

残念な反応

清浦忠光

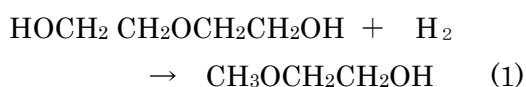
今から 50 年ほど前、ジエチレングリコールのアミノ化環化によるモルホリン合成触媒探索の際、ジエチレングリコールの接触水素化分解で 2-メトキシエタノールが良好な収率で得られる新規反応を偶然見出した。本反応は残念ながら、いまだ実用化の実績は無いが、以下に新規反応発見の経緯を述べてみたい。

1960 年の終わりごろ、日本は右肩上がりの高度経済成長下にあり、ポリエステル、自動車ラジエーター用不凍液などに使用されるエチレングリコール (EG) が大量生産されるにいたった。EG はエチレンオキシド (EO) と水を反応させて製造するが、EO/水 = 1/10 で反応させても、EG に対して 10% 程度のジエチレングリコール (DEG) が副生する。当時 DEG の用途は殆ど無く、船に載せ太平洋の沖合に廃棄する話がでるほどであった。

そこで、DEG とアンモニアおよび水素によるアミノ化環化でモルホリンを合成する触媒探索を開始した。そのころ、モルホリンは米国からの輸入に頼っており、米国ではジエタノールアミンを 70% 硫酸で脱水環化するプロセスで製造していた。為替レートが 360 円/\$ の時代で、横持費程度の DEG

を原料にすれば、そこそこの利益が見込める、些か志の低い研究テーマではあった。

触媒の一次探索として、オートクレーブではなく、気層流通式のガラス管に触媒を充填し、DEG をシリンジポンプ、アンモニアと水素を安物のニードルバルブを経て供給し反応させた。ニッケル系、あるいは、パラジウム系の触媒を使用すると 200°C 程度でモルホリンの生成が認められた。充填触媒を種々交換し、数回反応を繰り返したとき、アンモニアの供給ラインの安物ニードルバルブのトラブルで、偶々アンモニアの供給がストップし、触媒層に DEG と水素のみが供給される状態で反応が進行した。捕集された生成物中にはモルホリンは全く認められず、驚いたことに全く予想外の 2-メトキシエタノールが良好な収率で生成していた(1)。



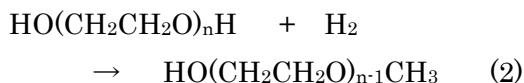
両端に酸素を有する特殊な C-C 結合ではあるが、反応温度が 200°C 程度の接触水素化反応で C-C 結合の切断が進行することは全く予想外のため、既往の文献、特許などを可

能なかぎり検索した。

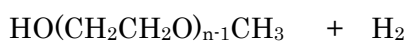
その結果、本反応に関する先行技術は皆無で、取り敢えず特許だけ出願しておいた。面白いことに我々の出願に数年遅れて、米国 EO,EG の大手 UCC 社から我々の出願とほぼ同一内容の特許が出願されたが、当然我々の先願により拒絶査定となった。

DEG の接触水素化分解(1)の触媒は Ni 系あるいは Pd 系触媒で高収率を示し、Pt 系触媒では殆ど進行しない。

DEG の接触水素化分解で得られる 2-メトキシエタノールはメチルセロソルブなる名称の溶剤として知られており、某溶剤メーカーから本特許 1)へのライセンス契約の申し込みを受けたが、最終契約には至らなかった。更に 1973 年には為替レートが円高になりモルホリン製造の研究開発も中止した。2-メトキシエタノールは EO を大過剰のメタノールと酸触媒存在下に反応させ製造するため、大量のメタノールの回収リサイクルを要するプロセスで、DEG の接触水素化分解法は既往プロセスより優れたメチルセロソルブの合成プロセスに成る余地がある。更に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの低級ポリエチレングリコール類の接触水素化分解でモノメトキシポリグリコール類の合成(2)も可能である。

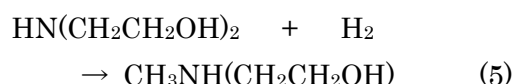
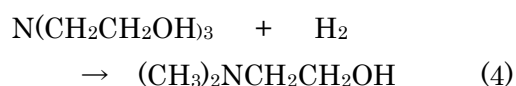


モノメトキシポリグリコール類を基質とするとジメトキシポリグリコール類が得られる(3)。



その後約 30 年程の間に種々な研究開発を実施、僅かばかりの工業化成功テーマと多数の失敗作を積み上げた。

“ 夏草や兵どもがゆめの跡 ” である。その間 30 年、反応(1)のことはすっかり忘れていたが、DEG のエーテル結合の酸素を類似の電気陰性度の窒素に置き換えた化合物、エタノールアミン類でも同様な水素化分解が進行するのでは、との着想が浮かんだ。そこで DEG の代りにエタノールアミン、触媒に Pd/アルミナを用いて反応させてみた。その結果、同様の C-C 結合切断(4) (5) が予想とおり進行することが判明した 2)。今回は 30 年前の安物のニードルバルブとは違い、ガス供給ラインはデジタル制御のマスフローバルブである。



これらの反応はオートクレーブによるバッチ反応でも或いは気相反応でも実施可能である。

N-メチルエタノールアミンは酸化により N-メチルグリシン、脱水環化で N-メチルエチレンイミンに変換できることも確認したが、詳細な検討には至っていない。一連の接触水素化分解(1)~(5)の欠点は、副生メタノールの大部分が CO と H₂ にまで分解されることである。

アンモニア或いはモルホリン存在下では何故 DEG の C-C 結合切断が生じないのか

不明である。一方、同じ塩基性基質であるエタノールアミン類の C-C 結合切断が生じるのは何故かも不明である。

基質の種類を

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 或いは $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ として、同様の接触水素化を実施したら如何なる生成物が生じるのであろうか？

参考文献

- 1) 柴田勝兄、清浦忠光、特公昭 49-25246
- 2) T. Kiyoura, T. Muraishi, *Chem. Comm.*, 1829(1996)