミナの表面構造の電子不足点が酸中心であるという点について一致しているのであるが，シリカ・アルミナの構造については意見がまちまちである。Tamele に依れば，シリカ・アルミナの表面構造は第3図の如きであり，酸中心は Al 原子がその p-軌道を満すべく電子対を受取る能力と，3つの陽電荷を担うことに因るものとしている。そして乾燥したシリカ・アルミナの表面は第3図の Lewis 型となり，水分子があるときは，電子対が水により与えられ，ヒドロオキシルグループが固体構造の一部分となり，静電気的引力によりプロトンが表面に現れる Brönsted 型となる。

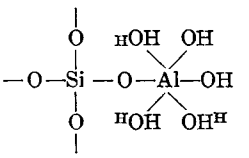


Lewis 型　　Brönsted 型

⟶ は電子の偏りを示す。

第 3 圖

Brönsted 或は Lewis 型のいずれにせよ，酸中心がシリカ格子中の4価のシリコンに対する3価のアルミニウムの同型置換によるということは一般に信ぜられているようである。又 Plank によれば，第4図に示す如く，6つの Al–O 結合の間に分配している Al の3つの陽原子価が，配位水分子の水素を変化せしめ，Brönsted の酸をつくるとしている。



第 4 圖

一方 Milliken 等はシリカ・アルミナの乾燥しないものについては Tamele, Plank と同じくヒドロゲルの Al 原子が Brönsted 酸の構造をもつことに同意しているが，焼焼したものについては，次のような見解をもつている。即ち γ-アルミナ及びシリカミセルの表面に於けるアルミニウムイオンは酸の無水物 $HAlO_2$ に相当する 3-配位構造であり，これが Lewis 型のポテンシヤル・アシツドである。そしてこれがクラツキングの温度 (500°C) に於けるシリカ・アルミ

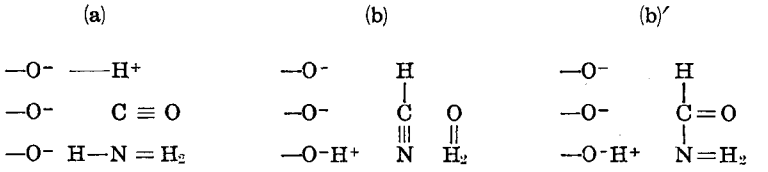
ナ触媒に存在する酸型の唯一のものであるというのである。他方 Grenhall は clay 触媒について焼成した後でも H^+ が存在することを酸性度の測定及び X 線廻折の結果から推定して居り，Greensfelder 等はフリーラヂカル型反応を促進するクラツキング触媒（活性化炭素）は酸性ではないが，カルボニウムイオン型反応を促進するクラツキング触媒（酸で処理した clay 及び合成シリカ・アルミナ）は酸性であると報じている。

酸中心について，以上の如く色々の説があるが，その根源はシリカ・アルミナの固体表面の電子不足点に帰因することは疑いないようである。クラツキング触媒反応に於けるシリカ・アルミナの酸中心が Brönsted 型か或は Lewis 型かの問題は未だはつきりしていない。唯興味あることは，完全に脱水すると活性が減少し，又水分の量が多くても同じく活性が落ちる。即ち適量の水が活性化に必要であるということである。換言すれば，水はシリカ・アルミナ触媒のプロモーターであり Lewis の酸中心は水による活性化を必要とすることである。このことは恰も BF_3, $AlCl_3$ 及び $TiCl_4$ のような Lewis 酸が水によつて活性化される場合とよく似ている[21]。最近 Mapes 及び Eischens[22] は Brönsted か Lewis 型かを決定するため，シリカ・アルミナに塩基（アンモニア）を吸着させ，その吸着状態のアンモニアをインフラレツドで観測した。Lewis 型なら NH_3, Brönsted 型なら NH_4^+ の吸収が見られる訳であるが，結果は両者混合であつた。

Hansford は，シリカ・アルミナ触媒に関する多くの研究を要約し「酸中心は，表面の電子不足点と水分子の配位によつてくられたプロトンである」といつている[23]。

C) 次に通常の酸を固型化した触媒の酸中心について述べる。この種の固体酸触媒は，酸型イオン交換樹脂の場合と同様，酸であることは明らかであるが，固体であるという点に於いて液体の酸に較べて緒論に述べた特長を有するので，大きな意味があると思う。

この種の固体酸としては，堀内等によつて長年手掛けられてきた青酸合成反応のトリヤ添加硫酸触媒がある。トリヤを担体とする硫酸触媒の硫酸分子の4つの酸素原子は，堀内[24] の計算結果によれば1価の負イオン O^- の状態にあつて2価の硫黄イオン S^{+2} を中心とする正四面体の各項点にあり，そのうち2つは正四面体の外側に陽子 H^+ を夫々1つ宛吸付けている：そのうち1つは担体の多価金属酸化物の酸素原子と水素結合を作つて硫酸分子を担体に結び付ける役をし，他の1つは H^+ を持たぬ残りの2つの酸素イオンと共に正三角形の各頂点にある。従つてこの触媒表面は第5図に示す様に，H^+ を吸付けている酸素イオン —O—H^+ 1つと，H^+ を吸付けていない酸素イオン —O^- 2つがあると考えられる。而してこれを触媒として CO と NH_3 から HCN を合成する反応機作を堀内等は次のようにいい表わすことも出来るとしている[25]。即ち1つの —O^- に CO が1つ，もう1つの —O^- に NH_3 が1つ水素結合によつて夫々変化して出来る (a) の原子団がその結合状態から (b) 或は (b)′ のえ量子共鳴によつて移る。この吸着は，硫酸分子の陽子が CO と NH_3 とから成る原子団に飛び付くと共に，アンモニアの水素原子の1つが陽子となつてこの原子団から飛び出してゆく所謂プロトン移動の反応（プロト



第 5 圖

トロピイ)である。

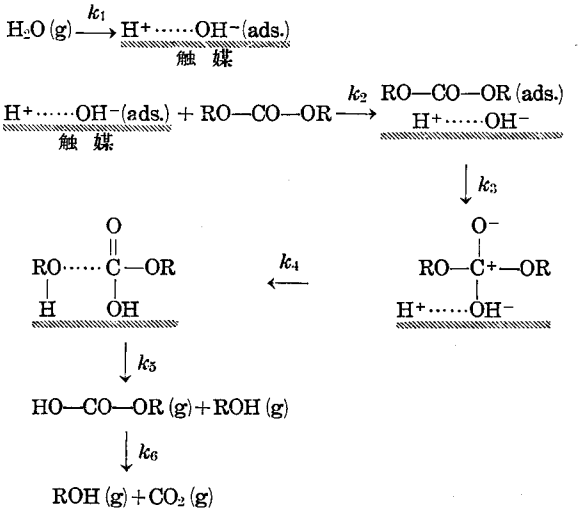
このトリヤ添加硫酸触媒面上で起るプロトトロピイ即ち酸塩基触媒反応の触媒は，第5図の機作を認める限り，硫酸を固型化したところに特徴があるのであつて，塩酸を固型化したものでは触媒作用を持ち難いとし得る。後者ではプロトンを受取る役をするもの例えば Cl^- が硫酸の場合の O^- のように近所にあるとは限らないからである。この点均一液相で起る酸塩基触媒反応のように硫酸，塩酸等の触媒活性の差異がプロトンの活量の差異のみに基くのと著しく趣きを異にする。固型化硫酸の活性中心は $—O^-—H^+$ 1つと $—O^-$ 2つとより形成されるものであるからである。

かくの如く，通常の酸も固型化することにより，酸アニオンの構造が触媒活性に重要な役割を演ずると考えられるのであるが，将来この方面の研究の発展も大いに期待される。固型化酸触媒としては，この他シリカゲルに硫酸，燐酸，マロン酸等を coat したもの[11]，細い石英砂を担体とした燐酸，及び燐酸と珪藻土の焼成合成物等[26]があるが，これらの酸中心はプロトンであり，接触クラツキングに対し可成りの触媒活性を有することが知られている。

§5. 固体の鹽基觸媒作用

固体が酸触媒作用を演ずる例は，§3，4に紹介したように，最近続々と見出されているのであるが，固体が塩基触媒作用を演ずる例は極めて少ない。又多くの固体酸が知られているのに，固体塩基は殆んど見出されていない。いわんや固体塩基度の測定は現在のところなされていない。唯アルカリで触媒されるヂエチルカーボネイトの加水分解に於いて，金属酸化物等がアルカリに取つて代つて触媒作用を演ずるという研究があるのみであろう。ヂエチルカーボネイトの加水分解は，水溶液に於いて研究され，塩基の存在で速く，酸では極めて遅いことが知られているが[27]，最近 Sauer 及び Krieger[28] はこの反応を固体触媒存在の下におこない，不均一系でも均一液相の場合と同じく加水分解が起ることを見出した。BeO, ZnO, PbO, NiO, NaCl–C (炭素担体), KCl–C, $CdSO_4$–C, CdO–C 等の固体触媒では，活性化熱及び頻度因子が触媒の種類に関せず略恒定値をとつているが，このことは加水分解が同一機構で進行していることを示すものと考えられる。これらの触媒は結晶形とか，イオン半径等の物理化学的性質が大幅に変動しているに拘らず，かかる結果を示すことは注目すべきことである。Krieger 等はこの反応が水に関し零次で，ヂエチルカーボネイトの吸着量に比例すること，Be, Zn, Cd,

Pbの各酸化物の陽イオン半径が相当異るにも拘らず活性化熱，頻度因子が恒定値を示すこと等の実験事実を基礎とし，均一液相で得られた結果を手掛りとして，これら固体触媒による加水分解の機作を第6図の如く示した。この図でわかるように，固体触媒活性の原因は吸着水分



第 6 図

子を解離する能力に依るものである。最初 Krieger 等は，加水分解の活性と固体表面の塩基度との間に何らかの関係が得られるだらうと希望して実験に着手したのであるが，結果は所期に反し，上述の如く，この反応を触媒する固体の能力は，固体の吸着水分子を解離する傾向によることを知つた。しかしこれら固体が間接的ではあるが，塩基触媒加水分解の触媒なることを見出したことは大なる意味があると思う。均一水溶液に於ける塩基触媒のクロロホルム分解反応の如く[29]，一つ一つの素反応が動力学的に明かにせられている反応に固体を触媒として試みることは興味がある。水溶液に於ける反応は，被解質に酸と塩基が同時に作用する三分子素反応を含む場合があるが，この反応に対しては固体酸或いは固体塩基のいずれも触媒作用はないと考えられるが，Krieger 等の使用した固体はこの種の反応も触媒する可能性がある。

§6. イオン交換樹脂と酸鹽基觸媒

イオン交換樹脂が，酸塩基触媒反応の触媒として最近盛んに利用されるようになつた。1946年に G. G. Thomas[30] が陽イオン交換樹脂を用いてエステルの加水分解を，同年 S. Sussman[31] がエステル化，アセタール化，アルコーリシス等を報告して以来，澱粉，糖類，蛋白質，ラクタム等の加水分解及び多くの転位反応，重合反応の触媒として用いられ，固体酸としての特徴を発揮している。陽イオン交換樹脂の場合，固体酸なることは明白であるから，通常の酸塩基による触媒反応の動力学と比較対照して樹脂表面の物理化学的性質を探ぐることは，シリカ・アルミナ等の固体酸の場合ほど興味があるとは思えないが，固体であるという点に於

て緒論に述べた(1)反応生成物からの触媒の分離が容易なること(2)装置を腐蝕しないこと(3)副生物が少く収量を向上することの他に更にイオン交換樹脂であるという点に於いて(4)触媒が繰返し使用できること：即ち反応後樹脂を濾別しこれを直ちに次回の反応に使用でき，又数回内至数十回使用後触媒が弱まつてきた時始めて酸又はアルカリで賦活すればさらに繰返し使用できる等の長所がある。(1)(2)(4)の長所は樹脂を使用する大低の場合に見られるが，(3)の長所が見られる例としては，カゼイン・コーヒー蛋白質の加水分解の触媒として Dowex 50 を用いると，塩酸触媒の場合よりフミン質の生成が少なく[32]，又 ε-カプロラクタムの加水分解に於ては，塩酸の代りに Amberlite IR-120 を用いることにより，後処理が簡単になるのみならず，極めて純度の高い生産物を収量良く得たという山田等[33]の研究がある。その他広くイオン交換樹脂を触媒とする有機化学反応についての多くの反応例及び樹脂触媒の酸塩基触媒に対する特徴については，山田俊一氏が総説として書かれている[34]。ここでは樹脂触媒と酸塩基触媒の作用について，動力学的に比較研究した Hammett 等の仕事をとり上げ少しく詳細に述べる。Hammett 等[35]は，陽イオン交換樹脂と塩酸の触媒作用の比較を 70% アセトン中に於ける脂肪族エステルの加水分解について行つた。樹脂は，その酸性度をフエノールフタレインを指示薬として標準苛性ソーダで滴定する簡単な方法で精度良く測定し得るものとして Amberlite IR-120 を選んだ。かくして求めた酸性度は，樹脂 1 g 当りに滴定されるアルカリの mg 当量であらわされ，通常“交換容量”といわれ meq·H_3O^+/g の単位で書かれる。これは丁度シリカ・アルミナの固体酸の酸性度が，固体 1 g につき滴定される正ブチルアミンの mg 当量によつて与えられるのと同じである。従つて例えば溶液 10 cc 中の 4.30 meq·H_3O^+/g の樹脂 1 g の酸性度は，0.43 N の塩酸の酸性度に相応することになる。されば拡散が律速的でなく化学反応が律速的となるような実験条件で，同じ酸性度の樹脂と塩酸を夫々触媒とする反応の動力学〔速度，活性化エネルギー及び活性化エントロピー等〕の比較は，樹脂表面の活性点，或は樹脂の立体障害の影響或は又不均一反応の機構について有用な示唆を提供すると考えられる。動力学的結果は，樹脂触媒反応の比速度が樹脂の“濃度”——上記の酸性度或は交換容量——に比例し，樹脂の効率〔樹脂によつて触媒される加水分解の比速度と均一強酸によつて触媒される加水分解の比速度との比〕が 1 より小さく且つエステルの種類をメチルアセテイト，エチルアセテイト，エチル・*n*-ブチレイト及びエチル *n*-キヤプロエイトと炭素原子の数を増すように変化させると効率が減少することが見出された。更にメチルアセテイトとエチルアセテイトとの夫々の場合に於いて，樹脂と塩酸による加水分解の活性化エネルギーは殆んど差異がないが，相対的活性化エントロピー〔$\Delta\Delta S^{\ddagger} = \Delta S^{\ddagger}_{resin} - \Delta S^{\ddagger}_{HCl}$〕は，−5.5 cal/deg (メチルアセテイト) から −9.0 cal/deg (エチル *n*-ブチレイト) に変化することが見出された。それ故に樹脂と塩酸の触媒作用の差異の原因は，遷移状態の生成に於て，樹脂の skeleton の上に固着することに伴うエステル分子の内部エントロピーの損失によるものと思われる。この結論は鎖の長いエステル程遷移状態生成に内部エントロピーの多くを失うという事実に一致するものである。

以上の結果は，70% アセトン溶液中の加水分解について得られたものであり，溶媒或は樹脂の種類を変えることにより，結果は色々と変つてくる。例えば Thomas 等によれば，水溶液に於けるエステルの加水分解は，効率が1より大きく且つエステルの鎖長の増加に伴い増加する。又 Hammett 等[36),37)]は，水溶液に於けるエステルの加水分解に於いて，DVB-4 を用いると，Thomas 等の結果と似ていること，IR-120 のときは，効率が殆んど1で，エステルの鎖長に殆んど無関係なること，及び DVB-20 の場合，効率が1より少さく鎖長の増加に従い減少することを見出している。更に DVB-4 及び Dowex-50 の夫々の場合につき，活性化エネルギー及び $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ を求め，それらが塩酸に対するのと同じであり，且つメチルアセテイトの場合もエチルアセテイトの場合も同一であることを報告している。

イオン交換樹脂と酸塩基触媒との関係に関連して，酵素触媒と酸塩基触媒の関係を述べることは興味がある。サツカローズの転化のイーストサツカラーゼの触媒作用に対する活性化エネルギーは塩酸触媒反応に対してより小さく[38)]，又筋肉活動の化学の最近の理論に重要な役割を演ずるアデノシントリフオスフエイトの加水分解に於いては，ミオシン触媒の場合，塩酸触媒の場合に較べて，活性化エネルギーもエンロトピーも共に小さい[39)]。通常の酸にくらべて分子量の著しく大きい酵素による触媒反応と酸触媒反応との動力学的結果の比較も亦酵素触媒作用の機作に多少の示唆を与えるものである。Gutfreund[40)]はベンゾイル・*L*-アルギニンエステルのトリプシン触媒加水分解について，OH^- イオン触媒加水分解の動力学的結果を利用して，その機作を研究している。

終りに，固体酸塩基触媒の問題に関連して，広く不均一酸塩基触媒反応について一言触れる。以上述べた固体酸(或は塩基)は，固体自身が通常の酸或は塩基に代つて触媒作用を有するものであるが，一方固体自身は酸塩基的性質を持つていないが，酸塩基触媒反応を触媒する固体がある。パラアルデヒド及びトリオキシメチレンの酸による解合及びアセトアルデヒドの酸による分解は，石英ガラス及びパイレツクスにより触媒される[41)]。又 CO 中の H_2 を，Pd 等を触媒とし，選択的に酸化するとき，微量の HCl を添加すると，その選択性が著しくよくなるという事実が見出されている[42)]。これら実験状況に於いて，HCl がガラス及び Pd に沈着し，夫々塩化物を生成することを筆者等は放射性塩素を使つて証明し[43)]，(Pd については電子廻折の結果によつても認められている)[44)]，固体表面の水素中間体の理論[45)]により，これら実験事実を説明したが[46)]，固体酸塩基触媒の問題についても適用し得ると考えられる。

結　び

固体酸が見出され，その酸性度が測定せられるようになり，ある種の固体触媒の活性が表面の酸的性質によることが明かになつた。又固体酸による触媒反応の動力学的結果(速度，活性化エネルギー，エントロピー等)が通常の酸によつて触媒される溶液反応のそれと比較され，固体酸の特質が一部究明せられた。これらの研究は最近の数年間に行われたものであり，今後

益々理論的及び実用的見地から進展せられるであろう。従来の液相均一酸塩基触媒反応に固体酸塩基を触媒として適用するとき，既に述べた多くの実際的利点があり，又両者触媒反応の動力学的結果を比較するとき，固体の特質を探ぐることができるのである。

本稿を執筆するに当つて，種々の有益な御忠告を賜つた堀内所長を始め，松下，殿村，佐藤，田中，片山の諸氏に深謝する。

文 献

1) Gautier, 化学と工業, **7**, 229 (1954).
2) 槌田, 化学, 8, 732 (1953).
3) Bjerrum, Acta. Chem. Scand., **1**, 528 (1947); Fisisk Tidsskrift, **48**, 1 (1950); 同独訳 Sansoni, Naturwiss., **38**, 461 (1951); 日本訳, 高石・田部, 化学の領域 **7**, 281 (1953).
4) Hammett and Deyrup, J. A. C. S., **54**, 2721 (1932); Hammett, Phys.Org. Chem. Chap. IX (1940).
5) Walling, J. A. C. S., **72**, 1164 (1950).
6) 田部・片山, 日化第9年会講演 (1956)
7) Weil-Malherbe and Weiss, J. Chem. Soc., 2164 (1948).
8) 池辺・原・三田, 工化 **56**, 722 (1953).
9) Thomas, Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
10) Grenhall, Ind. Eng. Chem., **41**, 1485 (1949).
11) Tamele, Disc. Farad. Soc., 270 (1950).
12) 原・池辺・三田, 日化第4年会 (1951) 及び第5年会 (1952) 講演.
13) Mills, Boedecker and Oblad, J. A. C. S., **72**, 1554 (1950).
14) 原・池辺・三田, 工化 **56**, 377 (1953).
15) Milliken, Mills and Oblad, Disc. Farad. Soc., 279 (1950).
16) 斯波・越後谷, 触媒化学討論会 (1954).
17) 斯波・越後谷, 日化第8年会講演 (1955).
18) Hansford, Ind. Eng. Chem., **39**, 849 (1947).
19) Greensfelder, Voge and Good, Ind. Eng. Chem., **41**, 2573 (1949).
20) Plank, J. Colloid Sci., **2**, 413 (1947).
21) Evans and Polanyi, J. Chem. Soc., 252 (1947); Plesch and Polanyi, J. Chem. Soc., 257 (1947).
22) Mapes and Eischens, J. Phys. Chem., **58**, 809 (1954).
23) Hansford, Advances in Catalysis, **4**, 1 (1952) Academic Press, New York.
24) 堀内, 触媒1輯 67 (1948).
25) 堀内・山口, 触媒10輯 60 (1953); 堀内・田中, 日化第8年会講演 (1955).
26) Langlois, Ind. Eng. Chem., **45**, 1470 (1953).
27) Polomaa, Salmi and Suoja, Ber. **72 B**, 313 (1939); Skrabal et al, Monatsh, **45**, 95 (1924); ibid., **38**, 305 (1917).
28) Sauer and Krieger, J. A. C. S., **74**, 3116 (1952).
29) 堀内・田部・田中, J. Res. Inst. Catalysis, **3**, 147 (1955); ibid., **3**, 119 (1955).
30) Thomas and Davies, Nature, **159**, 372 (1946).
31) Sussman, Ind. Eng. Chem., **38**, 1228 (1946).
32) Underwood and Deatherage, Science, **115**, 95 (1952).
33) 山田・千畑・鶴井, 未発表.
34) 山田, 化学と工業, **7**, 402 (1954).
35) Haskell and Hammett, J. A. C. S., **71**, 1284 (1949).
36) Bernhard and Hammett, J. A. C. S., **75**, 1798 (1953).
37) Bernhard and Hammett, J. A. C. S., **75**, 5834 (1953).

38) Nelson and Bloomfield, J. A. C. S., **46**, 1025 (1924).
39) Friess, J. A. C. S., **75**, 323 (1953).
40) Gutfreund, Trans. Farad. Soc., **51**, 441 (1955).
41) Bell and Burnett, Trans. Farad. Soc, **33**, 355 (1937); ibid., **35**, 474 (1939).
42) 堀内・渡辺, 触媒9輯, 36 (1953).
43) 堀内・田部・渡辺・田中, J. Res. Inst. Catalysis, **3**, 1 (1953); ibid., **3**, 11 (1953).
44) 佐藤俊夫 (未発表).
45) 堀内, J. Res. Inst. Catalysis, **3**, 52 (1954).
46) 堀内・田部, 日化第7年会講演 (1954).