各種貴金属触媒を用いたピレンおよびフルオランテンの 選択的水素化反応

(1986年2月1日受理)

持田 勲*・大平正人・坂西欣也・藤津 博

市販の5種の活性炭担持貴金属 (Pd, Pt, Rh, Ru, Rh-Ru, 担持率 5 wt%) 触媒を用いるピレンおよびフルオランテンの選択的部分水素化を試みた。標準反応条件 (250°C, H₂ 反応圧 50 kg/cm², 6時間) で触媒スクリーニングを行なったところ, ジヒドロピレン〔2〕, テトラヒドロピレン〔5〕については Pd/C, ヘキサヒドロピレン〔3〕,〔4〕については, Rh/C がもっとも高い収率を与えた。これらの触媒を用いて最適条件を探索したところ, ジヒドロ体については, 最大収率 48% (Pd/C, 200°C, H₂ 反応圧 70 kg/cm², 1時間), テトラヒドロ体〔5〕については, 84% (Pd/C, 150°C, H₂ 反応圧 70 kg/cm², 16時間) が得られた。

一方, フルオランテンについては, いずれの触媒を用いても, テトラヒドロフルオランテンが高収率 (80%) で得られた。

水素化生成物変化から, ピレンの水素化経路を提案した。さらに, 貴金属の種類と生成物選択性との関連について議論した。

1 緒 言

ピレン, フルオランテンなどの芳香族多環炭化水素の部分水素化体は, 石炭の一次液化反応や炭素繊維プレカーサーピッチの調製において, 高溶解能・高水素供与能を兼ね備えた優れた溶剤として威力を発揮することが知られている¹⁾²⁾。一方, これら芳香族多環炭化水素のファインケミカル的な利用においても, 重要な出発原料となる。このため, 部分水素化体の選択的合成法が望まれている。石炭液化溶媒などの調製にしばしば使用される Ni-Mo/γ-Al₂O₃ 触媒によって, ピレンなどの部分水素化反応を試みると, かなりの高圧が必要で, 特定の部分水素化体の選択率もたかだか 40% 程度である³⁾。Li-エチレンジアミンを用いる Benkeser 還元によるピレンの部分水素化反応も報告されているが⁴⁾, ジヒドロ体が主生成物であり, テトラヒドロ体の選択性は低い⁵⁾。ジヒドロ体は熱的に不安定で, 酸化により容易に重合する⁶⁾。貴金属触媒を用いた水素化⁷⁾⁸⁾ や, アルカリ金属を用いた水素化⁹⁾, Ni-

W/Al₂O₃ を用いた水素化¹⁰⁾なども報告されているが, 高い選択性は得られていない。

一方, フルオランテンは, 市販の NiMo/γ-Al₂O₃ 触媒でも, かなり高選択率で 1, 2, 3, 10 b-テトラヒドロフルオランテンを与えるが, この場合もかなりの高圧を必要とする。

著者らは, 石炭液化プロセスにおいて, 水素化工程がもっとも高圧を必要とすることに着目し, この工程の水素圧を低減することにより, 低圧液化プロセスを開発することを意図している。そこで本報では, 低温低圧下でも高い水素化能を有する各種の貴金属触媒 (Pd, Pt, Rh, Ru, Rh-Ru) を用いて, 温和な条件でピレンおよびフルオランテンを部分水素化し, 優れた液化溶媒となる部分水素化体を選択的に調製することを試みた。この結果, 触媒および水素化の最適条件の探索の過程で, 反応温度・反応時間に対する水素化生成物の変化を追跡した。これらの結果に基づき, ピレン, フルオランテンの水素化反応経路を議論した。

2 実 験

ピレン, フルオランテンおよび溶媒 (デカリン) は, 市販の特級試薬 (和光純薬 (株) 製) を使用した。触媒は, 市販のカーボン担持各種貴金属 (Pd, Pt, Rh, Ru, Rh-Ru) 触媒 (日本エン

- 九州大学生産科学研究所, 816 春日市春日公園
- 1) I. Mochida, Y. Moriguchi, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Takeshita, *Fuel*, **60**, 746(1981).
 - 2) I. Mochida, K. Takeshita, "Coal Liquefaction Fundamentals" ACS Symposium Series, **139**, 259(1981).
 - 3) I. Mochida, K. Otani, Y. Korai, H. Fujitsu, *Chem. Lett.*, **1983**, 1025.
 - 4) R. A. Benkeser, R. E. Robinson, D. M. Sauve, O. H. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3230(1951).
 - 5) I. Mochida, K. Tamaru, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Takeshita, *Carbon*, **19**, 213(1981).
 - 6) I. Mochida, K. Tamaru, Y. Korai, H. Hatano, *ibid.*, **23**, 237(1985).

- 7) P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.*, **45**, 2797(1980).
- 8) P. P. Fu, R. G. Harvey, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 415.
- 9) S. Friedman, M. L. Kaufman, I. Wedner, *J. Org. Chem.*, **36**, 694(1971).
- 10) J. Shabtai, L. Veluswamy, A. G. Oblad, *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.*, **23**(1), 107(1978).

Table 1 Catalytic activity of noble metals on carbon for hydrogenation of pyrene^{a)}

Catalyst	Conditions °C/kg·cm ⁻² /h	Conv. (%)	Yield/Selectivity (%)				
			[2]	[3]	[4]	[5]	Others
Pt/C	250/50/6	82	38	6.4	3.6	32	1.8
			46	7.7	4.3	39	2.2
Pd/C	"	87	40	5.5	3.9	35	2.0
			47	6.4	4.6	41	2.2
Rh/C	"	83	31	23	4.6	20	4.7
			37	27	5.6	25	5.5
Rh-Ru/C	"	85	26	28	6.9	16	8.5
			30	33	8.1	19	10
Ru/C	"	71	43	2.7	1.6	21	2.6
			60	3.8	2.2	30	3.7

a) Pyrene 2 g, Cat. 0.5 g, Decalin 10 g.

ゲルハルド (株) 製, 担持率 5 wt%) を用いた。

ピレンあるいはフルオランテン 2.0 g に, デカリン (溶媒) 10 g, 各種貴金属触媒を, ピレンに対しては 0.5 g, フルオランテンに対しては 0.2 g を電磁かきまぜ式オートクレーブ (内容積: 50 ml) に装入し, オートクレーブ内を窒素で置換し, ついで所定圧の水素を充填した。ピレンの水素化に対する触媒のスクリーニングでは, 反応温度 250°C, 反応圧力 50 kg/cm², 反応時間 6 時間を標準条件とした。ジヒドロ, テトラヒドロ, およびヘキサヒドロ体の選択合成においては, 反応温度, 反応圧力, 反応時間, および昇温速度の転化率ならびに選択率におよぼす影響を調べ, それぞれについて最適反応条件を探索した。

所定時間反応後, 放冷し, オートクレーブ内部を THF で洗浄して反応生成物を回収した。触媒を汙別したのち, 必要に応じて THF あるいはデカリンを減圧留去し, 生成物は, GC (FID 検出器, カラム: SE-30, 2 m, カラム温度: 100→270°C), 昇温速度: 10°C/min) により分析した。生成物の同定は, 既報の方法¹¹⁾ および市販品 (1, 2, 3, 6, 7, 8-ヘキサヒドロピレン) あるいは別途合成水素化体との比較, ならびに GC-MS, 分取後の ¹H-NMR スペクトルによった。得られた生成物の構造および略号は, 表 1 および 2 に示した。

3 結 果

3.1 ピレンの選択水素化反応に対する触媒のスクリーニング

表 1 にピレンの選択水素化反応に対する各種金属触媒のスクリーニングの結果をまとめた。反応温度 250°C, 反応圧力 50 kg/cm² 反応時間 6 時間の条件下では, これらの触媒の活性は, Ru/C がやや低い (転化率 71%) 以外はほぼ同じである。選択性は, Pt/C および Pd/C が [2], [5] の選択率がよく ([2]+[5]: 85% 以上), Rh/C および Rh-Ru/C は, [2], [5] の選択率が低いかわりに, [3] の選択率が比較的高い (約 30%)。

3.2 ジヒドロ体 [2] およびテトラヒドロ体 [5] の選択合成 [2] または [5] の選択合成にもっとも有効と考えられる Pd/C (表 1 参照) を用いて, 各種反応条件下 [2] の選択合成を試

Fig. 1 Selective hydrogenation of pyrene to dihydro-pyrene [2]

H₂ Press. 70 kg/cm², Cat. Pd/C
Temp. 150°C 200°C 250°C
Conv. ▲—▲ △—△ ●—● ○—○
[2] [5]

みた結果を図 1 に示した。反応水素圧 70 kg/cm² で, 反応温度を 150, 200, 250°C と変えて水素化反応を行なったところ, 各温度で転化率およびそれにもなる選択率の経時変化の様相は異なるものの, いずれの場合も [2] の最大収率は 50% 弱であった。反応温度 150 および 200°C での最大選択率は, それぞれ 73% (転化率 63%), 66% (転化率 72%) であった。その後, 反応時間の経過および転化率の増加とともに, [2] の選択率は次第に減少し, それに代わって 200°C (図 1: ■印) で代表して示したように [5] がいちじるしく増大した。つまり [2] は反応時間の経過とともに, 逐次的に [5] へと水素化が進んでいる。

Pd/C 触媒を用いて, [5] の選択合成を試みた結果を図 2 に示した。反応温度 150°C, 反応水素圧 70 kg/cm² の条件で, 転化率

11) Y. Nakatsuji, T. Kubo, M. Nomura, S. Kikkawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 618(1978).

Fig. 2 Selective hydrogenation of pyrene to tetrahydropyrene [5]

H₂ Press. 70 kg/cm², Temp. 150°C, Cat. Pd/C
 Conv. ●—●, [4] △---△, [7] ★—★
 [2] ○---○, [5] ■—■, [8] ☆—☆
 [3] ▲—▲, [6] □---□

および生成物収率の経時変化を追跡したところ、[2] および [5] がほぼ選択的に生成し、ほかの生成物はほとんど生成しなかった。反応時間を 16 時間に延長すれば、[2] を逐次選択的に [5] に水素化でき、[5] の最大収率 83% (選択率 84%) を達成することができた。

3.3 ヘキサヒドロ体 [3] の選択合成

[3] の選択合成を試みるために、触媒のスクリーニングで [3] の選択率が高かった Rh/C を用いて、反応温度 300°C、反応水素圧 70 kg/cm² の条件でピレンの水素化を行なった。図 3 にその転化率および生成物収率の経時変化を示した。昇温速度 8°C/min で反応温度 300°C に加熱した場合 (図 3a)), [3] が反応時間 2 時間で最大収率 50% で合成できた。このさい、反応時間

ゼロ (つまり昇温終了時点) で、すでに [2] および [5] が合わせて 55% も生成していることから、昇温過程における (つまり低温での) [2] および [5] の生成が、[3] の選択率向上の妨げになっていると予想できる。そこで高速昇温 (20°C/min) による水素化を行なってみたところ (図 3b)), [2] および [5] の昇温時の生成は抑制でき、[3] の収率は転化率とともに増大し、反応時間 2 時間で最大収率 52% (選択率 56%) に増えた。この時点で、すでにデカヒドロ体 [6] が 17%、ヘキサヒドロ体 [4] が 15% 生成しており、これらが [3] の選択率の向上を阻害していると推定される。さらに反応時間を延長すると、[3] の選択率は減少し、[6] がいちじるしく増加した。

ところで図 3a) において、[5] の減少とともに [3] (あるいは [4]) が増大する傾向があり、[5] から [3] (あるいは [4]) への水素化をともなった異性化反応経路の存在が示唆される。実際に [5] (テトラヒドロピレン) を 76% 含む水素化ピレンを調製し、反応温度 300°C、反応水素圧 70 kg/cm² で、Rh/C 触媒を用いて反応させた結果を図 4 に示した。反応開始後 1 分で [5] は急激に減少し、かわって [3] あるいは [4] のヘキサヒドロ体が増加した。さらに反応時間を延長すると、3 分で [3] の収率は最大 45% に達し、5 分では減少し始めた。一方、[4] の減少は 1 分後に始まり、それとともに [6] のデカヒドロ体が増加した。

3.4 フルオランテンの水素化

Pd/C 触媒を用いたフルオランテンの水素化反応結果を表 2 にまとめた。反応温度 150°C、反応水素圧 30 kg/cm²、反応時間 0.5 時間の穏和な条件で、すでに転化率は 100% に達し、生成物も 75% がデカヒドロ体であった。さらに穏和な反応温度 100, 75°C、反応時間 0.5 時間の条件では、それぞれ転化率は 100, 63% で、テトラヒドロ体 [2'] の選択率は、それぞれ 77, 88% であった。このように、フルオランテンはピレンにくらべて非常に水素化反応性が高く、テトラヒドロ体の選択合成も比較的容易にでき

Fig. 3 Selective hydrogenation of pyrene to hexahydropyrene [3]

a) Low heating rate 8°C/min, b) High heating rate 20°C/min

H₂ Press. 70 kg/cm², Temp. 300°C, Cat. Rh/C
 Conv. ●—●, [4] △---△, [7] ★—★
 [2] ○---○, [5] ■—■, [8] ☆—☆
 [3] ▲—▲, [6] □---□

Fig. 4 Hydroisomerization of tetrahydropyrene [5]

H₂ Press. 70 kg/cm², Temp. 300°C, Cat. Rh/C

[1] ●—●, [4] △---△, [7] ★—★

[2] ○---○, [5] ■—■

[3] ▲—▲, [6] □---□

Table 2 Catalytic hydrogenation of fluoranthene over Pd/C^{a)}

Conditions °C/kg·cm ⁻² /h	Conv. (%)	Yield/Selectivity (%)			
		[2']	[3']	[4'] +[5']	[6']
150/30/0.5	100	18	2.2	75	4.8
		18	2.2	75	4.8
100/20/0.5	100	77	13	9.7	0.3
		77	13	9.7	0.3
75/30/0.5	63	56	6.1	1.3	0.0
		88	9.6	2.0	0.0

a) Fluoranthene 2g, Catalyst 0.2g, Decalin 10g.

た。

4 考 察

各種貴金属触媒を用いたピレンの水素化反応結果から、図5に示したようなピレンの水素化経路が考えられる。太い実線で示したのが低温におけるおもな反応経路で、[1]から[2]、[2]から[5]、さらに[7]、[8]へと逐次的に反応が進む。したがってPd/Cを用いる低温の水素化では、反応を[5]の段階で止めることができ、[5]を高選択率、高収率で合成することができた。しかし、[2]から[5]への反応は速く、[2]を高収率で合成することはできなかった。これは、孤立した[5]のベンゼン環の水素化反応性がかなり低いのにに対して、[2]のフェナントレン骨格の中心の環の反応性が高いことを反映しているのであろう。

一方、Rh/C触媒を用いる高温の水素化反応では、[1]から[3]への経路が可能となり得る。同時に、[5]の[3]あるい

Fig. 5 Hydrogenation pathway of pyrene

は[4]への水素化をともなった異性化が進行した。こうして高速昇温(20°C/min), 300°C, 2時間の反応で、[3]を52%の収率で合成できた。しかし、[4]あるいは[6]もかなり副生し、これ以上の収率向上はできなかった。[3]をさらに高選択的に合成するためには、高温高圧下の短時間反応により[1]→[3]の経路の寄与を拡大するか、あるいは[5]→[3]への水素化をともなった異性化反応を選択的に進行させるような反応条件を探索する必要がある。

ジヒドロおよびテトラヒドロピレンの選択合成にはPd/C、ヘキサヒドロピレンの選択性向上にはRh/Cが適していた。Pdの場合に4,5-位から優先的に水素化され、つづいて9,10-位が水素化される理由としては、Harveyらが報告しているように¹¹⁾、Pdは局在化したπあるいはσ錯体の形成により、最小の結合非局在化エネルギーの領域であるK-region(つまり、4,5-位および9,10-位)に、協奏的に水素添加する機構が優先することが挙げられる。表3にピレンの反応性指数を掲げた¹²⁾。Pd触媒上では協奏的水素化のため、反応性のもっとも高い1-位置は、隣接位置の反応性が低いと優先せず、4,5-位置が水素化される。このことは、C₄-C₅結合がもっとも結合距離が短い(つまりもっとも結合次数が大きい)ことから理解できる¹³⁾。しかし、水素活性化能(エチレンに対する水素化能)の高いRh触媒を高温で使用すれば、1-位置の水素化が有利となり、[3]の収率が向上することが理解できる。発生期の水素を使用する還元的水素化では、1の位置の水素化が優先することが知られている¹⁴⁾。なお、[5]から[3]への水素化をともなった異性化は、高温で熱力学的に安定な[3]への平衡化反応として進行するのであろう。

図6にフルオランテンの水素化反応経路を示した。[1']から[2']への経路が、[1']から[3']へのそれより優先して進行し、その後の[4']、[5']への水素化反応も、比較的穏和な条件ですみやかに進む。表3によれば、1-および3-位置の自由原子価が大きく¹⁵⁾、この位置がまず優先的に水素化される。協奏反応を考えても、同様に2,3-位置の水素化が優先しよう。2-位に水素原子が導

12) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治, “改訂量子化学入門(上)”, 化学同人(1968) p.211.

13) V. Buss, H. D. Försterling, *Tetrahedron*, **29**, 3001 (1973).

14) A. Disp, *Beil*, **5**(1), 315(1942).

15) 日本化学会編, “化学便覧基礎編Ⅱ”, 丸善(1966) p.861.

Table 3 Reactivity indexes of pyrene and fluoranthene

Position	Localization energy (Lr)	Frontier electron density (fr)	Superdelocalizability (Sr)	Self-polarizability ($\pi\pi r$)	Free valence (Fr)
1	2.189	0.272	1.116	0.467
	2	2.549	0.000	0.829	0.395
	3	2.275	0.175	1.025	0.444
	4	2.275	0.175	1.025	0.444
1	1.61	0.167	1.049	0.453
	2	1.82	0.069	0.861	0.398
	3	1.54	0.284	1.137	0.470
	7	1.71	0.136	0.937	0.438
	8	1.76	0.086	0.909	0.409

Fig. 6 Hydrogenation pathway of fluoranthene

入されれば、残った孤立二重結合の水素化は速い。このため [2'] の生成が [3'] よりも優先する。[1'] → [2'] に比較して、孤立ベンゼン環を水素化することになる [2'] → [4'] あるいは [5']

の反応は遅く、したがっていずれの触媒でも [2'] の選択的合成は比較的容易である。フルオランテンのナフタレン環部分とベンゼン環部分とを結ぶ五員環の結合次数は小さく、また芳香族性の尺度となる反磁性磁化率は $A=42$ で、ベンゼン ($A=13.7$) とナフタレン ($A=30.5$) の和にほぼ等しいことから、両芳香環間の共役はほとんどないと考えられる¹⁰⁾。上で述べた [2'] の優先性は、ベンゼンとナフタレンの反応性の違いに起因すると考えられる。

ところで、フルオランテンはピレンに比較してかなり温和な条件下で、水素化が大きな速度で進行する。基質間の反応性が議論できるスーパーディロカリザビリティ (Sr) や自由原子価 (Fr) をもっとも反応性の高い隣接位置の和で比較すると、両者で大きな差はないか、むしろピレンの方がわずかながら大きい。詳細は不明であるが、局在化エネルギーの大きな差を反映しているのかも知れない。

16) 村田一郎, 山本景祐, 日本化学会編, “化学総説 No. 15, 新しい芳香族系の化学”, 学会出版センター (1977) p.228.

Selective Hydrogenation of Pyrene and Fluoranthene Using Various Noble Metal Catalysts

Isao MOCHIDA*, Masato OHIRA, Kinya SAKANISHI and Hiroshi FUJITSU

Research Institute of Industrial Science, Kyushu University; Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan

Selective hydrogenation of pyrene and fluoranthene to the corresponding partially hydrogenated derivatives was studied using noble metals on carbon under 30~70 atm of hydrogen. Pd/C catalyst was most selective to produce dihydro- [2] and tetrahydropyrene [5] with the best yields of 48% and 84% at 200°C and 150°C for 1 h and 16 h, respectively. The decreasing yield of [2] with the prolonged reaction time was due to its successive hydrogenation. Higher reaction temperature of 300°C and use of Rh/C catalyst were favorable for the production of hexahydropyrene [3]. Because of the favorable production of [2] and [5] at lower temperatures, rapid heating to the reaction temperature was suggested to be effective to obtain an increased yield of [3]. Hydrogenation of fluoranthene was more rapid and selective: the reaction using Pd/C catalyst at 100°C for 0.5 h at 20 atm provided tetrahydrofluoranthene in 77% selectivity at 100% conversion. Based on the product analyses in the course of the reactions, competitive and successive nature of pyrene hydrogenation were suggested. Hydrogenative isomerization of [5] to [3] was ascertained to occur in the reaction with [5].