Thermal Analyses of Boric Acid Esters of 2-Tridecanol

Nagaaki TAKAMITSU, Toshikazu HAMAMOTO and Taichiro NISHI

Central Research Institute, Ube Industries, Ltd.; Ube-shi, Yamaguchi, Japan

By the reaction of 2-tridecanol with metaboric acid in various mole ratios, three species of boric acid esters were prepared, and these esters were ascertained to be tri-2-tridecoxyboroxine [1], di-2-tridecoxyhydroxyborane[2], and tri-2-tridecylborate[3].

Thermal decomposition of these esters proceeded according to the first order law, and the initial decomposition rate constants were as follows:

$$\text{for [1], } 4.82 \cdot 10^7 \exp(-22.8 \cdot 10^3/RT) \text{ min}^{-1}$$

$$\text{for [2], } 9.27 \cdot 10^2 \exp(-11.0 \cdot 10^3/RT) \text{ min}^{-1}$$

$$\text{for [3], } 1.55 \cdot 10^3 \exp(-11.2 \cdot 10^3/RT) \text{ min}^{-1}$$

The yields of main products by the thermal decomposition of these esters were as follows: 96.2% tridecene from [1], 57.2% tridecene and 40.6% tridecanol from [2], and 49.2% tridecene and 47.2 tridecanol from [3].

It was found that the thermal behaviors of tri-2-tridecoxyboroxine are different from those of the other esters.

(日本化学会誌, 1972, p. 257~261)

ロジウム錯体触媒によるエチレンの二量化反応¹⁾

(1971 年 8 月 18 日 受理)

大倉 一郎・慶伊 富長*

近年、遷移金属錯体触媒によるオレフィンの二量化、オリゴメリゼーション、重合などの反応が数多く報告されている。錯体触媒の活性種形成には多くの場合アルキル金属が必要とされているが、 RhCl_3 、エチレン配位ロジウム錯体 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ はアルキル金属の非存在下でオレフィンの二量化活性を有する。この錯体触媒によるエチレンの二量化反応における触媒の作用機作を速度論的に調べた。その結果 RhCl_3 の場合、ブテン生成速度 $= kKP^2/(1+KP^2)C_0$ であった。ここで k , K : 定数, P : エチレン圧, C_0 : 触媒量である。ブテン異性化反応が無視できる実験条件下では 1-ブテン, *trans*-2-ブテン, *cis*-2-ブテンがおのおの独立に生成することがわかった。このことから中間体として π -アリル型を考えた。

一方, $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 触媒の場合, 反応初期においては 1-ブテンのみ生成し, ついでその異性化により *trans*-2-ブテンと *cis*-2-ブテンがほぼ当モルの割合で生成する。さらに二量化反応速度はエチレン圧に一次であることから, エチレン配位ロジウム錯体にエチレンが衝突し, アルキル中間体を經由する反応機構を考えた。

1 緒 言

金属-アルキル結合間へのオレフィンの挿入反応は重合反応, アルキル化反応, 二量化反応の素反応の一つとして興味をもたれている。この観点から, エチレンの $\text{TiBu}_4\text{-AlEt}_3$ 触媒による二量化反応²⁾, $\text{TiCl}_4\text{-Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ または $\text{MeTiCl}_3\text{-MeAlCl}_2$ 触媒によるオリゴメリゼーションが報告されている³⁾。同様に $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{-NiX}(\text{PR}_3)\text{-AlBr}_3$ あるいは $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}(\text{PR}_3)\text{-AlEtCl}_2$ 触媒は α -オレフィンを選択的に二量化するが, その活性と選択性は R に依

存することが知られている⁴⁾。これらの触媒系はすべて助触媒としてアルキルアルミニウムを含むがそれを必要としない触媒がある。その好例は RhCl_3 およびエチレン配位ロジウム錯体である。これらの触媒は合成が容易であり, しかも触媒構造が解明されている点からも挿入反応の研究に適した系と考えられる。Cramer は $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 錯体触媒によるエチレンの二量化反応を調べ, アルキル中間体を經由する反応機構を提案し, さらに RhCl_3 触媒によるエチレン二量化反応も $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 錯体を經由して進行すると推論している⁵⁾。しかし, RhCl_3 触媒による詳細な研究はないので本研究は RhCl_3 および $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ による

1) この論文を“ロジウム錯体触媒の作用機構 (第1報)”とする。

* 東京工業大学工学部, 東京都目黒区大岡山

2) H. Martin, *Angew. Chem.*, 68, 306(1956).

3) H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, *ibid.*, 74, 955(1962).

4) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinicke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 5, 151(1966).

5) R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4717(1965).

エチレン二量化反応の速度挙動を詳細に調べ、二量化反応に対する RhCl_3 および $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 触媒の作用機構の差異を明らかにすることを目的とした。

2 実験

2.1 使用薬品

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 日本エンゲルハルド株式会社製, エチレン: 日本石油株式会社提供, 純度 99%, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 塩酸, ブタン, シクロペンタンはすべて市販試薬特級品をそのまま使用した。

2.2 エチレン配位ロジウム錯体 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ の合成

Ward の方法⁶⁾にしたがって調製した。すなわち $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をメタノール溶媒 (水を含む) に十分溶解させ、これにエチレンガスを吹き込み室温で数時間静置して合成した。生成物は赤橙色の沈殿として単離することが可能で、メタノール、エーテルで数回洗浄後真空乾燥した。合成したエチレン配位ロジウム錯体の元素分析結果および IR 測定結果を以下に示す。

	Cl (wt %)	H	C	Rh
分析値	17.93	4.27	24.10	49.78
計算値	18.23	4.15	24.70	52.90
錯体の IR 吸収	実験値 1510 cm^{-1}			
	文献値 1515 cm^{-1}			

以上の結果は $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 錯体であることを示している。

2.3 実験方法

二量化反応は耐圧反応容器を使用し、加圧下で実験を行った。まず、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1.05 g を 35 wt % 塩酸 (10 ml) - エタノール (90 ml) の混合溶媒に溶かし触媒溶液 (40 mmol Rh/l) を調整した。この溶液 5 ml を 30 ml の耐圧反応容器に導入し、液体窒素を用い凍結、排気、融解をくり返し、十分脱気する。その後エチレンおよび内部標準物質を既知体積の真空系に所定量導入し、それを液体窒素でトラップした反応容器に導入する。窒素雰囲気中で閉せん後フリマゼ式恒温槽に浸し反応を開始する。このときをもって反応開始時刻とした。通常の実験条件は反応温度 40°C, エチレン圧 300 cmHg である。所定反応時間後、反応容器を液体窒素に浸し、反応を停止させる。反応容器を死体積の大きい真空系に接続し、トラップを除き発生ガスをガスクロマトグラフで分析した。なお、発生ガスが均一に混合するように注意する必要がある、死体積を大きくして十分放置してからサンプリングした。ここで液相に存在するブテン量は気相に存在するブテン量に比較して無視できうるので、気相に発生してくるブテン量をもって生成ブテン量とした。生成ブテン量の経時変化の一例を図 1 に示す。図 1 において反応時間 30 分~1 時間 (反応初期) でプロットした点と原点とを結び、その勾配をもって初期速度と定義した。反応中のエチレン圧はエチレン加圧下における溶媒へのエチレン溶解度をあらかじめオートクレーブを用いて求め、導入したエチレン量から溶解エチレン量を差し引いて求めた。反応中ブタンの発生が認められなかったため、内部標準物質としてブタンを使用した。高圧 (40 atm) での反応はオートクレーブを使用した。この場合には反応物質および内部標準物質をトラップして導入することが困難なので内部標準物質としてシクロペンタンを選び、あらかじめ触媒とともに反応容器に導入し、最後にエチレ

6) R. Ward, *Inorg. Chem.*, 1(3), 723(1962).

Fig. 1 The change of *n*-butene yield with reaction time under various pressure of ethylene (cmHg)

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol solution of EtOH+HCl) 5 ml
reaction temperature: 40°C

ンを導入する方法を用いた。ガスクロマトグラフ分析に使用したカラムは VZ-7, 全長 7 m で 40°C で使用した。

3 結果および考察

3.1 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ によるエチレンの二量化反応

反応は $[\text{HCl}]/[\text{Rh}]=10$ で行なった。この条件下では反応中にブタンの生成は認められなかった。なお、ガスクロマトグラフ分

Fig. 2 The change of initial rate with ethylene pressure

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol solution of EtOH+HCl) 5 ml
reaction temperature: 40°C

Fig. 3 $1/r_i$ vs. $1/P_0^2$ plot

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol solution of EtOH+HCl) 5 ml
reaction temperature: 40°C

析により C_0 成分と思われる生成物が多少認められたがその量は生成ブテン量に比較して無視しうることを確かめてある。ブテン生成の初期速度 (r_i) と反応中のエチレン圧との関係を図2に示す。この関係はつぎの(1)式で整理できる。このことは(1)式を変形した(2)式のプロット(図3)がよい直線性を示していることから確かめられる。

$$r_i = k \frac{KP_0^2}{1 + KP_0^2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{kKP_0^2} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

ここで, k, K : 速度定数, P_0 : エチレン初圧である。

生成したブテンはほぼ平衡組成 (40°C での平衡組成: 1-ブテン 7%, *trans*-2-ブテン 71%, *cis*-2-ブテン 22%) であり, 平衡値からのずれが最大の場合でも, 1-ブテン:*trans*-2-ブテン:*cis*-2-ブテン=2:5:3であった。(acac)₃Rh(C₂H₄)₂ 錯体ではエチレン圧増大にともないブテン異性化反応が抑制されることが報告されている⁷⁾。そこで RhCl₃·3H₂O でもエチレン圧増大にともない異性化反応が抑制される可能性があるので 1-ブテンの異性化反応へのエチレン添加効果を調べたところ異性化反応が抑制されることを確かめた。この事実を利用してつぎのように高エチレン圧を用い異性化反応を抑制して二量化反応を調べた。すなわち, エチレン圧 40 atm, 室温で反応を行ない, 内部標準物質としてシクロペンタンを用いた。生成ブテン量の経時変化を図4に示す。この場合にはエチレン導入時をもって反応開始時刻とした。ここでグラフが原点を通らないのは反応開始時刻の決め方によるものと思われる。図4はきわめて低反応率領域であるので, エチレン圧は十分高压である。したがって異性化反応は十分抑制されている条件であるから 1-ブテン, *trans*-2-ブテン, *cis*-2-ブテンが独立に生成していることがわかる。以上の結果は反応経路(a)を仮定することによって説明できる。

反応系中にエタノール, 水が存在するので RhCl₃ と C₂H₄ との

Fig. 4 The change of *n*-butene yield with reaction time
RhCl₃·3H₂O (40 mmol solution of EtOH+HCl) 15 ml
reaction temperature: room temperature
ethylene pressure: 40 atm
○: 1-butene, △: *cis*-2-butene, ●: *trans*-2-butene

7) R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2272(1966).

反応で HCl が生成することが考えられる。しかし, あらかじめ HCl を反応系内に入れてあるので HCl の濃度変化は無視でき, 錯体形成の平衡定数 K の内容に書き入れる必要はない。ロジウム触媒の初濃度 C_0 , 錯体濃度 C , エチレン圧 P としてつぎのように表わせる。

$$K = \frac{C}{(C_0 - C)P^2} \quad (3)$$

したがって

$$C = \frac{KP^2C_0}{1 + KP^2}$$

となり, ブテン生成速度 r は反応経路 (a) により次式で表わされることになる。

$$r = kC = \frac{kKP^2}{1 + KP^2} C_0 \quad (4)$$

反応初期においては $P = P_0$ となり (1) 式と一致する。つぎに各種ブテンが独立に生成するための中間体の型を考える。通常ブテンが金属に配位している状態として π -アリル型とアルキル型の2種類の型が知られている。異性化反応が抑制されている状態でアルキル型中間体を経由するものであれば 1-ブテンのみが生成するはずである。この場合, 実測された各生成ブテンの割合は 1-ブテン:*trans*-2-ブテン:*cis*-2-ブテン=4:2:1であった。さらにアルキル中間体すなわち半水素化状態を経由する反応は水素を添加すると反応速度が増大することが多い。二量化反応中に水素を添加しブテンの生成速度を測定した結果, 水素による影響は認められなかった。なおこの場合ブタンは生成しない。以上のことから中間体は π -アリル型⁸⁾であると考えた。初期速度の温度依存性を調べ, 見かけの活性化エネルギーは 13.6 kcal/mol と得られた (図5)。

3.2 [RhCl(C₂H₄)₂]₂ 錯体によるエチレンの二量化反応

この錯体を用いたエチレンの二量化反応も RhCl₃·3H₂O の場合と同様の操作条件下で行なった。ブテン生成量の経時変化は RhCl₃·3H₂O の場合と類似している。ブテン生成初期速度のエチレン圧依存性は図6のようにエチレン圧に一次である。高エチレン圧 (40 atm) におけるブテン組成の経時変化を図7に示す。反応初期においては 1-ブテンのみ, その後 *trans*-2-ブテンと *cis*-2-ブテンがほぼ等モルの割合で生成してくることがわかる。

Fig. 5 Arrhenius plot for the dimerization of ethylene
RhCl₃·3H₂O (40 mmol solution of EtOH+HCl) 5 ml
ethylene pressure: 300 cmHg

8) π -アリル型の存在はニッケル錯体の NMR 研究⁹⁾から立証されている。

9) H. Bönnemann, *Angew. Chem.*, 82, 699(1970).

Fig. 6 The variation of initial rate with ethylene pressure

$[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (40 mmol solution in EtOH+HCl) 5 ml
reaction temperature : 40°C

Fig. 7 The change of *n*-butene yield with reaction time

$[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (40 mmol solution of EtOH+HCl) 15 ml
reaction temperature : room temperature
ethylene pressure : 40 atm

○ : 1-butene, △ : *trans*-2-butene, ● : *cis*-2-butene

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 触媒の場合には各ブテンが独立に生成したのに対し $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ 触媒の場合にはまず 1-ブテンがついでその異性化により *trans*-2-ブテンと *cis*-2-ブテンが生成するという違いがある。以上の事実は $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ による二量化反応では Cramer の提案したアルキル中間体⁹⁾を経由する反応機構が妥当であることを示している。ロジウム錯体をエタノール溶媒に溶解するとエチレンがロジウム 1 mol あたり 2 mol 発生する。さらにエチレン加圧下ではロジウム錯体が単離できる。すなわちエチレンと溶媒とは容易に置換できうる。ロジウム錯体を 150°C で熱分解するとエチレンのみ発生し、ブテンの発生が認められないこ

Fig. 8 Arrhenius plot for the dimerization of ethylene
 $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (40 mmol solution of EtOH+HCl) 5 ml
ethylene pressure : 300 cmHg

とから、配位しているエチレン同志が反応するのではなく、配位エチレンと気相のエチレンとが反応する。さらに二量化反応速度はエチレン圧に一次であり、反応初期に 1-ブテンしか生成しないことから以下の機構を考えた。

ここで、S : 溶媒, K : 平衡定数, k : 速度定数である。

[B] の生成は [A] へのエチレン衝突によると考えてよい。ロジウム錯体濃度 C, 初濃度 C_0 , エチレン圧 P とすれば, 上記反応機構より

$$K = \frac{(C - C_0)P^2}{CS^2} \quad (5)$$

$$C = \frac{C_0 P^2}{P^2 - KS^2}$$

ここで $P^2 \gg KS^2$ ならば

$$\begin{aligned}
 \text{初期速度} &= kP_0C \\
 &= \frac{kC_0P_0^2}{P_0^2 - KS^2}P_0 \\
 &\doteq kP_0C_0
 \end{aligned}$$

となりエチレン圧に一次となることが理解できる。すなわち気相にエチレンが存在する反応条件下では配位エチレンが溶媒によってほとんど置換されていないことを示している。なお、初期速度の温度依存性より活性化エネルギーは 14.7 kcal/mol と得られた (図 8)。この数値は金属-アルキル結合あるいは金属-ヒドリド結合間へのオレフィン挿入反応の活性化エネルギー⁹⁾¹⁰⁾とよく一致している。

10) 河本圭司, 今中利信, 寺西士一郎, 日化, 89, 639(1968).

Ethylene Dimerization with Rhodium Complex Catalysts†

Ichiro OKURA and Tominaga KEIJI

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology;
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

The kinetics of ethylene dimerization with Rhodium complex catalysts has been carried out to clarify the reaction mechanism.

In case of RhCl_3 -catalyst, the rate of butene formation can be represented by

$$\frac{kKP^2}{1+KP^2} C_0$$

where C_0 is the concentration of the catalyst, P ethylene pressure and k , K are constant. It was found that ethylene retarded the butene isomerization reaction rate. Under such conditions that the butene isomerization is forbidden (under the ethylene high pressure), 1-butene, *trans*-2-butene and *cis*-2-butene were formed concurrently. A reaction mechanism via π -allyl intermediate was proposed, on the basis of the experimental results.

In the case of $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ -catalyst, 1-butene was the only initial product and *cis*- and *trans*-2-butene were produced at the equal rates by the isomerization of 1-butene. Since the rate of butene formation was first order with respect to ethylene pressure, the dimerization appears to occur via an alkyl intermediate which was formed between ethylene and the catalyst, and the formation of the intermediate seems rate-determining.

† Reaction Mechanism on Rhodium Complex Catalysts. I.

(日本化学会誌, 1972, p. 261~266)

酸化脱酸素芳香族化触媒のプロピレンによる還元反応

(1971 年 8 月 31 日 受理)

江 頭 誠・浦 部 素 直・清 山 哲 郎*

低級オレフィンの酸化脱酸素芳香族化反応の触媒作用に関して、リン酸ビスマス触媒 ($\text{Bi}/\text{P}=2$) と少量の Na_2O を含む酸化スズ触媒のプロピレンによる還元反応を 500~800°C で調べた。

リン酸ビスマス触媒は、接触酸化の反応条件下では $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (I), $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (II), モナツァイト型の $\beta\text{-BiPO}_4$ (III), 高温型の $\gamma\text{-BiPO}_4$ (IV) および $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (V) の混合物であるが、還元反応によって I および II は金属 Bi と III (または IV) に、V は金属 Bi に変わる。つまり $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$ の反応が起こる。酸化スズは $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^0$ の反応により金属 Sn に還元される。一方、プロピレンからは二酸化炭素、ベンゼンが生成し、還元反応初期のそれらの選択率は接触酸化の場合とほぼ同じである。これらの事実から酸化脱酸素芳香族化反応は触媒の酸化還元サイクル ($\text{Bi}^{3+} \rightleftharpoons \text{Bi}^0$ あるいは $\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^0$) で進んでいるといえる。還元の進行にともなう二酸化炭素生成量とベンゼン生成量の変化はたがいに異なる。前者はいずれの場合にも単調に減少するのに対し、後者は還元速度が比較的小さい低温では前者よりも速く、また高温では前者よりもゆるやかに減少する。

1 緒 言

プロピレンやブテンなどの低級オレフィンをリン酸ビスマスや酸化スズ触媒上で酸化すると、ベンゼンやキシレンなどの芳香族化合物が生成する¹⁾。この酸化脱酸素芳香族化反応はオレフィンのアリル位から水素が1個引きぬかれてアリル中間体が生じ、これが二量化、芳香族化するものであり、Sohio 法以来の種々の多成分系酸化触媒上でのアクロレインやアクリロニトリルへの酸

化反応などと同じ型の、いわゆるアリル型酸化に分類できる反応である。したがって本反応における触媒作用の解明は、広くアリル型酸化における触媒作用の体系化に結びつくものとして興味深い。この観点から、著者らはこれまで主として酸化ビスマス系および酸化スズ系触媒のプロピレン酸化能について検討を進め、2種のアリル型酸化反応の関係について若干の知見を得た^{2), 3)}。すなわち酸素酸ビスマス塩はいずれもアリル型酸化活性を示し、か

2) 江頭 誠, 麻生 功, 宇田泰三, 坂本光久, 清山哲郎, 触媒, 12, 92(1970)。

3) T. Seiyama, M. Egashira, T. Sakamoto, I. Aso, *J. Catal.*, 投稿中。

* 九州大学工学部応用化学教室, 福岡市箱崎町

1) T. Sakamoto, M. Egashira, T. Seiyama, *J. Catal.*, 16, 407(1970)。