トルエン水素化反応における溶媒効果^{*1}

(昭和 46 年 6 月 3 日 受理)

吉田 俊久・慶伊 富長^{*2}

アルコール系溶媒中でルテニウム黒触媒によるトルエン水素化反応の溶媒効果を研究した。

各種アルコール溶媒では水素化速度に対する溶媒効果を $1/D$ (溶媒の誘電率) で整理できることから、トルエン水素化反応においては触媒表面上のプロトンが反応に関与していることを推察した。さらに、 n -プロパノール-水系およびエタノール- n -ヘプタン系混合溶媒で媒質効果を検討したところ、 n -プロパノール-水系では $1/D$ で整理できたが、エタノール- n -ヘプタン系では単純な整理はできなかった。

固体触媒を用いた液相水素化反応における溶媒効果を調べると、アルコール溶媒では媒質効果を $1/D$ で整理できるが、各種溶媒では溶解パラメーター、 δ で整理できる場合もある。

1 緒 言

接触水素化反応における溶媒効果は複雑であり、規則性を見出すことは容易でない。

最近、Rylander¹⁾は白金族金属触媒に限定して水素化反応における溶媒効果をしらべているが、体系化するまでにはいたっていない。Augustine ら²⁾はプロトン溶媒中の水素溶解量が水素イオン濃度と相関があり、反応中間体としての触媒上のカルボニウムイオンと関連づけようとしているが、非プロトン溶媒については触れていない。

Harada ら³⁾および Nishimura ら⁴⁾は溶媒の誘電率と反応速度の相関を報告している。

著者らは、前報^{*1}でルテニウム黒によるトルエン水素化におけるアルコール溶媒の媒質効果を報告した。本報では、さらに得られた詳細な結果について報告する。

2 実 験

2.1 触媒と試薬

ルテニウム黒：前報⁵⁾に記載の方法により塩化ルテニウム (日本エンゲルハルト (株) 製) をホルマリン還元して調製した。

トルエン：和光純薬工業 (株) 特級品を精留し、110.7~110.8°C 留分を用いた。

溶媒アルコール：和光純薬工業 (株) 特級品をそのまま用いた。

水素：市販シリンダーガスを還元銅上および液体窒素冷却のアルミナ充填トラップを通して精製した。

2.2 分 析

ガスクロマトグラフィーによった。カラム：ODPN 25 wt %-

C-22, キャリヤーガス：ヘリウム, 流速：100 ml/min, カラム温度：70°C。

2.3 装置と操作

装置は定圧ガス吸収装置で、その詳細および操作については前報⁵⁾に記載のとおりである。

3 結果と考察

3.1 各種アルコール溶媒

常温常圧でのトルエン水素化機構はつぎのように考えることができる⁶⁾。

トルエン, 1-メチルシクロヘキセン, メチルシクロヘキサンのモル分率を X , Y , Z とすれば、この機構から求まる速度式より、

$$Y = \frac{S}{r-1} (X - X^r) \quad (2)$$

となる。ここに、 $S = k_1/k_1 + k_3$, $r = k_2/k_1 + k_3$ である。

メタノールおよびエタノール溶媒中でのトルエン水素化の経時変化を図 1 に示し、図 2 に X と Y の関係を示す。

溶媒の反応速度への影響として非イオン性では、分散力および静電力によるものが考えられており、前報⁵⁾でも紹介したとおり、 $A+B \rightarrow M^* \rightarrow$ 生成物なる反応を例にとれば分散力によるものは、

$$RT \ln k/k_0 = V_A(\delta_A - \delta_S)^2 + V_B(\delta_B - \delta_S)^2 - V_{AB}(\delta_A - \delta_S)(\delta_B - \delta_S) \quad (3)$$

$V_A + V_B \equiv V_{AB}$ とすれば

$$RT \ln k/k_0 = C_1 \delta_S + C_2 \quad (4)$$

となり、 $C_1 = 2(V_A \delta_A - V_{AB} \delta_A - V_B \delta_B)$, $C_2 = (V_A \delta_A^2 + V_B \delta_B^2 - V_{AB} \delta_A^2)$ である。

静電力によるものは、

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N}{RT} \frac{D-1}{2D+1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{r_{AB}^3} \right) \quad (5)$$

6) 吉田, 青沼, 工化, 73, 1931 (1970)。

*1 前報, 吉田, 岩本, 青沼, 慶伊, 工化, 73, 2344 (1970)。

*2 Toshihisa YOSHIDA, Tominaga KEIJI 東京工業大学工学部化学工学科: 東京都目黒区大岡山。

1) P. N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press Inc., New York, 1967.

2) R. L. Augustine, et al., *J. Org. Chem.*, 34, 1075 (1969).

3) K. Harada, K. Matsumoto, *J. Org. Chem.*, 33, 4467 (1968).

4) S. Nishimura, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 499 (1969).

5) 吉田, 岩本, 慶伊, 工化, 71, 1779 (1968)。

図1 トルエン水素化の経時変化

Ru 黒: 4.78×10^{-5} Atom, P_{H_2} : 1 atm, $Me\phi$: 0.236 mol/l
 ●印: 20°C, EtOH 溶媒, ○印: 0°C, MeOH 溶媒

図2 X と Y の関係

80 wt % *n*-PrOH-20 wt % H_2O 系溶媒, 20°C
 Ru 黒: 4.78×10^{-5} Atom, P_{H_2} : 1 atm
 ○: トルエン 0.236 mol/l, ●: トルエン 2.36 mol/l
 (Yおよび1-X軸は10倍に拡大してある)

によって与えられる。Powling ら⁷⁾は式(5)の代わりに次式を用いるべきことを報告している。

$$\ln k/k_0 = C_3 - C_4 \left(\frac{D-1}{2D+1} \right) \frac{\rho}{M} \quad (6)$$

また, Berson ら⁸⁾は溶媒極性パラメーター Ω_{20} と D の間に

$$\Omega_{20} = 0.0251 \left[\frac{D-1}{2D+1} \cdot \frac{10^3 \rho}{M} \right] + 0.472 \quad (7)$$

の関係を発見し, Herbrandson ら⁹⁾は

$$\Omega_{25} = 0.133 + 0.471 \delta_{25} \quad (8)$$

を発見したことから, 見掛け上式(3)と式(5)の間の区別は出来ず, 式(4)および Powling らの(6)式にしたがう前報の結果^{*1}が理解できる。

初期速度 ($k_1 + k_3$ に相当) R と δ の関係を示したのが図3で

図3 水素化初期速度と δ の関係

20°C, $Me\phi$: 0.236 mol/l, P_{H_2} : 1 atm
 4.78×10^{-5} Atom, Ru 黒, R : mol/l·min

図4 溶媒効果における圧影響

20°C, 4.78×10^{-5} Atom, Ru 黒
 ●: 80~140 atm, ○: 1 atm

ある。不均一接触反応では触媒の作用が強いため, 媒質効果が不明瞭になることも考えられるので, 並行反応の速度比 k_3/k_1 を求め, δ との相関を調べたのが図4である。図4には前報の結果も記載してあるが, 水素圧 100~150 atm の結果も記載したところ水素圧 1 atm の結果と平行な関係が得られた。

最近, Augustine ら²⁾は $\Delta^{1,9}$ -オクタロン-2 の水素化においては誘電定数 D と水素化速度およびシス-デカロンの生成量の間に相関がなく, プロトン溶媒においてのみ溶媒への水素溶解量との間に良い相関が成立したことを報告している。本結果は Augustine らの結果と反するものである。

さきに, S は水素圧の増大とともに減少することを報告した⁶⁾。したがって, このことから水素溶解量の増大にともない (k_3/k_1) は増大することになる。メタノールとエタノールの水素溶解量としてブゼン吸収係数を調べてみると,

$$\alpha_{MeOH} = 0.0861 \text{ ml/ml-MeOH}, \alpha_{EtOH} = 0.0769 \text{ ml/ml-EtOH}^{10)}$$

10) H. Stephen, T. Stephen, "Solubilities of inorganic and organic Compounds," Vol.1, part 1, Pergamon Press, (1963).

7) J. Powling, H. J. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1815, 4353 (1951).

8) J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 297 (1962).

9) H. F. Herbrandson, F. R. Neufeld, *J. Org. Chem.*, 31, 1140 (1966).

となり、図4より得られる $(k_3/k_1)_{\text{MeOH}} < (k_3/k_1)_{\text{EtOH}}$ を理解することができず、Augustine らの結果と異なり (k_3/k_1) は水素溶解量に依存しないことがわかった。

水素溶解量と水素化速度の間に単純な関係がないことは、Maxted ら¹¹⁾や Antropov ら¹²⁾による Pt 上でのクロトン酸およびアリルアルコールの水素化においても報告されていることである。以上のことから、不均一系接触反応においても媒質効果の存在は明らかであり、この媒質効果が k_1 , k_3 に現われる訳である。

三井¹³⁾は、芳香環の水素交換または水素添加反応において最初にHが脱離すれば交換が行われ、 H^+ が分解すれば水素添加が行なわれると考えている。そこで溶媒の H^+ の解離の容易さも反応に影響を与えとも考えられるので、イオン性分子間反応への溶媒の影響を調べた。

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{NZ^2e^2}{2DRT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_*} \right) \quad (9)$$

となり、これはイオン-中性分子間反応で起こる媒質効果を表わす式¹⁴⁾である。

$1/D$ で図3, 4の結果を整理すると、図5となり一応の相関が

図5 水素化初期速度および $\log(k_3/k_1)$ と $100/D$ の関係

●: $P_{\text{H}_2} = 80 \sim 140 \text{ atm}$ ○: $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

表1 プロトン溶媒 (Protic Solvents) の溶媒特性

	自己プロトン授受反応定数 ^{a)} (pK_{H} , mol ² /l ³ , 25°C)	α (ベンゼン吸収係数) ^{b)} (ml/ml ² sol, 25°C)	$10^3/D$ (25°C)	$10^3 \rho \left(\frac{D-1}{2D+1} \right)$ (M)	δ ^{c)}
Water	14.00	0.0182	1.273	27.6	23.2
MeOH	16.68	0.0861	3.06	11.7	14.5
EtOH	18.88	0.0765	4.11	8.0	12.7
1-PrOH	19.43	—	4.97	6.15	11.9
2-PrOH	20.80	0.075	5.46	6.0	11.5
1-BuOH	—	—	5.58	4.95	11.4
i-BuOH	—	—	5.65	4.95	10.7
2-BuOH	—	—	6.33	4.9	—

a) J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, "Solute-Solvent Interactions", Marcel Dekker, 1969, p. 199; R. Schaal, A. Tèzè, *Bull. Sec. Chim. France*, 1961, 1783.

b) 文献 10)

c) 文献 *3

11) E. B. Maxted, V. Stone, *J. Chem. Soc.*, 454 (1938).

12) L. I. Antropov, T. I. Pochekaeva, *Zh. Fiz. Khim.*, 27, 1710 (1953).

13) 三井生喜雄, "接触還元反応 (上)", 東京化学同人, 1970, p. 33.

14) K. J. Laidler, "Reaction Kinetics, No. II, Reactions in Solution", Pergamon Press, 1963.

ある。また、溶媒の自己プロトン授受反応定数を調べたところ、この pK_{H} にも良い相関がみられた。第一級アルコール間では媒質効果を δ で整理することができたが、各種アルコールを総括して判断すると、媒質効果は $1/D$ で整理する方が妥当であろう。表1に溶媒の諸定数を示す。

3・2 1-プロパノール-水系およびエタノール-*n*-ヘプタン系混合溶媒

1-プロパノールと水の混合溶媒で水素化を行なわせたときの結果を図6, 7に示す。

(k_3/k_1) は水が増大するにつれて増大している。混合溶媒の溶媒極性を用いて整理すると*3, 図7に示すように $\log(k_3/k_1)$ と $1/D$ の間に良い直線関係が成立している。媒質効果を $1/D$ で整理できたことは、1-プロパノール-水混合溶媒においてもイオンが反応に関与していることを示唆しているので、触媒表面上の H^+ が反応を支配していると考えられる。

次に、*n*-ヘプタン-エタノール混合溶媒系での結果を図8に示す*4。 $1/D$ および δ (加成性が成立する*5) で整理したが良い相

図6 水素化初期速度と *n*-PrOH- H_2O 混合溶媒

Ru 黒: $4.78 \times 10^{-5} \text{ Atom}$, P_{H_2} : 1 atm, 20°C

Me ϕ : 2.36~0.236 mol/l

図7 $\log(k_3/k_1)$ と *n*-PrOH- H_2O 混合溶媒

20°C, P_{H_2} : 1 atm. ●: 純 *n*-PrOH 溶媒

*3 *n*-PrOH- H_2O 系の D は次の文献によった。G. Åkerlöf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 4125 (1932).

図 8 $\log(k_3/k_1)$ と EtOH-*n*-ヘプタン混合溶媒
20°C, P_{H_2} : 1 atm, ●: 純 EtOH 溶媒

関があるとは結論できない。1-プロパノール-水系のプロトン溶媒に較べて、より異質溶媒間の混合系だから、選択的溶媒和に相当する現象、すなわち、触媒表面相には媒質相とは大いに異なる濃度変化が起きていると考えられる¹⁵⁾。

3.3 液相水素化反応における媒質効果

3.3.1 媒質効果の存在しない場合 川井ら¹⁶⁾はホウ化パラジウム触媒を用いて、シンナムアルデヒドの炭素-炭素二重結合(C=C)とカルボニル基(C=O)の競争水素化を行ない溶媒効果を検討した。C=O水素化率はクロロホルムで高い値を得たが、他の溶媒では一定である。アルコール溶媒ではC=Cが水素化されて2,3-フェニルプロピオンアルデヒドが生成すると、溶媒と反応してアセタールを生ずるため、他の溶媒と同一には扱えない。結果を δ で整理したのが図9であるが、媒質効果は存在しない。

3.3.2 アルコール溶媒 Augustine ら²⁾はオクタロンの水素化をPd触媒上で行ない、生成物としてシスおよびトランス-デカロンを得た。この結果を(トランス体/シス体)と $1/D$ で整理してみたのが図10である。中間体としてカルボニウムイオン

図 9 媒質効果の存在しない例

●: アルコール溶媒

*4 EtOH-*n*-ヘプタン系の D は次の文献によった。J. Timmermans, "The Physico-Chemical constants of Binary Systems", Vol.2, Interscience, New York, (1959).

*5 J. L. Gardon, *J. Paint Technology*, 38, No. 492, 43 (1966).

15) 戸倉仁一郎, 有機合成化学, 21, 598 (1963).

16) 川井美登子, 今中利信, 寺西士一郎, 日化, 90, 42(1969).

図 10 アルコール溶媒による媒質効果

を考慮するため、 $1/D$ で整理できることに無理

はない。三井および今泉¹⁷⁾は光学活性 2-フェニル-2-フェノキシプロピオン酸エチルの接触水素化分解を行なったが、生成物の光学活性保持および反転率の比と $1/D$ は良い相関があり、また、Nishimura ら^{4,18)}はルテニウム触媒を用いてメトキシアニリンの初期水素化速度を $1/D$ で整理しているが、アルコール溶媒のみに限ると良い相関がある。

表2に以上の結果を記載した。いずれもアルコール溶媒と反応中間体と考えられるカルボニウムイオンの間に、触媒表面を介して相互作用を推論できる場合である。

3.3.3 溶解パラメーター δ で整理できる場合 Harada ら³⁾は

図 11 媒質効果を溶解パラメーター δ で整理できる例

17) 三井生喜雄, 今泉 真, 工化, 68, 816 (1965).

18) S. Nishimura, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 240 (1971).

表 2 アルコール溶媒における媒質効果の存在する例

		$\ln k = (C_1/D) + C_2$				
水素化および水素化分解	触 媒	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	水 素 圧 (kg/cm^2)	Kinetic Parameter : k	備 考	文 献
$\Delta^{1,9}$ -Octalone-2 → (trans+cis) Decalone	Pd-Charcoal	20	常 圧	$\left(\frac{\text{trans}}{\text{cis}}\right)$ of product	—	2
光学活性 2-フェニル-2-フェノキシプロ ピオン酸エチル→光学活性体	Raney-Ni	室 温	常 圧	$\left(\frac{1-\text{光学活性保持率}}{\text{光学活性保持率}}\right)$	i -PrOHが異常	17
p -Methoxyaniline → + MeOH	Ruthenium hydroxide	80	80~100	シクロヘキシルアミンの生 成速度	—	4
m -Xylene- α, α' -diamine →水素化分解	Ruthenium hydroxide	120	70~100	水素化分解生成物の生成初 期速度	—	18

表 3 媒質効果を溶解パラメーター δ で整理できる例

		$RT \ln k = C_1\delta + C_2$					
水素化および水素化分解	触 媒	温 度 (°C)	水 素 圧 (atm)	Kinetic Parameter : k	備 考	文 献	
α -Keto Acid $\longrightarrow$ α -Amino Acid	Pd-Charcoal	室 温	2.8	$\left(\frac{\text{Optical purity}}{1-\text{Optical purity}}\right)$	H ₂ O が異常	3
の水素化分解	Raney-Ni	室 温	常 圧	$\left(\frac{\phi\text{-CH(Me)-CH}_2\text{NH}_2\text{(II)}}{\phi\text{-C(Me)}_2\text{NH}_2\text{(III)}}\right)$	—	19	
3-Oxo- $\Delta^{4,5}$ -Steroid の水素化	Pd-C	室 温	常 圧	(5 β /5 α) Product of Choles- tenone or Testosterone	—	20	
$\Delta^{1,9}$ -Octalone-2 $\longrightarrow$ (trans+cis) oecalone	Pd-Charcoal	20	常 圧	$\left(\frac{\text{trans}}{\text{cis}}\right)$ of Product	Acetonitrile と CCl ₄ が異常	2	

α -ケト酸より光学活性 α -アミノ酸を生成する反応を Pd 触媒で行ない、光学純度と誘電率が直線関係にあることを示したが、式(4)にしたがい δ と (光学純度/1-光学純度) の間には図 11 のような極めて良い相関が存在している。同様の結果は Augustine ら²⁾ の非プロトン溶媒におけるオクタロンの水素化、杉および三井¹⁹⁾ の 2-メチル-2-フェニルアジリジンの水素化分解、McQuillin ら²⁰⁾ の 3-オキソ- $\Delta^{4,5}$ -ステロイドの水素化でも存在した。

Harada らおよび杉らの反応はいずれも C-N 結合の開裂を含

むものであり、Augustine らおよび McQuillin らの反応は α, β -不飽和ケトンの水素化であり、アルコール溶媒におけるよりもイオン性の少ない反応中間体を経て水素化分解および水素化反応が起こっていると考えられる。表 3 にこれらの結果を整理してみた。

本研究は渡辺記念学術奨励会の援助にもよった。深謝いたします。

19) 杉 義弘, 三井生喜雄, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, (5), 1489 (1970).

20) F. J. McQuillin, W. O. Ord, P. L. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 5996 (1963).