

報 文

エレクトロスプレーイオン化質量分析法による超臨界反応生成物 1,3-butadiene dicarbonate の定量

植村 誠治¹, 阿部 一之¹, 荒川 隆一^{®1}

Determination of 1,3-butadiene dicarbonate produced by supercritical reactions
using electrospray ionization mass spectrometry

Seiji UEMURA¹, Kazuyuki ABE¹ and Ryuichi ARAKAWA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35, Yamatemachi, Suita-shi, Osaka 564-8680

(Received 13 January 2004, Accepted 9 March 2004)

The introduction reaction of carbon dioxide from 1,3-butadiene diepoxide to 1,3-butadiene dicarbonate was studied using catalysts of various alkali halides in supercritical carbon dioxide (scCO₂). The reaction products were analyzed by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS); also, the catalytic effect of alkali halides was examined. The results indicated that sodium iodide had the greatest catalytic effect among them. A tendency of the effect was considered based on the difference in the ion radius between alkaline metal and halogen, or the difference in the electronegativity of halogens. ESI-MS was a useful technique to analyze carbonate compounds formed by the scCO₂ reaction.

Keywords : electrospray ionization mass spectrometry; supercritical carbon dioxide; 1,3-butadiene diepoxide; 1,3-butadiene dicarbonate; catalysis of alkali halides.

1 緒 言

超臨界流体 (SCF) は特異的な化学反応を発生させる反応媒体として近年大きく注目されている¹⁾²⁾。実際、新規な有機反応³⁾、酵素触媒反応⁴⁾、高速水素化反応⁵⁾、ポリマー合成反応⁶⁾、かご効果⁷⁾、そして溶媒和クラスターが関与する反応⁸⁾、など幅広い分野で研究が行われている。一般に、超臨界反応物の同定、解析には核磁気共鳴法 (NMR)⁹⁾、紫外吸収法 (UV)¹⁰⁾、赤外吸収法 (IR)¹⁰⁾¹¹⁾、ラマン分光法¹²⁾などの分光学的な手法が用いられてきた。

質量分析法 (MS) の特徴は、他の分析法に比べて迅速かつ高感度な測定が可能なことである。エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) はソフトなイオン化であるために、フラグメントイオンの非常に少ない、単純なマススペクトルを与える。著者らはこのような ESI 法の特

徴を生かして、超臨界反応の生成物のキャラクタリゼーションへの適用を検討した。

エンジニアリングプラスチック原料や黒鉛対策用ディーゼル燃料添加剤として利用されているカーボネートは、従来、ホスゲンとジオールを用いて塩基性触媒の下に合成が行われてきた。しかし、新しい合成方法として反応溶媒に超臨界二酸化炭素 (scCO₂) を用いることによって高効率でカーボネート合成する方法が開発された¹³⁾¹⁴⁾。

本研究では、scCO₂ による alkylene oxide から alkylene carbonate を合成する CO₂ 導入反応の解析に ESI-MS を適用し、その有効性を検討する。超臨界反応の解析に ESI-MS を利用した報告は、著者らの知る限り見当たらなかった。1,3-butadiene diepoxide (BDE) を反応物に、アルカリ金属塩触媒を用いて 1,3-butadiene dicarbonate (BDC) の scCO₂ 合成を行った (Scheme 1)。生成物の ESI マスペクトルを測定することによりアルカリ金属塩の触媒効果を比較する。更に温度、圧力の合成条件を変化させたと

¹ 関西大学工学部応用化学科: 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

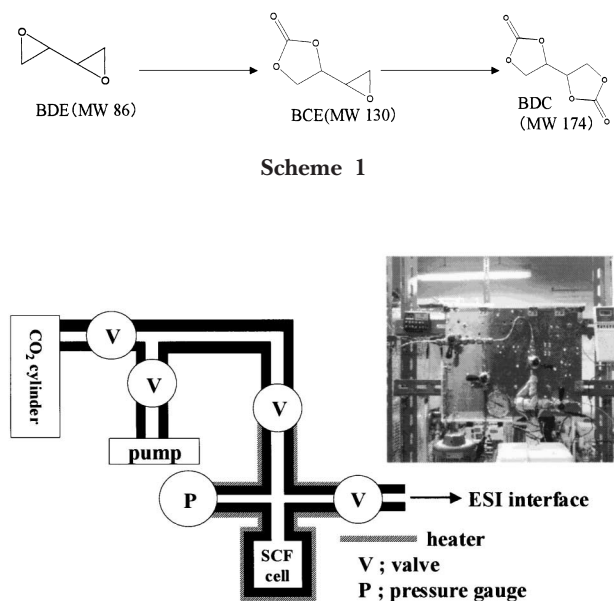


Fig. 1 Home-made reaction system of supercritical fluid

きの収率を測定し、超臨界状態における反応収率の特異性の有無を調べた。

2 実験

2・1 BDC 合成

BDE 溶液 0.2 ml 中にアルカリ金属塩触媒 5 mol% 溶かした溶液を 10 ml のステンレス製の反応容器 (Fig. 1) に入れる。反応容器を液体窒素で浸し、容器内の試料を固化した後、真空ポンプで容器内を真空にし、二酸化炭素を一定量導入した。反応部はリボンヒーターを用いて加熱した。超臨界反応は、温度 100℃、圧力 18 MPa の条件で行った。触媒には 6 種類のハロゲン化アルカリ塩 LiCl, LiBr, LiI, NaCl, NaBr, NaI を用いた。

2・2 ESI-MS

マススペクトルは自作の ESI インターフェイスを持つ磁場型質量分析計 (JEOL D300) で測定した。反応生成物は MeOH で溶解 (10 μg/ml) させ、Harvard 製シリンジポンプを用いて流量 2.5 μl/min でエレクトロスプレーした。スプレーの針先と対極との電圧は +3.5 kV に設定し、脱溶媒のために 60℃ の対抗窒素ガスを流した。測定はすべて正イオンモードで行った。

3 結果と考察

3・1 BDC 生成物の確認

超臨界反応により得られた白色固体の生成物の同定は、IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 測定により行った。白色生成物には、1800 cm⁻¹ 付近に強いカルボニルの IR 吸収が観測さ

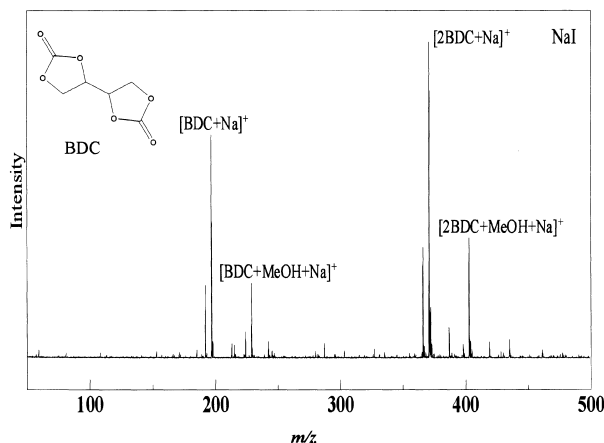


Fig. 2 ESI mass spectrum of the scCO₂ reaction products with NaI catalyst; 18 MPa, 100℃ and the reaction time, 4.5 h

れた。一方、反応物 BDE にはカルボニルの吸収は観測されなかった。更に ¹H-NMR 測定の結果、対称形 BDC のエチレンカーボネートにおけるメチンプロトン (δ5.22), メチレンプロトン (δ4.78, δ4.55) がそれぞれ検出された。メチン炭素が不斉炭素であるのでジェミナルプロトンに相当するメチレンプロトンはそれぞれ立体配置が異なり区別される。よって BDC には 3 種のプロトンが存在する。メチレンプロトンの立体配置を決定するために、差 NOE 測定を行った。その結果、メチンプロトンに対して *cis* 配置をとっているのが δ4.78 のプロトンであり、*trans* 配置をとっているのが δ4.55 のプロトンであることが分かった。すべてのプロトンが帰属され BDC の生成を確認した。

3・2 ESI-MS スペクトル

NaI 触媒を用いて 4.5 時間反応させた生成物の ESI マススペクトルを Fig. 2 に示す。m/z 197 に生成物 BDC のナトリウム付加イオン [BDC + Na]⁺, そして m/z 371 にその 2 量体イオンである [2BDC + Na]⁺ をベースピークとして検出した。ナトリウムイオンは触媒である NaI が由来である。また溶媒 MeOH が付加したイオンも検出した。それぞれのピークから 5 Da 小さいピークは、BDC に NH₄⁺ が付加したイオンである。この NH₄⁺ イオンは環境中の不純物であると考えられる。

3・3 アルカリ金属塩の触媒効果

ハロゲン化アルカリ金属塩を用いて反応時間 4.5 時間で超臨界反応させ、その触媒効果を調べた。

触媒を使用しないで超臨界反応させたときの生成物のスペクトルは、反応物 BDE のイオン [BDE + MeOH + Na]⁺, [2BDE + 2MeOH + Na]⁺ を検出したが、生成物 BDC に関するイオンは全く検出されなかった。ただし、ESI-MS 測

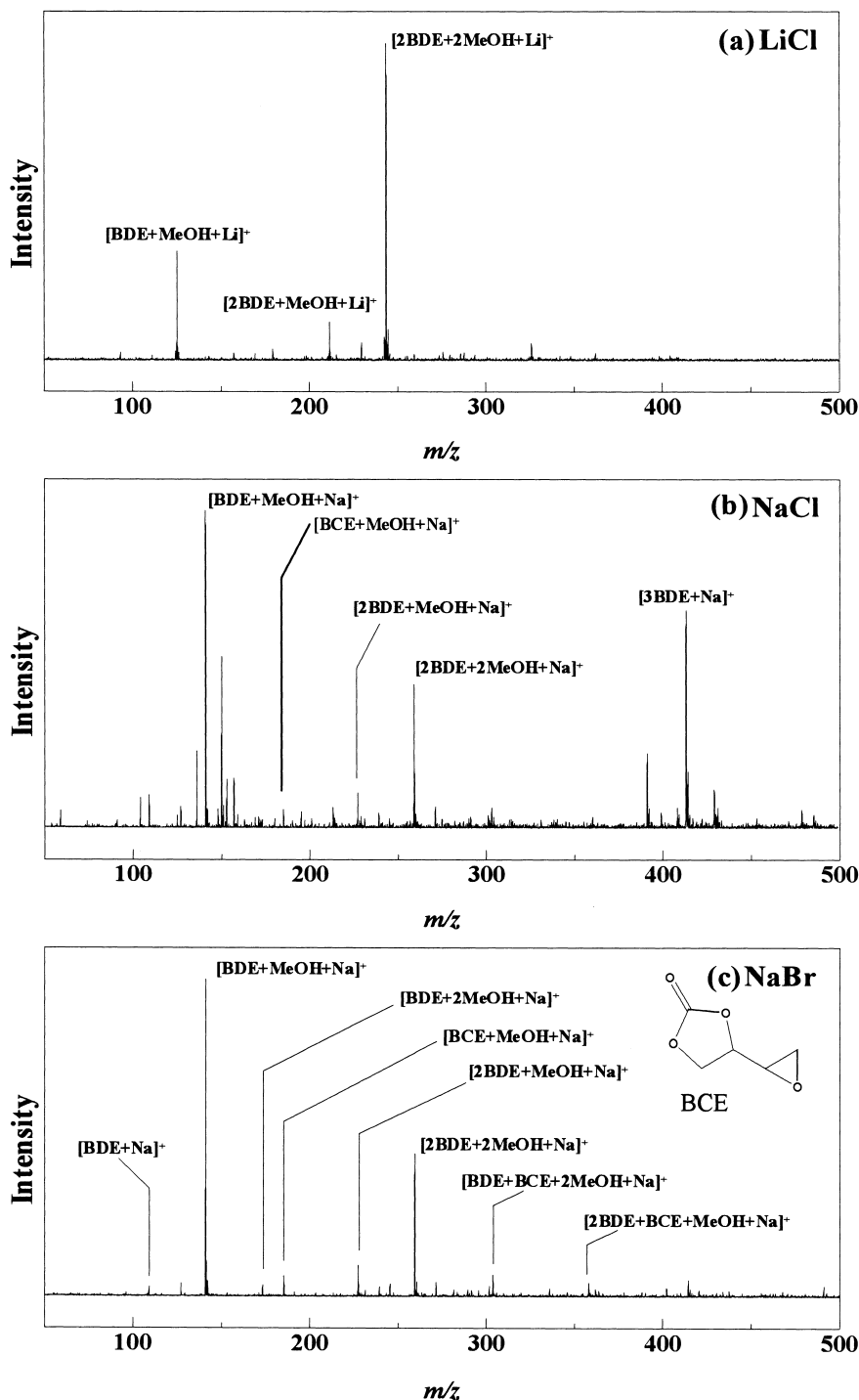


Fig. 3 ESI mass spectra of the scCO_2 reaction products with (a) LiCl, (b) NaCl and (c) NaBr catalyst

定のためのカチオン化剤として NaCl を用いた。

Fig. 3(a) の LiCl のマススペクトルでは、反応物 BDE に関連する $[\text{BDE} + \text{MeOH} + \text{Li}]^+$, $[\text{2BDE} + \text{MeOH} + \text{Li}]^+$ イオン以外は全く検出されなかった。このことから、LiCl 触媒では CO_2 導入反応が進行しないことが分かった。NaCl (b) と NaBr (c) の触媒を用いたとき、反応物 BDE の一方のエポキシドが開環し二酸化炭素が付加した buta-

diene-1-carbonate-3-epoxide (BCE) に関連するイオン m/z 185 $[\text{BCE} + \text{MeOH} + \text{Na}]^+$ を若干検出したが、生成物 BDC のイオンは検出できなかった。したがって、NaCl, NaBr の触媒作用は小さいことが分かった。

触媒 LiBr, LiI を用いたときの生成物のマススペクトルを Fig. 4 に示す。LiBr のスペクトル (a) では、 m/z 223 $[\text{BDE} + \text{BCE} + \text{Li}]^+$ が検出された。それ以外に BCE に関

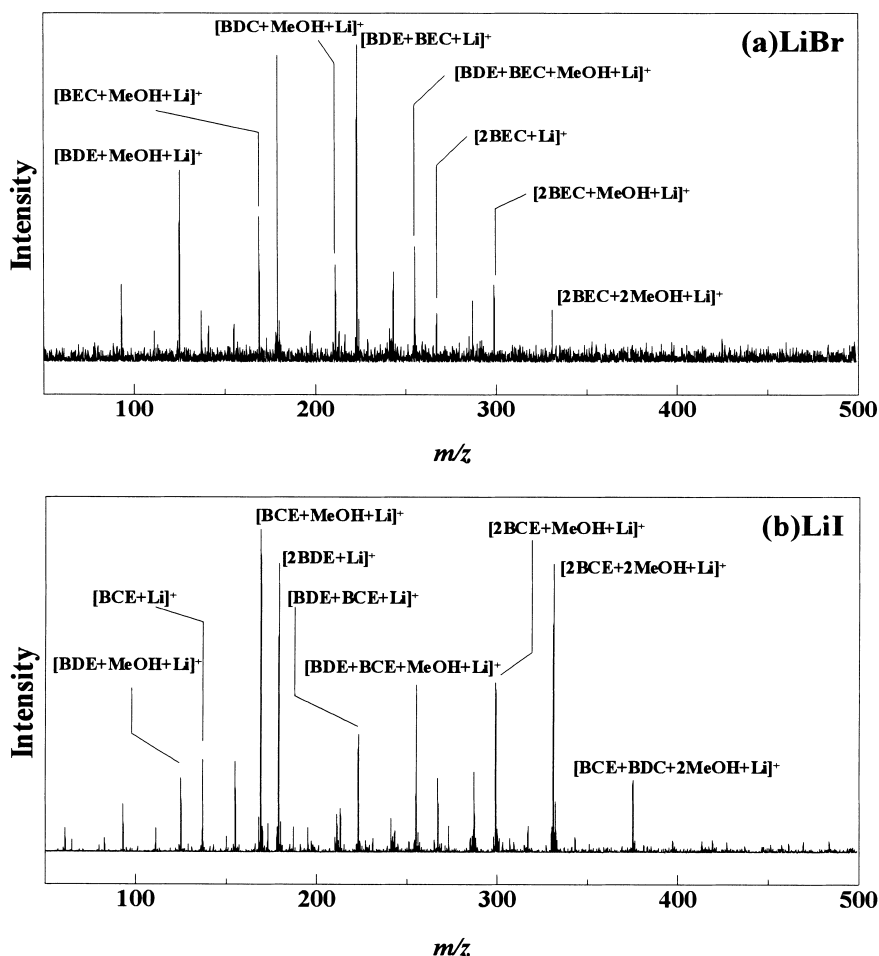


Fig. 4 ESI mass spectra of the scCO_2 reaction products with (a) LiBr and (b) LiI catalyst

連するイオン，それらの MeOH 付加のイオンが検出された。BDC に関連するイオンも若干検出された。LiI のスペクトル (b) では， m/z 169 $[\text{BCE} + \text{MeOH} + \text{Li}]^+$ や m/z 331 $[\text{2BCE} + \text{2MeOH} + \text{Li}]^+$ が検出された。これ以外にも BDC に関連するイオン (m/z 375) が検出された。これら 2 つの触媒は，NaI ほど高い反応性は示さなかったが，LiCl, NaCl, NaBr よりは高い触媒活性を示した。

LiI を用いたときに，BCE と BDC の両方を検出した。また，NaI を用いたときは BDC のみを検出した。したがって，この反応は BCE を形成した後，もう一方のエポキシドに CO_2 が付加し BDC を形成する 2 段階反応であると考えられる (Scheme 1)。

マススペクトル中の各イオンの相対強度を棒グラフにして，ハロゲン化アルカリ塩の触媒効果を比較した (Fig. 5)。括弧の数字はアルカリ金属とハロゲンのイオン半径差を示す。NaI を用いたときは，上記の条件で 100% BDC が合成されるが，LiCl, NaCl を用いたときは全く BDC が合成されなかった。NaBr を用いたときは，BCE が 10%，LiBr では 40% 生成し，BDC もわずかに検出された。LiI

では BCE が 60%，BDC も若干検出された。

BDC 合成の触媒効果は，同じアルカリ金属において Cl, Br, I の順に電気陰性度の低いものほど反応性が高くなっている (Fig. 5)。又は，アルカリ金属とハロゲンのイオン半径の差が大きいものほど高い触媒活性を示している。 scCO_2 中で propylene oxide (PO) から propylene carbonate (PC) への二酸化炭素 1 分子導入反応において，イオン半径差が大きな LiBr (135 pm), LiI (156), NaI (121), KI (83) のみが高い触媒活性をもち，その活性は $\text{LiBr} = \text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI}$ であり，NaBr (100), LiCl (121), NaCl (86) は活性がなかったことが報告されている¹⁵⁾。今回の BDC 合成において，PC 合成と同様に NaI, LiI, LiBr が高い触媒活性を示した。しかし，BDC 合成のされやすさは，PC 合成の場合と異なり，単にイオン半径差のみで説明できないことが分かった。BDC 合成において，NaI が特に高い反応性を示すのかその理由は明らかではない。

3・4 温度，圧力，反応時間の影響

BDC 合成における最も活性な触媒 NaI を用いて，温度，

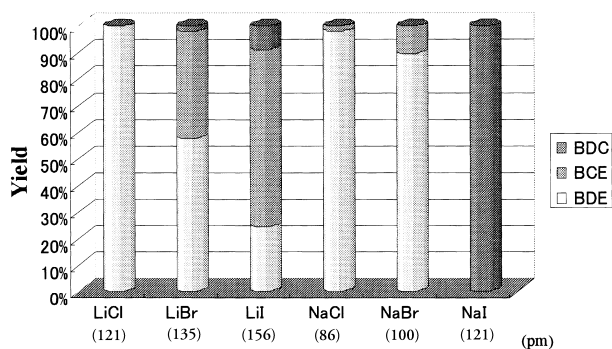


Fig. 5 The reaction yield of scCO₂ reaction products with different alkali halides

Figures in parentheses represent the difference between alkali metal and halogen ion radius (pm).

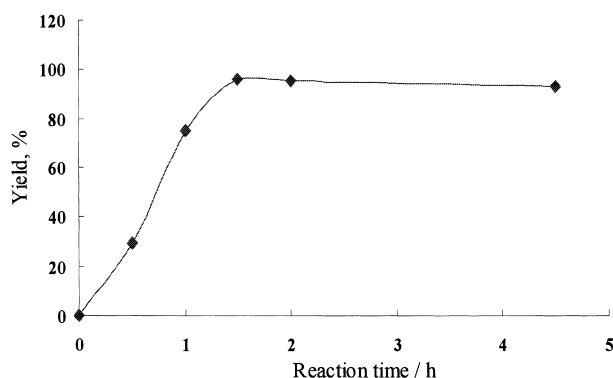


Fig. 6 A plot of the BDC yield against reaction time with NaI catalyst

圧力, 反応時間の影響を調べた. Fig. 6 は圧力 18 MPa, 温度 100°C における BDC の収率の時間変化を示したものである. 収率はマススペクトル中の BDE, BCE, BDC のすべてイオン強度の総和に対する生成物 BDC のイオン強度の比で表した. 反応は急激に進行し, 1.5 時間でほぼ終了することが分かる.

反応時間を 1.5 時間に固定し, 圧力と温度を変化させたときの BDC の収率を調べた (Fig. 7). 臨界温度近傍である 40°C において, 圧力を 11.5~13.0 MPa に変化すると, 収率は 4.5~13% と増加した. また, 圧力 18 MPa に設定し, 反応温度 55°C, 75°C での BDC の収率はそれぞれ 29%, 40% であった. 100°C, 8.5 MPa ときの BDC の収率は 45% であった. 臨界点近傍 (40°C, 8 MPa) での BDC の収率は 50% 近くあった. BDC の収率は圧力よりも温度に大きく影響されることが分かった. 一般に, 超臨界状態において圧力, 温度を上げると, 拡散係数が減少し, 密度と熱伝導率が上昇するので反応性は高くなる.

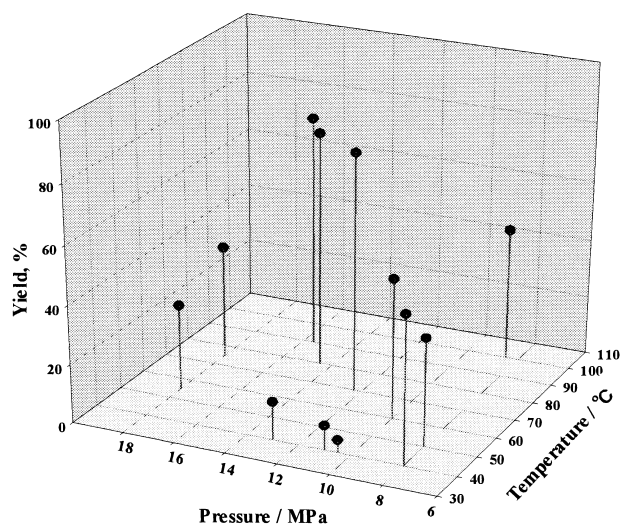


Fig. 7 A 3D plot of the product yield against reaction temperature (°C) and pressure (MPa)

4 結 論

scCO₂ を用いた超臨界反応におけるカーボネート生成物の分析に ESI-MS を適用した. BDE から BDC への CO₂ 2 分子導入反応において, NaI が最も高い触媒活性を示し, 100°C, 18 MPa の条件において 1.5 時間で反応は完了した. 触媒の効果は, アルカリ金属原子とハロゲン原子のイオン半径差, 又はハロゲンの電気陰性度の差に依存していることが明らかになった. 超臨界反応生成物の分析に ESI-MS が有効であることが分かった.

文 献

- 1) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori: *Chem. Rev.*, **99**, 475 (1999).
- 2) C. A. Eckert, V. L. Knutson, P. G. Debenedetti: *Nature*, **383**, 313 (1996).
- 3) S. Hadida, M. S. Super, E. J. Beckman, D. P. Curran: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7406 (1997).
- 4) Y. Ikusima, N. Saito, T. Yokoyama: *Chem. Lett.*, **109**, (1993).
- 5) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori: *Chem. Rev.*, **95**, 259 (1995).
- 6) B. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, J. R. Combes: *Science*, **265**, 356 (1994).
- 7) J. Matsuo, T. Tsuchiya, K. Odasima, S. Kobayashi: *Chem. Lett.*, 178 (2000).
- 8) O. Kajimoto: *Chem. Rev.*, **99**, 355 (1999).
- 9) K. W. Kramarz, R. J. Klingler, D. E. Fremgen, F. W. Rathke: *Catalysis Today*, **49**, 339 (1999).
- 10) J. A. Banister, P. D. Lee, M. Poliadoff: *Organometallics*, **14**, 3876 (1995).
- 11) J. A. Darr, M. Poliakoff: *Chem. Rev.*, **9**, 495 (1999).
- 12) S. Akimoto, O. Kajimoto: *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 263 (1993).
- 13) M. Sone, A. Inui, K. Anjo, T. Saka, T. Sugeta, K.

Otake, M. Sato: Proc. 6th Meeting on Supercritical Fluids, p. 215 (1999), (Nottingham).

14) 佐古 猛, 神沢千代志, 曾根正人, 乾 昭文: 触

媒, **42** (4), 243 (2000).

15) 佐古 猛編著: “超臨界流体—環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開”, (2001) (アグネ承風社).

要 旨

超臨界反応による 1,3-butadiene diepoxide (BDE) から 1,3-butadiene dicarbonate (BDC) への CO₂ 導入反応を行った。エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) により, 反応生成物はアルカリ金属付加イオンとして検出できた。アルカリ金属塩の触媒効果を測定し, NaI が最も高い触媒活性を示した。その触媒の効果は, アルカリ金属原子とハロゲン原子のイオン半径差, 又はハロゲンの電気陰性度の差に依存していることが分かった。これら BDC などのカーボネート化合物の分析に ESI-MS が有効であることが分かった。