n ：活性原子集団の原子数

P ：表面が単原子層でおおわれた時に、移行領域にある触媒原子数

で表わされる。 n および P について解くと、

$$n = \frac{\alpha_{\max}^A}{\alpha_{\max}^A - \alpha_{\max}^B}, \quad P = \frac{1}{\alpha_{\max}^A - \alpha_{\max}^B} \quad (4)$$

$\alpha_{\max}^A = 0.35$, $\alpha_{\max}^B = 0.15$ として $n = 1.75$, $P = 5$ を得る。銅原子の占める面積は $7.01 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ *3 であるから

移行領域の面積 $A = 5 \times 7.01 \times 10^{-16} = 35.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ となる。

$n = 1.75 \div 2$ と考えると 移行領域に二つの銅原子が含まれる 2

*3 (100), (110), (111) 面が均等に出ると仮定して求めた。

原子集団で活性を持っていることを意味する。酸化反応の活性中心は 1 原子構造となる場合が多いのに対し、水素化反応や脱水素反応では 2 原子集団が活性中心になる場合が多い⁸⁾とされていることに合致する。一方、移行領域の面積はアルミナの結晶ブロック構造としてはやや小さい値⁹⁾である。この原因として本研究で行なった銅被覆率の範囲が大であることや、酸化亜鉛も一種の担体と考えられることがあげられ、担体付触媒に関する Kobozev の活性集団説をそのまま適用することには疑義があるが、アルミナの添加につれて銅被覆率に極大を有し、その点で比活性 (k/S_g) が極大値を有することや図 9 の曲線の形から、アルミナは担体としての役割を果たしているといえよう。

ホウ化白金触媒の水素化活性とクロトンアルデヒドの選択的水素化反応

(昭和 44 年 5 月 6 日 受理)

新田 百合子・今中 利信・寺西 士一郎^{*1}

第Ⅷ族金属のホウ化物であるホウ化白金触媒の特性を水素化反応を通して明らかにしようとした。

ホウ化白金触媒は、常温常圧でオレフィンの水素化にきわめて高い活性を持つが、ケトンやアルデヒドに対する活性は低い。この触媒の水素化活性に対する pH の影響は、ホウ化ニッケルの場合ほど顕著ではない。

またこの触媒を用いてクロトンアルデヒドの選択的水素化反応に対する金属塩の添加効果を常圧および加圧において調べ、従来の報告と比較した。その結果、第一鉄イオンを白金とおよそ等モル量加え、約 10 気圧、常温という温和な反応条件で、カルボニル基の水素化のみが選択的に起こり、クロチルアルコールが高収率で得られた。白金と鉄との共沈触媒は、カルボニル基の選択水素化に活性を示さなかった。

1 緒 言

第Ⅷ族金属塩を、水素化ホウ素ナトリウムで還元することによって得られるホウ化物は、優れた水素化活性を持つことが知られている^{1,6,7)}。著者らは先にホウ化ニッケル²⁾、ホウ化パラジウム³⁾触媒について、その水素化活性および吸着水素などについて調べた結果を報告したが、本報では、ホウ化白金触媒の水素化活性を明らかにする目的でオレフィンおよびカルボニル化合物の液相水素化反応を行ない、同時に pH の影響などを調べた。

また、白金触媒に第一鉄イオンを加えるとカルボニル基の水素化が促進され、不飽和カルボニル化合物から不飽和アルコールが選択的に得られることが知られている^{4,5)}。そこで、ホウ化白金触

媒を用いてクロトンアルデヒドの選択水素化における各種金属イオンの添加効果を調べ、クロチルアルコールの収率を上げる方法を追求するとともに、この触媒がホウ化物として何らかの特徴的な活性を示すかどうかを明らかにしようとした。

2 実 験

2.1 触媒の調製法

ホウ化白金触媒は Brown らの方法⁹⁾に準じて、次のようにして調製した。200 ml の二ロフラスコに、塩化白金酸(乾庄貴金属化工(株)製特級) 0.17 mol/l、水溶液 1 ml と無水エタノール 40 ml を取り、これに 30°C 水浴上で、水素化ホウ素ナトリウム 1 mol/l 標準溶液 (NaBH₄ 3.8 g を無水エタノール 95 ml と 2 N-NaOH 5 ml に溶かす) 5 ml を、激しくかきまぜながらすばやく加える。1 分後に 6 N-塩酸 4 ml を加え、10 分間かきまぜた後、そのまま水素化反応に使用する。溶媒を変える場合は水、エタノールで、あるいはさらに n -ヘキサンでそれぞれ数回洗浄、デカンテーションを行なって溶媒をおきかえた。1 回の測定に用いた触媒量は約 0.03 g Pt である。

なお Balandin ら⁷⁾の方法は次のとおりである。塩化白金酸 5 % 水溶液 20 ml に水素化ホウ素ナトリウム 25% 水溶液 5 ml を室温、一定かきまぜ速度で 20~30 分間にわたって徐々に加え

6) H. C. Brown, C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1495 (1962).

7) B. D. Polkovnikov, A. A. Balandin, A. M. Taber, *Dokladi Akad. Nauk CCCP*, 145, 809 (1962).

*1 Yuriko NITTA, Toshinobu IMANAKA, Shiichiro TERA-NISHI 大阪大学基礎工学部化学教室：豊中市待兼山町。

1) R. Paul, P. Buisson, N. Joseph, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1006 (1952); C. A. Brown, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1003 (1963); K. N. Mochalov, S. I. Polikarpov, *Chem. Abst.*, 60, 8681 g (1964); H. C. Brown, C. A. Brown, *Tetrahedron, Suppl.*, No. 8, pt. 1, 149 (1966).
2) 村上百合子, 岸田早苗, 今中利信, 寺西士一郎, 日化, 89, 263 (1968).
3) 川井美登子, 今中利信, 寺西士一郎, 日化, 90, 42 (1969).
4) W. F. Tuley, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 3061 (1925).
5) P. N. Rylander, N. Himmelstein, M. Kilroy, *Engelhard. Ind. Tech. Tech. Bull.*, 4, 49 (1963); P. N. Rylander, N. G. Himmelstein, U. S. P., 3284517 (1966).

る。10～15 分間そのままかきまぜを続け、蒸留水で中性になるまで洗浄し、エタノール中に保存する。

2.2 水素化反応

常圧実験では、従来どおりの方法²⁾で反応速度を測定した。すなわち、触媒の入ったフラスコを恒温水槽中に設置し、反応物質を加える。次に液上部の空気を水素に置換した後、かきまぜを開始し、吸収する水素量をガスビュレットで読みとった。反応初速度としては、反応開始数分後の平均速度をとった。

加圧実験では、内容積 100 ml のガラス製オートクレーブ (耐圧硝子 (株) 製) を使用した。サンプリングは 30 分ごとに行ない、反応生成物の分析は主としてガスクロマトグラフィーにより行なった。

反応物質は市販特級、または 1 級試薬を精製して用いた。

2.3 pH 調節と測定

反応物質を加える直前の触媒混合物に適当な濃度の塩酸、または水酸化ナトリウム水溶液を 0.02～1 ml 添加し、pH を広範囲に変化させた。pH 測定は反応後の混合液の上澄液について、pH メータ (日立-堀場 M-5 形) により行なった。

2.4 金属イオンの添加方法

反応物質を加える直前の触媒混合液に、金属塩化物の 17 mol/l 水溶液を適当量加えた。金属塩水溶液の添加量が 1 ml 以下の場合、水分の影響を同程度にするために、さらに蒸留水を加え、合わせて 1 ml となるようにした。

また、同様な金属を共沈触媒の形で用いる時は、触媒調製に先立って、塩化白金酸水溶液に上述の金属塩水溶液を適当量加え、同時に水素化ホウ素ナトリウムで還元した。

3 実験結果および考察

3.1 触媒の性質

著者らが用いた触媒は Brown 法により調製したが、最初に前記二法による触媒の活性を比較したところ、白金 1 g あたりのスチレンおよびアセトン水素化初速度は、みかけ上いずれも洗浄しない Brown 法触媒の方が、洗浄したものや Balandin 法触媒よりも大であった。しかし、二つの方法で使用した触媒量、溶媒の組成、pH などが異なるから厳密な比較はできない。Brown 法の方が調製が簡単で、また触媒活性の再現性がよいが、触媒の保存には Balandin 法が適しているといえる。

得られた触媒の比表面積は BET 法により測定した結果 12.8 m²/g であった。一方、X 線回折図形から触媒の結晶子径を求めると約 140 Å であり、この値を用いて計算した表面積は 20 m²/g であった。

また、X 線回折図形において、(200), (220), (311) 面に対応する回折線はいずれも先端が 2 本に分離し、ピーク間隔は 2θ で約 0.5 度であった。高角度側のピークはやや小さく、その面間隔は白金の場合とよく一致した。低角度側に出現するピークは、ホウ素が白金格子の間に侵入したホウ化物によるものと考えられ、その結果面間隔がやや長くなるためであろう。したがって使用したホウ化白金触媒は、白金とそのホウ化物^{*2}の混合物であると推定

される。

この触媒の弱吸着水素量^{*3}および強吸着水素量^{*4}を測定したところ、約 6 ml/g-Pt の弱吸着水素のみが観測された。

3.2 種々の反応物質に対する水素化活性

図 1 は、水素吸収速度から求めたみかけの反応初速度と、反応物質の初濃度との関係を示したものである。白金触媒では一般に水素化分解が起こりやすく、ホウ化白金の場合にも特にカルボニル基が水素化分解を受け、飽和炭化水素を生成する傾向がみられた。したがって、図 1 のケトンおよびアルデヒドの反応初速度の値は、そのままカルボニル基の水素化速度とみなすことはできない。メシチルオキシド (MO) やスチレンについては、炭素二重結合の水素化が 95% 以上起こるから、図 1 の反応初速度の値はほぼ炭素二重結合の水素化初速度を表わしていると考えてよい。ホウ化白金触媒による水素化反応の相対的な速さは、オレフィン、ケトン、アルデヒドの順で、ホウ化ニッケルの場合と比べてアルデヒドの水素化が非常に困難であり、また反応が途中で停止してしまう。これはアルデヒドが白金に強く吸着し、被毒するためと考えられる。ただし、ベンズアルデヒドのような芳香族アルデヒドは、脂肪族アルデヒドに比べて水素化されやすい。これらの結果は、ホウ化白金触媒が従来の白金触媒⁹⁾と、非常によく似た水素化活性を持つことを示している。

図 1 種々の反応物質に対する水素化初速度の濃度依存性

反応温度: 30℃, 触媒: Brown 法触媒, Pt=0.04～0.05 g, 溶媒: 50 ml
○: メチルエチルケトン, ●: アセトン, ⊙: n-ブチルアルデヒド, △: プロピオンアルデヒド, □: ベンズアルデヒド, ×: クロトンアルデヒド, ◇: メシチルオキシド, ○: スチレン

表 1 洗浄および非洗浄触媒による水素化初速度の比較

反応物質	初濃度 (mol/l)	水素化初速度 (mmol/min·g-Pt)		
		非洗浄触媒	エタノール 溶媒	n-ヘキサン 溶媒
アセトン	0.26 ₇	4.2 ₆	0.5 ₃	0.8 ₃
n-ブチルアルデヒド	0.21 ₉	0.7 ₁	0.4 ₇	0.4 ₈
ベンズアルデヒド	0.19 ₄	7.6 ₃	2.5 ₀	2.7 ₀
スチレン	0.17 ₁	21.4	20.5	29.8
メシチルオキシド	0.17 ₁	27.4	12.4	13.7
クロトンアルデヒド	0.23 ₇	5.1 ₆	3.3 ₆	1.1 ₂

*3 可逆的に吸着し、洗浄などの操作で容易に脱離する水素、ホウ化ニッケル触媒では、約 11 ml/g-Ni の弱吸着水素が観測された。

*4 ラネーニッケル触媒で保有水素とよばれているような強く吸着した水素。

8) B. D. Polkovnikov, A. A. Balandin, A. M. Taber, *Chem. Abst.*, 60, 15191 a (1964).

9) P. N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press (1967) p. 238.

*2 ホウ化白金の組成については、Greenwood ら (*Quart. Rev.*, 20, 441 (1966)) が、PtB, Pt₂B₃ の存在を報告している。また Balandin ら⁹⁾は Balandin 法触媒の組成は Pt₂B であるとしている。したがって著者らもホウ化白金触媒と呼ぶが、組成、構造についてはなお検討を要する。

なお、Brown 法触媒を洗浄して、溶媒をエタノールおよび *n*-ヘキサンにおきかえた場合（洗浄触媒とよぶ）のみかけの反応初速度は表 1 に示す。ただし、反応物質添加量は溶媒 50 ml に対して 1 ml に相当する。

洗浄触媒は、エタノール溶媒と *n*-ヘキサン溶媒で反応初速度にあまり差がなく、非洗浄触媒に比べると、スチレンを除き一般に活性が低下し、また再現性が悪くなる。これは洗浄操作中に触媒微粒子が流失したり、空気に触れやすいこと、また溶媒の pH が異なることなどによるものと推察される。

表 2 には、各反応物質について、Brown 法触媒を洗浄しないで使用した場合（非洗浄触媒）と、洗浄触媒を用いた場合の反応率および反応生成物を示した。非洗浄触媒の場合は、調製時に加えた塩酸により溶媒が酸性になっている（pH ~5）ため、溶媒中のエタノールと反応物質として加えたアルデヒドの縮合が起こり、アセタールが生成する。また、アルデヒドの水素化分解も酸性の方が起こりやすいことがわかる。

表 2 種々の物質の水素化反応生成物および反応率

1) 非洗浄触媒

反応物質 (反応率)	水素化生成物	分解生成物	その他
アセトン	(<i>iso</i> -プロピルアルコール)	(未確認)	
メチルエチルケトン (32%)	<i>sec</i> -ブタノール <26%>	(未確認)	
ブチオンアルデヒド	—	(未確認)	アセタール
<i>n</i> -ブチルアルデヒド	—	(未確認)	アセタール
ベンズアルデヒド (15%)	ベンジルアルコール <10~15%>	トルエン <2~3%>	アセタール
クロトンアルデヒド	<i>n</i> -ブチルアルデヒド <11%> <i>n</i> -ブタノール <trace>	ブテン <trace>	アセタール
メシチルオキシド (100%)	MIBK <95%>	2-メチルペンタン <~5%>	ケタール
スチレン (100%)	エチルベンゼン <98%>	(未確認)	付加化合物

2) 洗浄触媒

反応物質	エタノール溶媒		<i>n</i> -ヘキサン溶媒	
	反応率 (%)	生成物	反応率 (%)	生成物
アセトン	—	(<i>iso</i> -プロピルアルコール)	—	(<i>iso</i> -プロピルアルコール)
<i>n</i> -ブチルアルデヒド	~3	<i>n</i> -ブタノール	~2	—
ベンズアルデヒド	~15	ベンジルアルコール	~15	ベンジルアルコール
クロトンアルデヒド	>36	<i>n</i> -ブチルアルデヒド <~20%> <i>n</i> -ブタノール <~2%> ブテン 未確認物質	~3.3	<i>n</i> -ブチルアルデヒド <~1.3%>
メシチルオキシド	>85	MIBK <~80%> 2-メチルペンタン <~5%>	~96	MIBK <86%> 2-メチルペンタン <~10%>
スチレン	~100	エチルベンゼン <~100%>	~100	エチルベンゼン <~100%>

反応温度：30℃，溶媒：50 ml，反応物質：1 ml

< > 内は反応物質初量に対する生成率を示す。

3.3 スチレンおよびメシチルオキシドの水素化におけるみかけの活性化エネルギー

表 2 からわかるように、スチレンおよび MO では炭素二重結合の水素化が 100% 近く起こるから、水素吸収速度の温度依存性により水素化反応のみかけの活性化エネルギーを求めることができる。図 2 は、非洗浄触媒および洗浄触媒についてのおおの Arrhenius plot を示す。ただし、ここでは反応物質初濃度はおおの場合について一定であるから、反応速度定数 k のかわりに反応初速度 r の対数を縦軸にとった。図 2 から求めたみかけの活性化エネルギーは次のとおりである。

非洗浄触媒	MO (エタノール-水溶媒)	5.0 kcal/mol
	スチレン (")	5.0 "

図 2 Arrhenius プロット

触媒量：Pt=0.03 g，溶媒：50 ml

◎：MO 0.5 ml (非洗浄触媒)，○：スチレン 0.5 ml (非洗浄触媒)，●：MO 1 ml (エタノール溶媒)，⊙：スチレン 1 ml (エタノール溶媒)，●：MO 1 ml (*n*-ヘキサン溶媒)，○：スチレン 1 ml (*n*-ヘキサン溶媒)

洗浄触媒	MO (エタノール溶媒)	4.6 kcal/mol
	スチレン (")	5.7 "
	MO (<i>n</i> -ヘキサン溶媒)	12.3*5 "
	スチレン (")	9.5 "

n-ヘキサン溶媒についてのみ、Arrhenius plot は極大値が現われ、20℃ 以上の範囲ではみかけの活性化エネルギーが負になること、また非洗浄触媒やエタノール溶媒の場合に比べて大きなみかけの活性化エネルギーを持つことの理由については、まだ十分に検討していない。

3.4 水素化反応初速度に対する pH 効果

著者らは先にボウ化ニッケル触媒では、オレフィン、ケトン、アルデヒドの水素化反応速度に対する pH 効果が顕著であることを示した²⁾。そこで、ホウ化白金触媒でも同様な効果が現われるかどうか調べるために、洗浄操作により溶媒を 80% エタノールにおきかえた Brown 法触媒を用いて、種々の物質に対する pH 効果を調べた。塩酸あるいは水酸化ナトリウムを加えない場合の反応混合液の pH は約 5 である。図 3 には、水素吸収初速度の pH による変化を示した。図 3 からわかるように、みかけの反応速度はやや酸性側で比較的大増大する。またカルボニル基の水素化は、強アルカリ側で幾分速くなり、特にベンズアルデヒドについては強アルカリ側では副反応が抑制され、ベンジルアルコールのみが生成する。スチレンについては、pH の両端の測定値を除いて、ほぼ水素収量に相当するエチルベンゼンが生成し (98% 以上)、分解生成物は特に認められなかった。MO については、強アルカリ性の場合を除いて、水素吸収量の 80% 以上がメチルイソブチルケトン (MIBK) になり、酸性側ではわずかにカルボニル基の水素化分解が起こり、2-メチルペンタンが生成した。また、クロトンアルデヒドについては、強アルカリ側で付加化合物 3-エトキシ-*n*-ブチルアルデヒドおよびアセトアルデヒドが少量生成したが、水素吸収量に対する *n*-ブチルアルデヒドの収率は、酸性になるほど低下した。以上の結果から、一般に酸性側で水素化分解や縮合などの副反応が起こりやすく、アルカリ性側ではそれが

*5 *n*-ヘキサン溶媒の場合は 15℃ 以下の範囲で求めた値である。

図3 水素化反応初速度に対する pH 効果

触媒量: Pt $\approx$ 0.03 g, 溶媒: 80% エタノール 50 ml, 反応物質濃度: 約 2 vol%, 反応温度: 30°C

⊙: スチレン, ○: MO, ●: クロトンアルデヒド, ○: ベンズアルデヒド, ⊙: メチルエチルケトン
ただし, メチルエチルケトンについては反応初期 20 分間の水素吸収量で示した。

比較抑制されるといえる。またアルカリ性になると、炭素二重結合の水素化速度は減少し、カルボニル基の水素化速度は増大する傾向がみられた。しかし、MO やクロトンアルデヒドのような不飽和カルボニル化合物については、すべての pH において、炭素二重結合の水素化が優先的であり、pH の調節によって不飽和アルコールを得ることは、ホウ化ニッケルの場合と同様に困難であった。

3.5 クロトンアルデヒドの選択的水素化反応

3.5.1 金属塩添加効果 白金触媒を用いた場合にカルボニル基の水素化を促進することがすでに知られている第一鉄イオンをはじめ、コバルト、ニッケルや、炭素二重結合の水素化を抑制するとされている亜鉛および同族のカドミウムを、イオンの形であらかじめ触媒混合液に加え、イオンの種類や、添加量によるクロトンアルデヒド水素化生成物の分布およびクロチルアルコールの

収率の変化を調べた。クロトンアルデヒドの添加量は 1 ml (12.1 mmol), 溶媒はエタノール 50 ml である。

表3は反応温度 30°C, 常圧の場合で、カドミウム (140 min) 以外はすべて反応時間 30 分後に分析した値を示している。表4はオートクレープを用いて、初期圧力 6 気圧、および 10 気圧にした場合で、反応温度は室温 (約 25°C) である。

常圧実験の結果から、第一鉄イオンを加えた場合にクロチルアルコールの生成率が最も大きくなることがわかった。ついで効果の大きいのはコバルトイオンである。イオンの添加量は、本実験の範囲 (白金 1 mol に対して 0.1~2 mol) では、クロチルアルコールの生成率にはあまり大きな影響を与えないようである。ニッケルイオンを添加した場合は、クロチルアルコールも少量生成するが、*n*-ブチルアルデヒドの生成が圧倒的に多く、カルボニル基の選択的水素化能は低下する。また、鉄、コバルトおよびニッケルのうちでは、反応速度が大きいほど、クロチルアルコールの生成率が低くなる傾向を持っている。いずれの場合も、クロトンアルデヒドの誘導体で最終的にはブタノールにまで水素化される未確認物質が生成し、これは溶媒中の水の量がふえるにしがって減少した。亜鉛およびカドミウム塩を同程度加えた場合は反応がほとんど停止した。

次に加圧実験の結果では、生成物の種類は常圧の場合とほぼ同様であるが、クロチルアルコールの生成率は初圧が大きいほど増大する。また、反応時間 90 分位になると、必ず *n*-ブタノールの生成がみられる。

表4によれば、第一鉄イオンを白金とおよそ等モル量加え、10 気圧あるいはそれ以上の加圧で約 1 時間反応させた場合に、カルボニル基の水素化のみが選択的に起こり、クロチルアルコールが最も収率よく得られる。この結果は Rylander ら⁹⁾の担体付白金触媒による収率⁶⁾にはおよばないが、山岸¹⁰⁾のカドミウム添加ラネー銅触媒を用いた場合⁷⁾より温和な条件で同程度に反応が進むことがわかった。

コバルト(II)イオンの場合は、炭素二重結合の水素化が少し起こり *n*-ブチルアルデヒドが生成する。また、鉄(II)やコバルト(II)イオンの添加量が少なくなるほど、*n*-ブチルアルデヒドや、さらに *n*-ブタノールが生成しやすくなる。これは常圧実験でははっきり現われなかったイオン添加量の影響やイオン種による差が、加圧することによって強調されたものと考えられる。

さらに鉄イオンの効果を検討するため、第二鉄(III)イオンを等モル加えてみたところ、表4-(2)に示すように、炭素二重結合の水素化がかなり起こり、同じ反応時間での変化率が大きくなった。また、二、三種の未確認物質や水素化分解によるブテンの生成がわずかにみられ

表3 クロトンアルデヒド選択水素化における金属塩添加効果 (その1)

添加イオン	添加量 (ml)	反応初速度 (mmol/min·g-Pt)	水素吸収量 (mmol)	CA残量 (mmol)	変化率 (%)	生成物			CrOH 生成率 (%)
						nBA (mmol)	CrOH (mmol)	その他	
Co ²⁺	0.1	1.59	1.09	9.75	9.0	0.35	0.36	未確認物質 (A)	15
	0.5	1.68	1.27	9.71	10.5	0.44	0.57		24
	1.0	1.43	0.93	10.0	7.7	0.22	0.40		19
	2.0	1.25	0.88	10.7	7.3	0.25	0.29		21
Ni ²⁺	0.1	3.85	2.69	8.59	22.2	2.29	trace	"	—
	0.5	3.43	2.27	8.81	18.8	1.87	0.11		3.3
	1.0	4.35	3.05	8.28	25.2	2.30	0.23		6.0
	2.0	3.07	2.14	9.28	17.7	1.79	0		0
Fe ²⁺	0.1	1.28	1.03	10.1	8.5	0.13	0.50	"	25
	0.5	0.97	0.77	10.3	6.4	0.12	0.38		21
	1.0	0.76	0.58	10.6	4.8	0.07	0.31		21
	2.0	1.18	0.88	10.3	7.3	0.13	0.38		21
Cd ²⁺	1.0	0.12	0.21	10.6	1.7	0	0	"	"

$$\text{変化率}(\%) = \frac{\text{CA初量} - \text{CA残量}}{\text{CA初量}} \times 100$$

$$\text{CrOH 生成率}(\%) = \frac{\text{CrOH 生成量}}{\text{CA初量} - \text{CA残量}} \times 100$$

CA: クロトンアルデヒド, nBA: *n*-ブチルアルデヒド, CrOH: クロチルアルコール

*6 触媒 (5% Pt/C) 2 g + 0.0002 mol FeCl₃ + 0.0003 mol AgNO₃ のとき、収率 99.5%。

*7 触媒量 約 5 g, 反応温度 188°C, 水素仕込圧力 90 kg/cm², 反応時間 10 hr のとき収率 80.3%。

10) 山岸和夫, 浜田新平, 新井秀男, 横尾 寛, 有機合成化学, 24, 54 (1966)。

表4 クロトンアルデヒド選択水素化における金属塩添加効果 (その2)

1) 6 気圧の場合

添 加 イ オ ン	添 加 量 (ml)	反応時間 (min)	CA残量 (mmol)	変 化 率 (%)	生 成 物				CrOH 生 成 率 (%)
					nBA (mmol)	CrOH (mmol)	nBuOH (mmol)	そ の 他	
Fe ²⁺	0.1	30	10.23	15.5	trace	0.98	0	未確認物質 (A)	37
		60	9.15	24.4	"	1.80	trace		61
		90	8.11	33.0	"	2.51	0.30		63
	0.5	30	10.53	13.0	0	0.67	0	"	36
		60	9.89	18.3	0	1.39	0		63
		90	9.03	25.4	0	1.87	trace		61
	1.0	30	10.68	11.7	0	0.66	0	"	47
		60	9.65	20.2	0	0.78	trace		32
		90	8.84	26.9	0	2.17	trace		67
Co ²⁺	0.1	30	8.41	30.5	0.50	1.42	trace	"	39
		60	6.58	45.6	1.16	2.34	0.37		42
		90	5.59	53.8	1.12	3.22	0.60		50
	0.5	30	9.91	18.1	0.15	0.69	0	"	32
		60	8.80	27.3	0.33	1.31	trace		40
		90	7.83	35.3	0.32	2.09	0.25		49
	1.0	30	9.48	21.7	0.26	1.28	0	"	49
		60	8.27	31.7	0.34	2.33	trace		61
		90	7.02	42.0	0.34	3.34	0.27		66

nBuOH: n-ブタノール

2) 10 気圧の場合

添 加 イ オ ン	添 加 量 (ml)	反応時間 (min)	CA残量 (mmol)	変 化 率 (%)	生 成 物				CrOH 生 成 率 (%)
					nBA (mmol)	CrOH (mmol)	nBuOH (mmol)	そ の 他	
Fe ²⁺	0.1	30	9.20	24.0	trace	1.67	trace	未確認物質 (A)	58
		60	7.06	41.7	"	3.36	0.33		73
		90	5.35	55.8	"	4.94	0.55		77
	0.5	30	9.33	22.9	0	1.66	0	"	60
		60	7.45	38.4	0	3.27	0.20		70
		90	6.02	50.2	trace	4.73	0.37		78
	1.0	30	10.22	15.5	0	0.88	0	"	47
		60	9.05	25.2	0	2.07	0		68
		90	7.93	34.5	0	3.15	trace		76
Co ²⁺	0.1	30	9.32	23.0	0.59	0.78	0	"	28
		60	8.00	33.9	0.83	1.50	trace		37
		90	7.09	41.4	0.90	2.40	0.26		48
	0.5	30	9.51	21.4	0.29	1.02	0	"	39
		60	8.28	31.6	0.47	1.78	0.22		47
		90	7.07	41.6	0.53	2.77	0.25		55
	1.0	30	9.18	24.1	0.21	1.43	trace	"	49
		60	6.92	42.8	0.63	2.79	0.26		54
		90	5.54	54.2	0.27	4.27	0.61		65
Ni ²⁺	1.0	30	7.51	37.9	1.44	0.33	0.26	未確認物質 (A, B)	7.2
		60	6.07	49.8	1.72	0.37	0.50		6.1
		90	5.37	55.6	1.36	0.44	0.86		6.5
Fe ³⁺	1.0	30	8.68	28.3	0.27	1.42	0.17	"	42
		60	6.34	47.6	0.52	2.82	0.58		49
		90	3.91	67.7	0.75	4.02	1.32		49
blank (水 1 ml)		30	5.45	55.0	3.20	trace	0.19	プ テ ン	—
		60	4.73	60.9	3.56	trace	0.35		—
		90	3.07	74.6	5.10	0.40	0.54		4.4
[Pd ₂ B] Fe ³⁺	1.0	30	trace	~100	9.24	0	0	未確認物質 (C, D)	0
		60	"	~100	8.74	0	0		0
		90	"	~100	8.33	0	0		0

表5 共沈触媒によるクロトンアルデヒドの選択水素化

1) 1 気圧, 30°C (反応停止付近)

触 媒	モル比 (Me/Pt)	反応時間 (min)	反応初速度 (mmol/ min·g-Pt)	水 素 吸 収 量 (mmol)	CA残量 (mmol)	生 成 物				CrOH 生 成 率 (%)
						n-BA (mmol)	CrOH (mmol)	n-BuOH (mmol)	そ の 他	
Fe-Pt	0.2	100	6.2	10.30	1.92	5.03	0.85	0.93	未確認物質 (B)	8.3
	1.0	15	14.6	7.48	2.87	5.01	0.76	0.35		8.2
Co-Pt	0.5	50	12.0	8.18	2.33	5.76	0.42	0.38	未確認物質 (D) プテン "(C, D)	4.3
	1.0	150	15.8	15.20	0.71	7.01	0.14	2.02		1.2
Ni-Pt	0.2	100	7.4	7.34	3.53	4.27	0.24	0.42	未確認物質 (B, D) プテン "(C, D)	2.8
	1.0	150	16.2	16.28	0.60	6.65	0	3.18		0

2) 10 気圧, 室温

触 媒	モル比 (Me/Pt)	反応時間 (min)	CA残量 (mmol)	変 化 率 (%)	生 成 物				CrOH 生 成 率 (%)
					n-BA (mmol)	CrOH (mmol)	n-BuOH (mmol)	そ の 他	
Fe-Pt	1.0	30	0.63	94.8	6.68	0.59	1.90	プ テ ン	5.1
		60	trace	~100	6.18	0.36	3.54		~3
		90	0	100	4.56	0	5.31		0
Co-Pt	1.0	30	1.12	90.7	7.20	0.44	1.12	プ テ ン	4.0
		60	trace	~100	7.66	0.28	2.11		~2.3
		90	0	100	6.78	0	3.06		0

た。しかし、何も加えない場合に比較すると、変化率や *n*-ブチルアルデヒドの生成率は小さく、クロチルアルコールの生成率は大きくなっており、第二鉄(III)イオンの効果は、第一鉄(II)イオンの効果を少し弱めたものに等しい。これは、Adams らの報告¹¹⁾にあるように、カルボニル基の水素化を促進するのは第一鉄(II)イオンであり、第二鉄(III)イオンが反応初期に第一鉄(II)イオンに還元される間は、炭素二重結合の水素化も進行していると考えれば説明できる。また、比較のために、ホウ化パラジウム触媒を用いて、まったく同様に第一鉄(II)イオンの効果を調べたが、10 気圧下でもクロチルアルコールや *n*-ブタノールの生成はまったくみられず、*n*-ブチルアルデヒドのみが、ほぼ 100% 生成した。したがって、白金と鉄(II)イオンとの組合せが、カルボニル基の選択水素化に有効であると考えられる。

次に、第一鉄(II)イオンは、1) 単にカルボニル基の水素化を促進する¹¹⁾のか、2) 炭素二重結合の水素化を抑える¹²⁾ために相対的にカルボニル基の水素化が進行するのか、あるいは、3) 炭素二重結合とカルボニル基が近接している場合に初めてカルボニル基の水素化を促進する⁹⁾のかを調べるために、初圧 10 気圧、常温で、第一鉄(II)イオンを白金と等モル加えて、*n*-ブチルアルデヒドおよびクロチルアルコールの水素化を行なった。その結果、*n*-ブチルアルデヒドの水素化は、鉄(II)イオンによりほとんど促進されず、鉄(II)イオンを添加してもしなくても *n*-ブタノールの生成は 90 分後に 2~3% であった。また、クロチルアルコールの水素化は鉄(II)イオンにより完全に抑制され、*n*-ブタノールはまったく生成しなかった。鉄(II)イオンを加えない場合には、クロチルアルコールは 100% 反応し、*n*-ブタノールと水素化分解生成物ブテンが得られた。これらの結果から第一鉄(II)イオンは、炭素二重結合の水素化や、カルボニル基の水素化分解を抑制し、かつ、炭素二重結合とカルボニル

11) W. H. Carothers, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1071 (1923); W. H. Carothers, R. Adams, *ibid.*, 46, 1675 (1924).

12) J. W. Kern, R. L. Shriner, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1147 (1925).

基が近接している場合に後者の水素化を促進する効果を持つことがわかった。炭素二重結合とカルボニル基が近接している必要性は、電子的な構造(共役系)にあるのか、あるいは幾何学的な構造にあるのかを明らかにするには、さらに検討を要する。

3・5・2 共沈触媒によるクロトンアルデヒドの選択水素化 金属イオンのみがカルボニル基の選択水素化に有効なのかどうかを知るために、金属塩化物を触媒調製前に加えることにより、鉄、コバルト、ニッケルと白金との共沈触媒を作り、同様の実験を行った。表5から明らかなように、共沈触媒の場合は、反応速度が著しく増大し、変化率も大きい、これは炭素二重結合の水素化速度が大きいことによるもので、クロチルアルコールの生成率は一般に低く、また、二、三の副反応を伴う。加圧にするとクロトンアルデヒドはほとんど100%反応して、*n*-ブチルアルデヒドからさらに *n*-ブタノールあるいは *n*-ブタンにまで水素化が進行し、クロチルアルコールの生成率はむしろ低くなる。したがって、共沈触媒の形で鉄を加えても、カルボニル基の選択水素化にあまり効果がなく、やはり鉄イオンが炭素二重結合の水素化を抑制し、カルボニル基の水素化を促進する効果を持つものと考えられる。

4 総 括

4・1

ホウ化白金触媒の調製法には、Brown 法と Balandin 法が報告されているが、著者らは、調製が簡単でかつ触媒活性の再現性がよいという点から、前者を用いた。この触媒の BET 表面積は

12.8 m²/g であり、また、X 線回折の結果から、この触媒は白金とそのホウ化物の混合物と考えられる。

4・2

触媒の吸着水素は、弱吸着水素量約 6 ml/g-Pt が測定されたが、強吸着水素は観測されなかった。

4・3

触媒は、オレフィンの水素化に極めて高い活性を示し、ついでケトン、アルデヒドの順で、カルボニル基は水素化分解を受けやすい。

4・4

メシチルオキシドおよびスチレンの水素化に対するみかけの活性化エネルギーは、エタノール溶媒で 5 kcal/mol 前後であった。

4・5

触媒の水素化活性に対する pH の影響は、ホウ化ニッケルの場合ほど顕著でないが、酸性では水素化分解などの副反応が起こりやすく、アルカリ性ではそれが比較的抑制される。

4・6

クロトンアルデヒドの選択的水素化反応に対する金属塩の添加効果は、Adams らの白金触媒と類似の結果を示した。触媒に第一鉄イオンを白金とおおよそ等モル量加え、10 気圧、常温という温和な条件で約 1 時間反応させた時に、カルボニル基の水素化のみが選択的に起こり、クロチルアルコールが約 70% の収率で得られた。なお、白金と鉄との共沈触媒の形で鉄を加えても、カルボニル基の選択的水素化反応には効果がなかった。

酸化反応におけるモリブデン酸ビスマスの活性と構造^{*1}

(昭和 44 年 1 月 20 日 受理)

大 段 恭 二・梅 村 純 郎・山 田 慶 照^{*2}

組成を種々変えた Mo-Bi 系触媒上でのプロピレンのアンモ酸化反応について研究を行なった。

その結果、ビスマスとモリブデンの原子比が 1:1 と 2:3 のものが活性および選択性において優れ、さらにこの系の化合物は X 線分析から、Bi₂O₃・3 MoO₃, Bi₂O₃・MoO₃, 3 Bi₂O₃・MoO₃ および Bi₂O₃・2 MoO₃ の組成のものが認められた。また一般に報告されているビスマスとモリブデンの原子比が 1:1, 4:1 のものは上記モリブデン酸ビスマスの混合物であった。

さらに、この系の触媒の赤外吸収スペクトルの研究は、この酸化反応がモリブデンに二重結合性に結合した酸素原子と関連があることを示唆した。

1 緒 言

モリブデン-ビスマス系酸化物触媒がオレフィンのアンモ酸化および酸化反応¹⁾に使用されているが、その組成はほとんど明らかにされていない。最近、この系の化合物の研究がさかんになり、Bi₂O₃・MoO₃, Bi₂O₃・2 MoO₃, Bi₂O₃・3 MoO₃, 2 Bi₂O₃・MoO₃, 3 Bi₂O₃

・MoO₃ で表わされるものが報告²⁻⁶⁾されているが、各報文でまちまちの結果が得られている。

また、これらの化合物とオレフィンの酸化およびアンモ酸化の活性との関連、ならびにこの化合物の構造および表面状態と触媒作用との関連あるいはこの化合物の活性種についてはほとんど報告がなく、一部 Schuit ら⁶⁻⁹⁾によって報告されているのみであ

*1 この報文を「アンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスからなる触媒によるプロピレンのアンモ酸化に関する研究(第1報)」とする。

*2 Kyoji OHDAN, Sumio UMEMURA, Keisho YAMADA 宇部興産株式会社中央研究所：山口県宇部市小串。

1) 日特公 昭 36-5870。

2) J. W. Mellor, "Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry XI" (1930) p. 640.

3) V. G. Goltow, *Zeit. anorg. allm. Chem.*, 298, 64 (1958).

4) I. N. Belyaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 579 (1962).

5) L. Ya. Erman, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, 1174 (1964).

6) G. C. A. Schuit, *J. Catalysis*, 4, 581 (1965).