論文

遷移金属塩化物担持触媒上でのテトラヒドロフランと アンモニアからのピロリジン生成反応*

野村正勝**, 友金照久**, 吉川彰一**

Exchange Reaction of Tetrahydrofuran to Pyrrolidine with NH₃ over Supported Transition Metal Chloride Catalysts*

by Masakatsu Nomura**, Teruhisa Tomogane** and Shōichi Kikkawa**

Summary : The exchange reaction of THF to pyrrolidine (with NH₃) was studied using the LiCl-KCl supported catalyst containing transition metal chloride (MnCl₂, CoCl₂ and NiCl₂). The excellent selectivities to produce pyrrolidine were observed over MnCl₂-LiCl-KCl and CoCl₂-LiCl-KCl supported catalysts. The primary by-products were confirmed to be 1-pyrrolidino-2-butene and 4-pyrrolidino-1-butene which are believed to be produced by means of the competitive attack of pyrrolidine (together with the attack of NH₃, yielding the expected pyrrolidine) toward an intermediate or protonated THF to yield $\text{[N}^+\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH]}$ followed by the subsequent dehydration. When the conversion (%) and selectivity (%) were plotted as a function of wt% loadings of metal chlorides on a support, it was found that higher loadings (more than 10 wt%) markedly suppressed the conversion of THF compared with that over alumina catalyst alone. This indicates that the exchange reaction using higher loadings of support proceeds via a different mechanism from that over alumina alone. This finding and the adsorption experiment of NH₃ on catalysts suggest that this exchange reaction over supported catalysts saturated with loadings proceeds through the formation of an ammine complex of transition metal chlorides (CoCl₂, MnCl₂) with NH₃ as an intermediate and the superior selectivity attained by means of these catalysts was also rationalized based on the above proposed mechanism.

1 緒 言

テトラヒドロフランとアンモニアの蒸気をアルミナのような酸触媒上を通過させることによりピロリジンが容易に得られることはすでに多くの人々^{1),2)}によって明らかにされており、テトラヒドロフランから一段階でピロリジンを得る簡便な合成方法として注視されている。

最近慶伊ら³⁾⁻⁵⁾は HL や HY 型ゼオライトを触媒として使用することにより、転化率 53%, 最高選択率 91% でピロリジンが得られることを報告している。

著者らは 50 wt% LiCl-50 wt% KCl (融点約 350°C) の 2 元系のアルカリ金属塩化物に遷移金属塩化物を添加した担持触媒⁶⁾をテトラヒドロフランとアンモニアによるピロリジン生成反応に使用したところ、反応の選択率が最高 98% まで改良されることを見出した。

遷移金属塩化物を担持した触媒はアルミナだけの場合に比べて転化率がかなり低下したので、この反応ではアルミナのような酸触媒上とは異なった反応機構で進むことが推測された。そこでまず副反応抑制の作用機構を検討するため副反応生成物の

構造を明らかにした。

さらに担持触媒量の変化が転化率や選択率にどのような影響を及ぼすかを検討し、また触媒の酸性質を知るためアンモニアの吸着を検討し、これらの結果から遷移金属塩化物担持触媒上ではテトラヒドロフランからピロリジンへの環転換反応が途中一種のアンミン錯体を形成して経過するのではないかと推定した。酸点および細孔径分布の異なる 2 種のアルミナを担体として使用し、いわゆる担体効果について若干の検討を行ったので以下に報告する。

2 実 験

本実験で用いたアルミナは半井化学より入手した触媒用活性アルミナ [粒径: 2 mm~4 mm, 表面積: 327 m²/g, 最大細孔径: 1,100 Å, 最少細孔径は 60 Å 以下と考えられる] と水沢化学製のネオビード C-4 [粒径: 2 mm~4 mm, 表面積: 161 m²/g, 細孔径分布: 58 Å~104 Å^{脚注 1)}, 比較的細孔径分布が均一である] の 2 種である。塩化コバルトは Merck 社製の特級品を、塩化マンガン、塩化ニッケルは和光純薬製の特級品を使用した。触媒は浸せき法によりそれぞれのアルミナに担持した。反応は外径 20 mm, 長さ 30 cm のバイレックス製反応管を具

* 昭和 51 年 11 月 29 日受理

** 大阪大学工学部応用化学教室 (565 吹田市山田上) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Osaka University (Yamadakami, Suita, Osaka 565)

脚注 1) 細孔径分布は島津製マイクロメリティックスポシメーター 900 で測定されたもので、この値は担持触媒 (10 wt% 担持) についてもほとんどかわらないことがわかった。

備した常圧流通反応装置を用いて行った。

反応に先立ち 10 g の触媒を反応管中窒素気流下で 400°C にて 3 時間焼成し、その後 340°C 付近に保ち約 30 分間アンモニア気流中にさらした。テトラヒドロフランとアンモニアの供給を開始してから 1 時間ごとに液状生成物およびガス状生成物を捕集した。氷-食塩の浴 (約 -10°C) で捕集した液状生成物はひょう量後ガスクロマトグラフ法で分析した。またガス状生成物もガスクロマトグラフ法から組成分析した。以下に述べる結果は反応開始後 3 時間目のもので、通常反応開始後 2 時間目から反応はほぼ定常状態に入っている。生成物の構造確認はガスクロマトグラフにより分取した成分の NMR スペクトル (日本電子製高分解能核磁気共鳴装置 JNM-PS-100 型) から、また GC-MS (日立製作所製 RMU-6 MG 型) により測定した未知成分のマススペクトルと別途合成した標品のマススペクトルの一致およびガスクロマトグラム上での保持時間の一致などから行った。なお ESR スペクトルの測定は日本電子製高分解能電子スピン共鳴装置 (JES-ME-2 X 型) を使用した。触媒の表面積は BET 窒素吸着法により測定した。またアンモニアの吸着測定は原ら⁷⁾によって記載されたものと類似の吸着管を使用し行った。

3 結果と考察

3.1 二つの異なるアルミナ担体を用いた担持触媒による

環転換反応について

細孔径分布の不均一な高表面積の活性アルミナに CoCl₂ (5)-LiCl (2.5)-KCl (2.5), MnCl₂ (5)-LiCl (2.5)-KCl (2.5), NiCl₂ (5)-LiCl (2.5)-KCl (2.5) [() 内の値は担持触媒中に占める担持金属塩化物の wt% を示す] の 3 種の 3 元系塩をそれぞれ担持した触媒を用いて環転換反応を行った。

反応に際しテトラヒドロフランおよびアンモニアの蒸気をアルゴン等で希釈すると選択率や転化率が低下したので希釈せずに反応を行った。また最適反応温度を決めるために 300°C, 340°C および 390°C で反応を行ったところ、ピロリジンの転化率や選択率が 340°C で最も高いことがわかったので、以下この温度で反応を行った。反応結果を表 1 に示す。

生成物はピロリジンのほか主たる副反応生成物は 1-ピロリジノ-2-ブテンと 4-ピロ

リジンは Reppe らの総説⁸⁾においてその生成が指摘されており、本研究ではガスクロマトグラフより分離した留分のピクレート (105°C) が 4-クロロ-1-ブテンとピロリジンより合成した標品のピクレートの融点と一致したこと、およびマススペクトルも標品のものと一致したことから確認した。1-ピロリジノ-2-ブテンの生成は標品のマススペクトルと GC-MS から得た留分のマススペクトルが完全に一致したことから確認した。

アルミナだけの場合は 79% と高い転化率を示すのに対し、遷移金属塩化物を担持した場合はすべて転化率の値が低下しているのが特徴的で、NiCl₂-LiCl-KCl を担持した場合には全く反応が起こらなかった。しかしながら選択率は CoCl₂ 系で少し上昇しており、MnCl₂ 系ではアルミナだけの場合に比べて約 10% の上昇がみられた。またアルミナだけの場合は副生成物の 1-ピロリジノ-2-ブテンが 4-ピロリジノ-1-ブテンより多く生成しているのに対し、担持触媒では前者がほとんど生成せず後者が優位に生成しているのが特徴的と言える。

安井ら⁹⁾は、触媒反応に及ぼす担体の作用として均一な細孔径分布の重要性を指摘しているが、本反応で用いた最初のアルミナは細孔径が 60 Å 以下のものから 1,100 Å のものまで広範囲にわたっており、また酸点も比較的弱い (アミン滴定により求めた pK_a 0.8~3.3 の酸点量はほとんど零であった)、均一な細孔径分布をもつ比較的酸点の強いアルミナとして水沢化学製ネオビード C-4 を用い、環転換反応を行った。このよ

Table 1 Effect of Transition Metal Additives on the Exchange Reaction (340°C)^{a)}

Supported Metal Chlorides	SA (m ² /g)	% Yields of Products ^{b)}					Conv. (%)	Selectivity (%)
		C ₃ -	C ₄ -		
CoCl ₂ (5.0)-LiCl (2.5)-KCl (2.5)	294	41	6.2	tr	0.9	0.8	60	68
MnCl ₂ (5.0)-LiCl (2.5)-KCl (2.5)	264	29	5.1	tr	0.3	0.3	39	74
NiCl ₂ (5.0)-LiCl (2.5)-KCl (2.5)	244	—	—	no reaction	—	—	—	—
—	324	51	8.0	11	0.7	7.5	79	64

a) Reaction conditions: Catalyst: 10.0 g, THF: 0.0215 mol/hr, NH₃: 0.086 mol/hr.

b) Other products: , , , C₂-, C₃-, C₄-.

Table 2 Effect of Transition Metal Additives on the Exchange Reaction (340°C)

Supported Metal Chlorides	% Yield of Products					Conv. (%)	Selectivity (%)
	C ₃ -	C ₄ -		
CoCl ₂ (5.0)	72	7.2	—	1.5	0.4	85	85
CoCl ₂ (2.0)-LiCl (1.0)-KCl (1.0)	68	7.8	—	1.6	1.5	80	85
CoCl ₂ (3.5)-LiCl (1.75)-KCl (1.75)	70	5.5	—	1.7	tr	78	89
CoCl ₂ (5.0)-LiCl (2.5)-KCl (2.5) ^{a)}	34	0.4	—	0.8	tr	36	95
CoCl ₂ (8.0)-LiCl (4.0)-KCl (4.0)	33	tr	—	tr	—	35	95
MnCl ₂ (5.0)	79	6.4	—	2.1	2.2	90	88
MnCl ₂ (2.0)-LiCl (1.0)-KCl (1.0)	74	7.8	tr	2.0	2.7	87	85
MnCl ₂ (3.5)-LiCl (1.75)-KCl (1.75)	76	5.6	tr	1.8	—	84	90
MnCl ₂ (5.0)-LiCl (2.5)-KCl (2.5) ^{b)}	60	2.5	—	1.0	—	64	94
MnCl ₂ (8.0)-LiCl (4.0)-KCl (4.0)	53	1.0	—	tr	—	54	98
NiCl ₂ (5.0)	45	3.0	tr	2.4	—	85	53
NiCl ₂ (2.0)-LiCl (1.0)-KCl (1.0)	59	5.5	—	1.5	tr	67	88
NiCl ₂ (5.0)-LiCl (2.5)-KCl (2.5) ^{c)}	—	—	no reaction	—	—	—	—
— ^{d)}	72	8.7	2.7	1.6	4.5	94	77

a) SA: 136 m²/g, b) SA: 124 m²/g, c) SA: 126 m²/g, d) SA: 161 m²/g.

リジノ-1-ブテンであった。

うな担体を用いたのは一つには本触媒の焼成温度 400°C では担持塩化物が溶融した状態にあると思われるので、これらの塩の均一な分散を図るためでもある。反応結果を表 2 に示す。

表 1 の場合と同様に担持触媒ではアルミナだけの場合に比べると転化率は低くなっているが、選択率は $\text{NiCl}_2(5)$ および $\text{NiCl}_2(5)\text{-LiCl}(2.5)\text{-KCl}(2.5)$ の場合を除いてすべて改良されている。 $\text{MnCl}_2(8)\text{-LiCl}(4)\text{-KCl}(4)$ の場合、転化率 54% で選択率は最高値 98% を示す。 $\text{CoCl}_2(5)\text{-LiCl}(2.5)\text{-KCl}(2.5)$ の場合と $\text{MnCl}_2(5)\text{-LiCl}(2.5)\text{-KCl}(2.5)$ の場合は選択率は 95% 程度で、対応する転化率は 36% および 64% となっている。これに対し $\text{CoCl}_2(3.5)\text{-LiCl}(1.75)\text{-KCl}(1.75)$ と $\text{MnCl}_2(3.5)\text{-LiCl}(1.75)\text{-KCl}(1.75)$ では共に選択率 90% 近くで転化率はそれぞれ 78% および 84% と高くなっている。

またアルミナだけの場合は表 1 の場合に比べると転化率も選択率も共に上昇している。またこの場合副生物は 4-ピロリジノ-1-ブテンが多く 1-ピロリジノ-2-ブテンの生成は少ない。

次に本反応の転化率、選択率、収率に対する 3 元系塩の担持量の影響を調べるために表 2 の MnCl_2 系および CoCl_2 系塩の結果を図 1 a), b) にプロットした。図より選択率は担持量の増加と共に単調に増加することが明らかであるが、ここで興味のあるのは塩の担持量が 7.0 wt% (遷移金属塩化物は 3.5 wt%) から 10.0 wt% (遷移金属塩化物は 5.0 wt%) に増加すると、両者とも収率と転化率が著しく低下してこの点で断層を示すことである。この事実は塩の担持量が 7.0 wt% より低い触媒では本反応が主としてアルミナの表面酸点により触媒作

用を受けるのに対し、塩の担持量が 10 wt% より高いところではアルミナの表面がほぼ塩によっておおわれるため、遷移金属塩化物そのものによる触媒作用によって反応が進行すると考えられる。

3.2 使用した触媒の性状について

使用した触媒の酸性質を調べるために Rooney らの方法¹⁰⁾に従ってペリレンの吸着によるカチオンラジカルの ESR スペクトルを測定した。これは触媒上のルイス酸点を評価する一つの方法であるが、本触媒調製の条件下では表 1, 表 2 で使用したアルミナは共にペリレンのカチオンラジカルから推定されるルイス酸の濃度は非常に低く^{脚注 2)}、ほとんどこの酸点の作用を考える必要のないことがわかった。

Table 3 NH_3 Absorbed on the Catalysts (25°C)

Catalysts	Absorbed NH_3 (m ³ eq/g)
Alumina (Neobead C-4)	1.3 (1.1) ^{a)}
$\text{CoCl}_2(5)\text{-LiCl}(2.5)\text{-KCl}(2.5)$	4.3
$\text{MnCl}_2(5)\text{-LiCl}(2.5)\text{-KCl}(2.5)$	4.6
$\text{NiCl}_2(5)\text{-LiCl}(2.5)\text{-KCl}(2.5)$	3.4

a) This figure indicates the acid sites (pK_a 0.8~3.3) estimated by amine titration methods.

そこで指示薬ジメチルイエローを用いて pK_a 0.8~3.3 のブレンステッド酸点の定量を行ったが、担持触媒では表面が着色しているため終点の判定が困難であったので、酸点の評価の手段としてアンモニアの吸着実験を行った。表 3 にその結果を示す。表よりネオビード C-4 のアンモニア吸着量はアミン滴定により求めた pK_a 0.8~3.3 の酸点量 (1.1 m³ eq/g) に近いことがわかる。これに対し 10 wt% の塩を担持した触媒では表面積がアルミナそのものより幾分低下しているにもかかわらず (表 2 参照) アンモニア吸着量が多い。これは表面の遷移金属塩化物にアンモニアが配位した結果と推定される。しかもこの吸着量が $\text{MnCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2$ となってテトラヒドロフランの環転換反応の反応性の順序に一致している点が興味深いところである。

3.3 ピロリジンへの環転換反応に関する反応過程について

慶伊ら⁴⁾は反応速度の測定などからゼオライト上でのテトラヒドロフランからピロリジンへの環転換反応はブレンステッド酸点により触媒作用を受ける反応であり、テトラヒドロフランへのプロトン付加からオープンカルボニウムイオン $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2^+$ が生成し、これがアンモニアと反応して $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ が生成するところを律速段階としている。3.2 でもすでに述べたように、アルミナ上での本反応はアルミナ表面のブレンステッド酸点により活性化を受ける反応であると考えられる。本反応過程の中間にオープンカルボニウムイオンが関与するかどうかを調べるために、2-メチルテトラヒドロフランおよびテトラヒドロピランの環転換反応を本反応条件と同一の条件下 (テトラヒドロピランの場合は反応温度が 380°C である) で行った。表 4 にその結果を示す。ネオビード C-4 を用いた時は 2-メチルテトラヒドロフランの反応では転化率が 82.4%

Fig. 1 a) Plots of Conv. (%), Yield (%) and Selectivity (%) against Supported Amounts of $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-KCl}$

Fig. 1 b) Plots of Conv. (%), Yield (%) and Selectivity (%) against Supported Amounts of $\text{MnCl}_2\text{-LiCl-KCl}$

脚注 2) ESR スペクトルより求めたネオビード C-4 上でのペリレンのカチオンラジカルの濃度は 3.17×10^{18} spins/g (G 値 2.0035) であった。

Table 4 Exchange Reactions Using α -Methyl tetrahydrofuran and Tetrahydropyran as Starting Materials

Starting Material	Catalysts	Temp. (°C)				Conv. (%)
Alumina (Neobead C-4)	340	43.3	14.6	12.9	82.4
	MnCl ₂ (5.0)-LiCl(2.5)-KCl(2.5)	340	20.3	13.3	—	39.2
Alumina (Neobead C ₄)	380	3.2	44.5	6.6	88.2
	MnCl ₂ (5.0)-LiCl(2.5)-KCl(2.5)	380	—	10.8	2.4	21.3

a) Confirmed on the basis of NMR spectrum (in CDCl₃) of the corresponding fraction separated by a preparative gas chromatography [δ 1.10 (3H, d, CH₃), 1.70 (4H, -CH₂CH₂-), 2.08 (1H, s, NH), 2.92 (3H, m, -CH₂NHCH₃-)]

b) Confirmed by means of their mass spectra obtained by GC-MS technique.

でテトラヒドロフランに比べ低く、この事実はプロトンの酸素上への攻撃に続く O-C 結合の切断が律速段階でないことを物語っている。同様のことが担持触媒の場合にも言える。テトラヒドロピランを出発物質とした時はネオビード C-4 上では 3.2% の 2-メチルピロリジンと 44.5% のピペリジンが生成した。もしも反応の途中にオープンカルボニウムイオンが関与するならばカルボニウムイオンの転位によって生成する 2-メチルピロリジンが優先的に生成しても不思議ではない。従ってテトラヒドロフランへプロトンが攻撃してできるプロトン化テトラヒドロフランの α 位の炭素をアンモニアが攻撃するとともに C-O 結合が開裂して $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ が生成するプロセスが途中にオープンカルボニウムイオンが関与するプロセスよりも重要な反応過程ではないかと考えられる。また担持触媒では 2-メチルピロリジンが全く生成していないのが興味ある事実である。ところでテトラヒドロフランの主要な副生物は 1-ピロリジノ-2-ブテンおよび 4-ピロリジノ-1-ブテンの二つであったが、担持触媒では前者はほとんど生成していない。これらの副生物はプロトン化したテトラヒドロフランを生成したピロリジン (アンモニアより強塩基) がアンモニアと競争的に攻撃し中間体として を生成しこれが直接脱水反応するかまたは途中カルボニウムイオンの転位を経て生成されるものと考えられる。従ってネオビード C-4 上での環転換反応のプロセスとして以下の機構が考えられる。

Scheme 1 Probable Reaction Mechanism over Alumina Catalysts

担持触媒では転化率は低下するが選択率は最高 98% まで改良された。しかもこの場合は担持触媒量が 16 wt% でアルミナ表面を十分おっている状態にあると考えられるので、反応はアルミナのブレンステッド酸点の作用を受けず遷移金属塩化

物の作用によってのみ進行すると考えることができる。その作用は恐らくスキーム 2 に記したごとく金属塩化物に配位したアンモニアから生成するプロトンによって開始され、プロトン化したテトラヒドロフランの酸素原子に隣接する炭素はアンミン錯体中の NH_2^- によって求核的攻撃を受け開裂して直接 $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ を与えるであろう。

Scheme 2 Probable Reaction Mechanism over Transition Metal Chloride Supported Catalysts

途中のアンミン錯体は必ずしもアンモニアだけが配位している必要はなく水なども配位子として考えられよう。ここでピロリジンより生成する共役塩基はアンモニアの共役塩基に比べ塩基性が低いことなどのため生成したピロリジンが関与する副反応が抑えられると考えられる。なお担持量が 4.0 wt%, 7.0 wt% などの場合には選択率が落ち転化率が上昇してくる。この場合はアルミナ表面のブレンステッド酸点が反応に関与してくる考えられるから、スキーム 1 とスキーム 2 の両方の過程が寄与すると考えられる。

文 献

- 1) Yur'ev, Yu.-K., Prokina, M.N., *Chem. Abst.*, **32**, 548 (1938).
- 2) Kawaguchi, T., Kita, T., Naito, H., 日特 6,819,940 (1969).
- 3) Hatada, K., Shimada, M., Fujita, K., Ono, Y., Keii, T., *Chem. Letters*, **1974**, 439.
- 4) Fujita, K., Hatada, K., Ono, Y., Keii, T., *J. Catalysis*, **35**, 325 (1974).
- 5) Ono, Y., Hatada, K., Fujita, K., Halgeri, A., Keii, T., *ibid.*, **41**, 322 (1976).
- 6) Fox, D.B., Lee, E.H., *Chem. Tech.*, **1973**, 186.
- 7) 原 伸宜, 池部 清, 三田幸太郎, 工化, **56**, 377 (1953).
- 8) Reppe und Mitarbeiter, *Ann. Chem.*, **596**, 102 (1955).
- 9) 安井昭夫, 中村征四郎, 触媒, **14**, (6), 187 (1972).
- 10) Rooney, J.J., Pink, R.C., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1632 (1962).