の影響を検討する一つの目安として、気-液側液相物質移動抵抗に対する、細孔内拡散を含む反応抵抗の比 (α) を取りあげた。そして α に対する操作変数の寄与の大きさを定量的に表現した。すなわち、 α を小さくするのに有効な操作条件を得るための基準として、移行操作点を N_e , V_{sc} , f_c で定義し、これらの間には、

実験的に次の関係が成立することを明らかにした。

$$N_e = 16.6 f_c^{-0.42} V_{sc}^{0.50}$$

上式で計算される N_e と実際に操作しようとする N とを比較することにより、有効な操作条件の決定が可能となった。

固体酸を触媒とする 4-メチル-2-ペンタノールの脱水反応

(昭和 46 年 1 月 21 日 受理)

山口 力・清水弘美・松田考司・高垣衡蔵・田部浩三^{*1}

固体酸触媒として Al_2O_3 , SiO_2 , ZnS , $NiSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ およびアルカリで被毒した Al_2O_3 を用い、4-メチル-2-ペンタノールの脱水反応を流通系反応装置により 150~250°C で行ない、生成する 4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-シス-2-ペンテンおよび 4-メチル-トランス-2-ペンテンをガスクロマトグラフィーで定量した。各種触媒の酸強度、酸量、酸の種類とこの反応に対する活性、選択性との関係について次の結果を得た。1) プレンステッド酸 (B 酸) もルイス酸 (L 酸) もともに活性であるが、L 酸の方が活性が高い。2) $H_0 = 4.8 \sim 6.8$ 程度の弱い酸点も活性であり、活性は有効酸量と関係する。3) 4-メチル-1-ペンテン/4-メチル-2-ペンテンおよび *cis*-4-メチル-2-ペンテン/*trans*-4-メチル-2-ペンテンの選択率はともに B 酸の場合に小さく L 酸の場合に大きい。また L 酸の強度が小さいものほど大きい。これらの結果から、このアルコールの脱水反応はオキシニウムイオンからカルボニウムイオンになる径路、オキシニウムイオンを経ないでカルボニウムイオンになる径路およびカルボニウムイオンにならないでオレフィン生成する径路でおこり、どの径路を主として通るかは触媒の酸の種類 (B 酸と L 酸) と酸強度によって支配されることを明らかにした。

1 緒 言

4-メチル-2-ペンタノールを脱水すると種々のオレフィンが得られるが、その中の 4-メチル-1-ペンテン (1-P) は界面活性剤、テルペンの基本物質である 6-メチル-ヘプタノン-2 および ゲラニオール等の香料の合成原料として重要である。この脱水反応は古くはリン酸、硫酸、フロリジン、硫酸アルミニウム、アルミナなどを触媒として研究され、アルミナの場合は 1-P, *cis*-4-メチル-2-ペンテン (*cis*-P), *trans*-4-メチル-2-ペンテン (*trans*-P) の 3 種のオレフィンを生成するが、他の触媒では 4~5 種のオレフィンを生成することが報告されている¹⁾。近年 Lundeen ら^{2), 3)} は酸化トリウムや酸化ランタンなどのアクチニド系やランタニド系の金属酸化物を触媒とすると 1-P の選択率が 90% 以上となるという興味ある結果を見出し、大塚ら⁴⁾ は酸化トリウムの触媒特性はその塩基性、酸性および結晶構造と関係があることを示している。

一般にアルコールの脱水は酸性物質により触媒されるが⁵⁾、最近塩基性の触媒作用も重要であることが指摘されている^{4, 6, 7)}。

また脱水に有効な酸強度の問題や^{8, 9)}、反応中間体としてのアルコキシドの問題¹⁰⁾について種々の研究が行なわれている。しかしながらそれらの多くの研究に用いられた触媒は主としてアルミナ等数種に限られており、また二級アルコールの脱水については触媒の酸性質を酸の種類、酸強度、酸量の観点からとりあげ、その性質と活性、選択性の関係を総合的に研究した例は少ない。よって本研究では Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$ の他新しい触媒として ZnS , $NiSO_4$, SiO_2 を用い、それらの酸性質と 4-メチル-2-ペンタノールに対する脱水活性、ならびに 1-P/2-P および *cis*-P/*trans*-P の選択性との関係を調べ、反応機構と触媒作用を明らかにすることを目的とした。

2 実 験

2.1 触媒とアルコール

アルミナは Al_2O_3 -I, Al_2O_3 -II および Al_2O_3 -III の 3 種類を用いた。 Al_2O_3 -I はキシダ化学(株)製活性アルミナ (8~14 メッシュ, Test No. 38863) を 500°C で 3 時間空气中で焼成したもので、 Al_2O_3 -II はアルミニウムイソプロポキシドを加水分解して得た水酸化物を 150°C, 24 時間乾燥後 800°C で 3 時間焼成した

*1 Tsutomu YAMAGUCHI, Hiromi SHIMIZU, Takashi MATSUDA, Kozo TAKAGAKI, Kozo TANABE 北海道大学理学部化学教室: 札幌市北 10 条西 8 丁目。

- 1) A. L. Henne, A. H. Matuszak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1649 (1944).
- 2) A. J. Lundeen, R. Van Hoozer, *ibid.*, **85**, 2180 (1963).
- 3) A. J. Lundeen, R. Van Hoozer, *J. Org. Chem.*, **32**, 3386 (1967).
- 4) 戸松俊春, 米田徳彦, 大塚 博, 油化学, **17**, 237 (1968).
- 5) M. E. Winfield, "Catalysis (ed. by P. H. Emmett)", Reinhold, New York, Vol. 7 (1960) p. 93.
- 6) H. Pines, J. Manassen, "Advances in Catalysis", Academic Press, New York, Vol. 16 (1966) p. 49.

- 7) H. Knözinger, A. Scheglila, *J. Catalysis*, **17**, 252 (1970).
- 8) M. Misono, Y. Saito, Y. Yoneda, *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam* (1965) p. 408.
- 9) V. A. Dzisko, M. Kolovertnova, T. S. Vinnikova, Yu. O. Bulgakova, *Kinetika i Kataliz*, **7**, 655 (1966).
- 10) イソプロピルアルコール, ベンジルアルコール, シクロヘキサノールなどの二級アルコールに関しては, D. Treibmann, A. Simon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 562 (1966); H. Knözinger, H. Bühl, E. Ress, *J. Catalysis*, **12**, 121 (1968); Y. Soma, T. Ohnishi, K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2215 (1969).

ものである。 Al_2O_3 -III はキシダ化学(株)製活性アルミナ (8~14 メッシュ, Test No. 59540) を NaOH で被毒したもので、一定濃度の NaOH 溶液に 24 時間浸漬し、 120°C 、24 時間乾燥後 500°C で 3 時間焼成して得た。被毒量は NaOH 溶液の濃度の減少から求めた。シリカゲルはキシダ化学(株)製のもの (20~40 メッシュ) を 720°C で 2.5 時間焼成したものを、硫化亜鉛は関東化学(株)製特級品を 400°C 、3 時間焼成したもの (16~24 メッシュ) をそれぞれ用いた。硫酸ニッケルは関東化学(株)製特級品 7 水塩を、硫酸アルミニウムは和光純薬(株)製特級品 18 水塩をそれぞれ所定温度で 3 時間焼成し 16~24 メッシュにそろえたものを用いた。粒度を短時間内にそろえた触媒はすべてガラス封管中に保存し、反応に使用する直前に開管して用いた。この操作中における空気中の湿気の影響がほとんど無視し得ることは松崎らによって確かめられている¹¹⁾。4-メチル-2-ペンタノールは東京化成(株)製試薬を精留して使用した。

2.2 触媒の酸性質の測定

種々の指示薬を用い、正ブチルアミンで滴定する方法¹²⁾で酸強度および酸量を求めた。用いた指示薬は、ペンザールアセトフェノン ($\text{pK}_a = -5.6$)、ジシナマルアセトン (-3.0)、ペンゼンアゾジフェニルアミン ($+1.5$)、ジメチルイエロー ($+3.3$)、メチルレッド ($+4.8$) およびニュートラルレッド ($+6.8$) である。酸性測定用試料は前項の触媒調製と同一条件で調製した。

2.3 実験方法

窒素をキャリアガスとする流通系反応装置 (図 1) を用い、恒温槽中の二つのアルコール溜 (A, B) で蒸気圧が一定 ($24.7 \text{ mmHg}/50^\circ\text{C}$) に保たれたアルコールを反応管 (R) に送り、触媒 (2 g) と接触させる。反応生成物は未反応アルコールとともに液体窒素でトラップして分析する。窒素ガスの流量はセッケン膜流量計 (FM) で測定し、アルコールの流量 (F) はその蒸気圧と窒素ガスの流量より求めた。接触時間は窒素ガスの流量をニードルバルブ (V) により変えることにより調節した。

アルコールのオレフィンへの転化率 (X) は日立ガスクロマトグラフ K 23, カラム充填剤 TCP 30% を用い、またオレフィン組成はヤナギモトガスクロマトグラフ GCG-2, カラム充填剤 Silicone DC 550/Bentone 34-Celite 545 を用いて分析した。

図 1 流通系反応装置

A, B: アルコール溜め, FM: セッケン膜流量計, E: 電気炉, R: 反応管, T: 熱電対, V: ニードルバルブ, C₁, C₂, C₃: コック

3 結 果

3.1 触媒活性

4-メチル-2-ペンタノールの 1-P および 2-P への転化率 (オレフィン収率 X) を接触時間 (W/F) に対して目盛ると、例えば 500°C 焼成硫酸ニッケルを触媒とした場合、図 2 のようになる。触媒活性は図の直線の傾斜 ($X/(W/F)$) から求めた。反応温度 170°C および 190°C 付近における Al_2O_3 -I, Al_2O_3 -II, SiO_2 , ZnS の活性を表 1 に示す。活性順位は Al_2O_3 -II > Al_2O_3 -I > SiO_2 > ZnS であった。 NiSO_4 および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の酸性は焼成温度により著しく変わることが知られているので¹³⁾、種々温度で焼成したものに付き反応温度 150°C における活性を求めたが、図 3

図 2 オレフィン収率と W/F の関係

触媒: 500°C 焼成 NiSO_4

表 1 各種触媒の活性

触 媒	反応温度($^\circ\text{C}$)	活 性 ^{a)}
Al_2O_3 -I	{ 170	35
	{ 186	80
Al_2O_3 -II	{ 170	~55
	{ 186	—
ZnS	{ 170	1.0
	{ 198	5.5
SiO_2	{ 167	1.9
	{ 190	3.3

a) $\text{ml/g} \cdot \text{min}$

図 3 NiSO_4 触媒の活性・選択性と焼成温度

反応温度 150°C

11) 松崎五三男, 福田安生, 小林龍朗, 久保浩一, 田部浩三, 触媒, 11, No. 6, 210 (1969).

12) O. Johnson, J. Phys. Chem., 59, 827 (1955).

13) K. Tanabe, T. Takeshita, "Advances in Catalysis", Academic Press, New York, Vol. 17 (1967) p.315.

図4 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 触媒の活性・選択性と焼成温度
反応温度 150°C

図5 アルカリ被毒による活性変化
反応温度 150°C

および図4に示すように、それぞれ 400°C および 320°C 付近で触媒活性の極大が観測された。

アルカリ被毒触媒 Al_2O_3 -III の活性は、図5に示すように NaOH の被毒量の増加とともに減少し、約 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の被毒によりほとんど活性を失う。活性低下の様相は γ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 を NaOH で被毒した場合の 1-ブタノールの脱水反応の活性低下⁹⁾ と類似している。

3.2 活性と酸性質との関係

Al_2O_3 -I、 Al_2O_3 -II、 SiO_2 および ZnS の酸強度と酸量を表2に、種々温度で焼成した NiSO_4 および NaOH 被毒 Al_2O_3 の酸性質をそれぞれ図6および図7に示す。表2に見られるように、 Al_2O_3 -II の酸強度は $H_0 > 4.0$ という弱いものであるが、活性は

表2 各種触媒の酸性

触 媒	酸 量 (mmol/g)					
	-5.6	-3.0	+1.5	+3.3	+4.8	+6.8
Al_2O_3 -I	+	+	0.665	0.765	0.753	0.850
Al_2O_3 -II	-	-	-	0	0.052	2.40
SiO_2	0	0.041	0.052	0.091	0.101	0.204
ZnS	-	0	0.054	0.10	0.173	0.322

図6 NiSO_4 触媒の酸性と焼成温度

—□—: $pK_a = -3.0$, —×—: $+1.5$, —△—: $+3.3$, —○—: $+4.8$, —●—: $+6.8$

図7 アルカリ被毒による酸性変化

○: $pK_a = +3.3$, △: $pK_a = +1.5$, ×: $pK_a = -3.0$

表1に見られるように大きい。これは $H_0 \leq +6.8$ の全酸量が大いことによる。 SiO_2 は $H_0 = -3$ 付近の強い酸性を示すが(表2)、活性が比較的小さい(表1)。これは $H_0 < +6.8$ の全酸量が少ないこと、および後述するようにB酸がL酸より低活性であることによる。 ZnS についても同様のことがいえる。図5と7は酸点をアルカリで被毒すると酸性および活性が著しく低下することを明らかに示している。図7から $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の NaOH で被毒した Al_2O_3 -III 触媒の $H_0 \leq +1.5$ における酸量は0であることがわかるが、その程度の被毒触媒はなお脱水活性を持っている(図5)。

以上の諸事実は、酸性質が脱水活性の主要な性質であり、この脱水反応に対して触媒の酸点はかなり弱いものまで活性であることを示している。弱い酸点も脱水に有効であるということは、ピ

リジン被毒触媒による三級ブタノールの脱水の場合の米田ら⁸⁾の結論と一致している。

図6に焼成 NiSO_4 の種々酸強度の酸量¹⁴⁾が示されているが、これらアミン滴定法で測定した酸量は B 酸量と L 酸量の和を与える¹⁴⁾。この酸量は 300°C 焼成のものでも大きい、脱水活性は図3に見られるように小さく、この酸量と活性の間には相関関係が見られない。しかし、吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルの結果によれば¹⁵⁾、 NiSO_4 の B 酸量の極大は $250\sim 300^\circ\text{C}$ 焼成のものに、また L 酸量の極大は 400°C 焼成のものに現われ、その L 酸量の焼成温度による変化¹⁵⁾は図3の活性変化と似ている。また SiO_2 は B 酸であることが知られており¹⁶⁾、このものの触媒活性が低いこと、および L 酸である Al_2O_3 が高活性であることと合わせて、一定酸強度の場合 L 酸が B 酸より活性であると考えられる。

一般に L 酸は水の存在により L 酸から B 酸への転換を起こすことが知られており、本実験でも反応によって生じた水の影響を考慮する必要がある。しかしながら、 Al_2O_3 触媒では水の存在によっては L 酸点の減少のみが観測され、B 酸点への転換は起こらないことが報告されており¹⁷⁾、この触媒に関しては水は被毒効果のみについて考慮すればよい。また仮りに L 酸→B 酸の転換が起こり得る触媒であっても、生成した B 酸点が低活性であろうことは SiO_2 の場合から推論でき、さらに反応中に活性上昇が認められないことは生成した B 酸点が特に高活性である可能性を否定する。

以上より L 酸→B 酸の転換が起り得ても實際上問題にならず、表1に掲げた活性も初期活性であるから反応によって生成した水の影響はほとんど無視し得るものと考えられる。

3.3 1-P/2-P および *cis*-P/*trans*-P の選択率

Al_2O_3 -II について 1-P/2-P の選択率を接触時間 (W/F) に対し目盛ったものを一例として図8に示すが、反応温度の上昇とともに選択率が減少する。 190°C 付近における各種触媒の選択率は図9に示すが、選択率は SiO_2 の場合接触時間に無関係でもっとも小さく、 ZnS 、 Al_2O_3 では大きい。後者の触媒では選択率が接触時間とともに減少しているが、これは 1-P が熱力学的に安定

図8 Al_2O_3 -II 触媒の 1-P/2-P 選択率と W/F

図9 各種触媒の 1-P/2-P 選択率と W/F

—○—: Al_2O_3 -II (反応温度 186°C), —×—: ZnS (198°C),
—●—: SiO_2 (190°C)

な 2-P へ異性化するためである。したがって接触時間が零における選択率を見ると、 SiO_2 がもっとも小さく、 Al_2O_3 がもっとも大きい。 ZnS はその間で Al_2O_3 よりやや小さい。 NaOH で被毒した Al_2O_3 -III では図10に見られるように、被毒量の増加にともない選択率が大きくなっている。

数種の触媒について、反応温度 190°C 付近の *cis*-P/*trans*-P の選択率を接触時間に対して目盛ったものを図11に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnS} > \text{SiO}_2$ の順に選択率は減少している。また Al_2O_3 -III では図12に示すように NaOH の被毒量を増加させるにしたがい *cis*-P/*trans*-P の選択率は増大する。

図10 アルカリ被毒による 1-P/2-P 選択率の変化

被毒量 (mmol/g) —●—: 0, —×—: 0.12, —△—: 0.20, —○—: 0.45
反応温度 150°C

図11 各種触媒の *cis*-P/*trans*-P 選択率と W/F

—○—: Al_2O_3 -II (反応温度 186°C), —×—: ZnS (198°C),
—●—: SiO_2 (190°C)

14) 田部浩三, 竹下常一, “酸塩基触媒, 産業図書 (1966) p. 165.

15) H. Hattori, S. Miyashita, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 印刷中.

16) 白崎高保, 岡田正秀, 水鳥武彦, 早川 格, 端 昭二, 日化, 85, 722 (1964).

17) E. P. Parry, *J. Catalysis*, 2, 371 (1963).

図 12 アルカリ被毒による *cis*-P/*trans*-P 選択率の変化
被毒量 (mmol/g) —●—: 0, —×—: 0.12, —△—: 0.20, —○—: 0.45

表 3 各種触媒の 1-P/2-P および *cis*-P/*trans*-P の選択率

触 媒	反応温度 (°C)	1-P/2-P	<i>cis</i> -P/ <i>trans</i> -P
Al ₂ O ₃ -I	150	0.58	3.2
	170	0.49	2.9
Al ₂ O ₃ -II	150	1.14	—
	170	0.58	5.5
NiSO ₄ -400 ^{a)}	150	0.28	1.2
Al ₂ (SO ₄) ₃ -350 ^{b)}	150	0.23	1.0
SiO ₂	190	0.23	0.35
ZnS	198	0.41	0.83
平 衡 値 ^{c)}	170	0.12	0.72

a) 400°C 焼成

b) 350°C 焼成

c) J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **36**, 559 (1946).

各種触媒の接触時間零に外挿した 1-P/2-P および *cis*-P/*trans*-P の選択率を表 3 に示した。

3.4 1-P/2-P および *cis*-P/*trans*-P の選択率と酸性質

表 3 に見られるように 1-P/2-P の選択率は Al₂O₃-II > Al₂O₃-I > ZnS > NiSO₄ > Al₂(SO₄)₃ ≈ SiO₂ の順に小さくなり, Al₂O₃-III の場合は図 10 に見られるように, NaOH の被毒量の増加とともに増加する。選択率のもっとも小さい SiO₂ は B 酸であり¹⁶⁾, それより選択性の大きい触媒はすべて主として L 酸である。L 酸を触媒とすると, 選択率はその L 酸の強度および塩基性の有無により変化する。L 酸とともに塩基性をも有する Al₂O₃ は^{18,19)} もっとも選択率大きく, その Al₂O₃ の中では酸強度の弱い Al₂O₃-II の方が大きい。塩基性がなく, L 酸を有する硫酸塩や ZnS²⁰⁾ は L 酸の強度の弱いものほど選択率は大きく, Al₂O₃ と SiO₂ の中間の値をとる。NaOH の被毒実験においても, L 酸である Al₂O₃-III の酸点が強力な被毒されるにつれて選択率は次第に大きくなっていくことがわかる。

cis-P/*trans*-P の選択率についてもほぼ同様のことがいえる。酸性質と選択性の関係は反応機構と関連させて次節でより詳細に考察する。

3.5 活性化エネルギー

Al₂O₃-I, ZnS, SiO₂ および種々温度で焼成した NiSO₄ を触媒とした場合の活性化エネルギー (*E_a*) を表 4 に示す。硫酸水溶液中三級ブタノールの脱水反応の *E_a*²¹⁾ を比較のため表中に示し

18) K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York, London (1970) p. 61.

19) G.-M. Schwab, H. Kral, *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam*, I. No. 20 (1964).

20) K. Tanabe, T. Yamaguchi, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **11**, 179 (1964).

である。300°C 焼成 NiSO₄ の表 4 各種触媒の活性化エネルギーを除きいずれの場合も均一系における *E_a* よりも小さい。

Al₂O₃-I の *E_a* は異常に小さいが, これは Al₂O₃ が塩基性を有し, 次節に述べるように酸・塩基両機能触媒作用を示すことと関連すると思われる。

4 反応機構と選択性

従来, アルコールからオレフィンを生成する反応の機構とし

て, オキソニウムイオン-カルボニウムイオン機構²²⁾ (E1 機構に含まれる) と協奏機構⁶⁾ (E2 機構ともいわれる) が一般に知られている。エタノールを例にとると (1) および (2) 式で表わされる。

(1) はアルコキシニウムイオン C₂H₅OH₂⁺ とカルボニウムイオン C₂H₅⁺ を中間体とするもので, 触媒が B 酸のときのみ起こり得る機構であり, (2) は C-H 結合の切断と C-O 結合の切断が同時に起る機構で, 固体触媒の場合には Al₂O₃ のように L 酸点と塩基点があるものが有効である。

以上の (1) と (2) の機構では, 本実験の結果を総合的に説明し難い。特に, L 酸強度の選択性への効果を説明し得ない。よって実験結果を説明し得る二級アルコールの脱水機構として (1) と (2) の他に L 酸触媒の場合にもカルボニウムイオンを生成するステップを組み入れた次の機構を考えた。

ここに A, B は触媒上の酸点と塩基点である。(I)-(II)-(III)の径路は B 酸を触媒とするアルコキシニウム-カルボニウムイオン機構であり, SiO₂ を触媒とする脱水反応はこの径路で起こる。この場合にはカルボニウムイオンができるので, 1-P/2-P の比は平衡値にもっとも近くなり, C-C の回転が自由なので *cis*-P/*trans*-P の比も平衡値に近くなるはずであるが, 実験結果はその傾向を示している。径路 (I)'-(IV) は協奏機構であり, C-H の H と C-OH の OH が同じ側からとれるシス脱離でも, Pines ら⁶⁾ のように H ととれる側が OH ととれる側と反対のトランス脱離 (この場合触媒の塩基点 B は反対側から働く) でも, いずれにせよ H⁺ と OH⁻ が同時にとれる機構である。一般に 1-オ

21) I. Dostrovsky, F. S. Klein, *J. Chem. Soc.*, 1955, 791.

22) W. S. Brey, Jr., K. A. Krieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3637 (1949).

レフィン/2-オレフィン および *cis*-オレフィン/*trans*-オレフィンの高選択率が得られるのはこの機構による²⁻⁴⁾。

さて、経路 (I)'-(II)'-(III) は L 酸点の A に吸着したアルコールから OH⁻ がまずとれてカルボニウムイオンを生成し、ついで H⁺ がとれてオレフィンを生成するもので、L 酸点の強度が非常に強く C-O 結合が容易に切れるときに可能な経路である。その場合は経路 (I)-(II) の B 酸の場合と同じくカルボニウムイオンを生成するので、1-P/2-P, *cis*-P/*trans*-P の値はいずれも平衡値に近づく。したがって L 酸の場合その強度の強い程 (II)' の経路で進む割合が増大し、選択率が減少するが、その強度が弱くなるにつれて C-O と C-H 結合の切断の容易さが接近してきて、(N) の経路を通る割合が大きくなり選択率は増大する。(I)' で触媒に吸着したアルコールが、Al₂O₃ の場合、表面 Al とアルコキシドをつくることが吸着赤外スペクトルから報告されているが^{10,23)}、4-メチル-2-ペンタノールの場合は明らかでない。しかし、アルコキシドをつくるとしても上記の選択性に関する議論は変わらない。

さて、上述の機構 (3) にもとづいて、本研究で用いた種々の触媒について 1-P/2-P および *cis*-P/*trans*-P の選択性を説明しよう。いずれの選択性についても、Al₂O₃-I と Al₂O₃-II では、

Al₂O₃-I の方が Al₂O₃-II より酸強度が大きいので (N) よりも (II)' の経路を通る割合が大きくなり、カルボニウムイオンを経るため選択率は小さい。しかしどちらの Al₂O₃ もかなりの塩基点をもっているので (N) の協奏機構を通る割合が多く、SiO₂ のようにカルボニウムイオンのみを経てオレフィンを生成する場合にくらべると選択率はいずれも大きい。Al₂(SO₄)₃ は NiSO₄ にくらべると酸強度が大きいので選択率も小さくなる。しかし硫酸塩の場合は Al₂O₃ のような塩基点をもっていないので選択率は小さくなる。ZnS は酸性も弱く塩基性もないので、選択率は Al₂O₃ より小さく、硫酸塩より大きい。NaOH 被毒実験で Al₂O₃ の L 酸点を被毒していくに従い選択率が大きくなることは、Al₂O₃ の酸強度が弱くなり (N) よりも (II)' の経路を通る割合が大きくなることでよく説明できる。

5 結 論

1. B 酸と L 酸では反応機構が異なり、同種の触媒で同じ強度の場合、L 酸の方が B 酸より高活性である。

2. L 酸の場合 $H_0=4.8\sim 6.8$ 程度の弱い酸点も有効であり、活性は有効酸量の大きいものほど大きい。

3. 1-P/2-P と *cis*-P/*trans*-P の選択性はともに L 酸を触媒にする方が B 酸の場合より大きく、L 酸の強度が小さいものほど大きい。また L 酸の強度が多小大きくとも塩基性がかなりあれば選択率は大きい。

4. 三つの反応経路を考えることによって、本研究に用いた 7 種の触媒の活性と選択性を説明した。

- 23) R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2094 (1962); A. A. Babushkin, A. V. Urarov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **110**, 581 (1956); R. O. Kagel, *J. Phys. Chem.*, **71**, 844 (1967); H. Arai, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Cat.*, **10**, 128 (1968); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 731 (1967).