塩化鉄(III)-LiAlH₄ 系触媒の水素添加活性に及ぼす溶媒(添加物)の影響^{*1}

(昭和41年2月7日受理)

武上 善信・上野 徹・藤井 隆雄^{*2}

塩化鉄(III)-LiAlH₄ 系オレフィン水素添加触媒はエーテル系溶媒中で良好な活性を示し、その活性は LiAlH₄/FeCl₃ モル比に依存している(モル比 1.0~1.2 が最適)。エーテル系溶媒中の触媒の活性をスチレン水素添加について比較すると、ジ-*n*-ブチルエーテル>ジエチルエーテル~テトラヒドロフラン(THF)>ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)>ジオキサンであり、また一定触媒量で水素添加できるスチレンの量を比較すると、DGM>ジ-*n*-ブチルエーテル>THF>ジエチルエーテル>ジオキサンである。

本触媒系の溶媒としてトルエンのような炭化水素溶媒を用いた場合は活性な触媒は生成しないが、これに少量の THF を添加すると活性な触媒が生成した。したがって本触媒系にはエーテル系配位子が必要であると考えられる。しかしピリジン、トリフェニルホスファイトなど塩基性の強い配位子を添加すると活性が低下した。

1 緒 言

著者らは、前報^{1,2)}において、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒として無水重金属塩と LiAlH₄ を反応させたとき生成する黒色物質が高いオレフィン水素添加触媒活性を有していることおよびその触媒活性が LiAlH₄ 対重金属塩モル比(以下これを単にモル比と呼ぶ)に依存していることなどを報告し、主として塩化鉄(III)-LiAlH₄ 系触媒についての検討から、この鉄触媒の触媒活性の主体をなしているものは鉄水素化物であると結論した。

これまで本触媒系の溶媒として THF 以外には十分な検討を行なったことがなかったため、本報では、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)およびトルエンを溶媒とした場合の塩化鉄(III)-LiAlH₄ 系触媒の水素添加活性を検討し、あわせて、活性の高い THF 溶媒の触媒にピリジンなどの二、三の塩基性物質を添加したときの触媒活性の低下について検討した。

2 実 験

2.1 試 料 LiAlH₄ は Metal Hydride 社製のものを使用した。各溶媒は金属ナトリウムで、ピリジンは水素化カルシウムで脱水し、それぞれ使用直前に精留した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

2.2 装 置 前報¹⁻³⁾と同じ装置を用いた。

2.3 操 作 ジエチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、THF および DGM 溶媒の場合には、LiAlH₄ を溶液(0.20~0.25 mol/l)として用い、前報^{1,2)}と同様にして触媒を合成した。ジオキサンおよびトルエン溶媒の場合には、LiAlH₄ の固体に溶媒を滴下した。スチレンの水素添加は前報^{1,2)}の方法によって、ジオキサン溶媒の場合には 35°C で、その他の溶媒の場合には 0°C で行なった。触媒の塩酸分解、スチレン処理なども前報²⁾と同様に行なった。

*1 本報を「重金属水素化物の合成およびその触媒作用(第10報)」とする。前報: 武上, 上野, 坂田, 工化, 68, 2373 (1965)。

*2 Yoshinobu TAKEGAMI, Toru UENO, Takao FUJII 京都大学工学部燃料化学教室: 京都市左京区吉田。

1) 武上, 上野, 工化, 67, 246 (1964)。

2) 武上, 上野, 藤井, 工化, 67, 1009 (1964)。

3) 武上, 上野, 河尻, 触媒, 4, 13 (1962)。

3 結果および考察

3.1 ジエチルエーテル溶媒

LiAlH₄ と塩化鉄(III)をモル比 0.3 付近で反応させると反応液はこげ茶色に着色し、モル比の増加とともに黒色が強くなり、モル比 0.8 以上では黒色となる。この反応混合物を一晩放置すると無色透明の上澄液と黒色沈殿に分離する。この反応混合物は塩酸で速やかに分解する。分解液は無色透明であるが空気に触れると淡黄色に着色する。触媒の合成時および塩酸分解時の水素発生量と触媒のモル比との関係を図1に示した。なお比較のために、前報²⁾の THF 溶媒の場合の結果も図1に示した。

図2Aに、モル比の異なる数種の触媒を用いてスチレンの水素添加を行なった場合の水素吸収曲線を示した。最大の活性はモル比 1.2 で現われ、この最適モル比の値は THF 溶媒の場合の 1.0 よりもやや大きい。

窒素雰囲気下でこの触媒をスチレンと反応(0°C, 2時間)させた^{*3}ときのエチルベンゼン生成量(mol/mol-FeCl₃で表示)と触媒のモル比との関係を図3に示した。比較のため、THF 溶媒の

図1 触媒合成時ならびに塩酸分解時の水素発生量

□: 合成時(THF 溶媒), ■: 合成時(エーテル溶媒) ○: 塩酸分解時(THF 溶媒), ●: 塩酸分解時(エーテル溶媒)

図2 スチレンの水素添加反応

図中の数字は $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_3$ モル比を示す

A: ジエチルエーテル溶媒, B: ジオキサン溶媒, C: DGM 溶媒, D: ジ-n-ブチルエーテル溶媒

(なお図Dの点線は一晩放置後の水素吸収を示す)

図3 触媒のスチレン処理

○: THF 溶媒, ●: ジエチルエーテル溶媒

触媒の場合の結果²⁾も示した。このエチルベンゼンの生成は前報²⁾で論じたように触媒からスチレンへの水素移動によるものと考えられるものであり、図3より明らかなように、エチルベンゼン生成量は触媒のモル比に依存しており、エチルベンゼン生成量が最大になるモル比は触媒活性が最大になるモル比に一致している。しかしその移動水素量は全般にエーテル溶媒の場合の方がTHF溶媒の場合よりも小さい。また図1から明らかなように触媒の塩酸分解時の水素発生量も、同じモル比の触媒についてはエーテル溶媒の場合の方がTHF溶媒の場合に比べて小さくなっており、これらのことからエーテル溶媒中で合成した触媒の方が保有水素量が少ないものと考えられる。

Schaeffer ら⁴⁾はジエチルエーテル溶媒中での LiAlH_4 と塩化鉄(III)の反応について研究しており、モル比 1.0 以下では AlH_3 が生成し、モル比が 1.0 より大きくなると $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ が生成す

るが、これは徐々に分解して水素を失い最終的には金属になると報告している⁴⁾。しかし、著者らのジエチルエーテル溶媒の場合の触媒合成時および塩酸分解時の水素発生量(図1)は Schaeffer らの機構から考えられるそれと一致しない。

さらに、ジエチルエーテル溶媒中で合成したモル比 1.0 の触媒はスチレン処理によって 0.21 mol/mol- FeCl_3 のエチルベンゼンを生成する(図3)が、Schaeffer らの機構に従えば、この大部分は AlH_3 によって生成するものしか考えられない。しかるに LiAlH_4 と AlCl_3 との反応混合物 ($\text{LiAlH}_4 : \text{AlCl}_3 = 3 : 1$, 溶媒: THF) のスチレン処理によってはエチルベンゼンは生成しないので、モル比 1.0 の触媒によるエチルベンゼンの生成は AlH_3 によるものではないといえる。このことから、スチレンへの水素移動ならびに水素添加活性を示す触媒の本質は Al-H 結合にあるのではなく、 Fe-H 結合にあるものと考えられる。

3.2 ジオキサン溶媒

THF およびジエチルエーテル溶媒の場合には 10~20 分間で水素の発生がほぼ完了するのに対して、ジオキサン溶媒の場合には 0.3~0.5 mol/mol- FeCl_3 の水素を発生した後、約3時間の誘導期がみられ、この誘導期の終りに反応液は黒色に着色した。

図2Bにスチレン水素添加反応の結果を示した。最適モル比は 1.2 付近であり、これはエーテル溶媒の場合とほぼ同じである。

3.3 ジエチレングリコールジメチルエーテル溶媒

DGM 溶媒中で LiAlH_4 と塩化鉄(III)の反応を行なった場合、モル比 0.5 付近で黒色物質が得られた。図2Cにスチレン水素添加反応の結果を示した。最大の活性を示すモル比は 1~2 であり、他の溶媒のときに比べて活性な触媒を与えるモル比の幅が極

4) G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe, A. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 729 (1956).

*4 $\text{FeCl}_3 + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{AlH}_3 + \text{LiCl} + 1/2 \text{H}_2$
 $\text{FeCl}_2 + 2 \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{Fe}(\text{AlH}_4)_2 + 2 \text{LiCl}$
 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2 \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{FeAl}_2\text{H}_6 \xrightarrow{-3\text{H}_2} \text{Fe} \cdot 2 \text{Al}$
 $\text{AlH}_3 \longrightarrow \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$

*3 以後この操作をスチレン処理と呼ぶ。

めて広い。モル比が 2.85 に達しても、尚、多少の活性を示した。

3.4 ジ-*n*-ブチルエーテル溶媒

ジ-*n*-ブチルエーテル溶媒を用いた場合には、触媒合成時の水素発生量が異常に大きく^{*5}、水素発生が完了するのに長時間(3時間~6時間)を要した。スチレンの水素添加反応を行なった場合の触媒の最適モル比は 1.2 付近にある(図 2D)。モル比が大き過ぎて活性が小さい場合には一晩放置する事によってかなり大きい活性を示した(図 2D の点線部)。ジ-*n*-ブチルエーテル溶媒の場合だけ触媒合成時の水素発生量が異常に大きく、かつ、最大活性を示すモル比は他の溶媒を用いた場合と大差がないのは興味深い事実でありこの点に関しては今後更に検討の予定である。

以上のように、本触媒はエーテル系溶媒中で良好な水素添加活性を示すが、エーテル系溶媒中における触媒活性を比較すると次のような順序になる: ジ-*n*-ブチルエーテル>ジエチルエーテル~THF>DGM>ジオキサン。またジ-*n*-ブチルエーテル溶媒中のモル比 1.2 の触媒を用いてスチレンの水素添加を繰返し行なった場合(1回の水素添加に用いたスチレン: 26 mmol) 7回までは触媒活性が落ちることなく速やかに水素添加が完了した。このような触媒の耐久性を各種溶媒中の最適モル比の触媒について比較してみると次のようになる: DGM>ジ-*n*-ブチルエーテル<THF>ジエチルエーテル>ジオキサン。

3.5 トルエン溶媒

LiAlH₄ と塩化鉄(Ⅲ)(モル比 1.0)の反応をトルエン溶媒中 0°C で行なった場合、水素発生はみられず、反応混合物はこげ茶色となったのみで、この反応混合物はスチレン水素添加活性を示さなかった。

反応温度 60°C の場合には 1.1 mol/mol-FeCl₃ の水素を発生し、黒色物質が生成し、このものはスチレン水素添加活性を示したが、その活性は極めて小さく、水素添加率は 200 分間で約 1% であった。反応温度 110°C の場合には 1.4 mol/mol-FeCl₃ の水素を発生したが反応混合物はこげ茶色であり活性はなかった。

このように反応温度を高くするとトルエン溶媒中でも塩化鉄(Ⅲ)と LiAlH₄ の反応は進行する。THF 溶媒中で合成した触媒は 65°C で数時間加熱しても活性を失わない¹⁾ので、トルエン溶媒中で合成した触媒の活性が極めて小さいのは、生成した触媒の安定度が小さいためであると思われる。0°C または 110°C で合成した反応混合物にそれぞれ少量の THF を添加したところ、ともに黒色物質が生成した。これら両者ともスチレン水素添加活性を示したが、後者の活性は極めて小さいものであった。

3.6 ビリジン、トリフェニルホスフィンおよびトリフェニルホスファイトの添加

前項で述べたように、トルエン溶媒中の塩化鉄(Ⅲ)-LiAlH₄ 混合物に少量の THF を加えると触媒の生成が円滑に進行するのであるが、この事実は触媒が生成するためにはエーテル系配位子の存在が必要であることを示唆しているものと考えられる。そこで、他の配位子の効果について若干の検討を試みた。配位子としては一般によく用いられているビリジン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイトを使用した。LiAlH₄ とビリジンは安定な錯化合物を形成することが知られており⁵⁾、この錯化合物と

塩化鉄(Ⅲ)を反応させても水素の発生はみられず、黒色物質も生成しなかった。この反応混合物は全くスチレン水素添加活性を示さなかった。したがって、ビリジンを本触媒系の溶媒として使用することはできない。THF 溶媒中モル比 1.0 で合成された触媒を用いた速やかなスチレン水素添加反応の途中でビリジンを添加すると活性が低下し(図 4)、その低下の程度はビリジン添加量の増加とともに大きくなった。ピペリジンを用いて同様な実験を行なったところ、活性の低下はビリジンの場合より小さかった。ビリジンまたはピペリジンを添加した反応混合物を塩酸分解すると 1.1~1.3 mol/mol-FeCl₃ の水素を発生し、無色透明となった。また、触媒とビリジンを 50°C、水素雰囲気下で反応させると、緩慢な水素吸収が起こり、少量のピペリジンが生成した。

図 4 ビリジンの添加効果

図中の数字は C₆H₅N/FeCl₃ モル比
○印はビリジンを添加した点を示す

トリフェニルホスフィンを添加した場合には、活性低下の程度はビリジンの場合よりも小さく、トリフェニルホスフィンを触媒の 2.3 倍モルまで加えてもスチレン水素添加速度は全く低下しなかった。スチレン水素添加の前に、触媒を 0°C で 5~8 時間トリフェニルホスフィン(2.3 倍モル)と反応させても活性に変化はみられないが、50°C で 2 時間反応させると活性は著しく低下した。この反応混合物を塩酸で分解したときの水素発生量は 0.60 mol/mol-FeCl₃ と小さいものであり、水素発生が完了しても黒色のままであった。この分解液からベンゼンが確認された。

トリフェニルホスファイトを用いてビリジンの場合と同様な実験を行なったところ著しい活性の低下がみられ、1 mol の添加によってスチレン水素添加反応はほぼ停止した。塩酸分解後も黒色のままであり、水素発生量は 0.7 mol/mol-FeCl₃ 程度であった。この分解液からフェノールが検出された。

以上の結果より、これらの配位子の配位によって触媒活性が低下すること、および配位子が触媒と反応してその還元生成物を与えることが明らかである。トリフェニルホスファイトを添加した場合およびトリフェニルホスフィンと加熱した場合の著しい活性低下の一因は、添加物質と触媒との反応による触媒の形態変化であると考えられる。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

*5 たとえばモル比 1.23 のときの水素発生量は 3.86 mol/mol-FeCl₃ であり、これは THF 溶媒の場合の約 1.8 倍にあたる。

5) P. Lansbury, J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3537 (1961).