シクロアルカン類の水素化分解

浅 原 照 三*・小 野 勝 道*

Hydrogenolysis of Cycloalkanes.

Teruzo ASAHARA* and Katsumichi ONO*

I. はじめに

小員環化合物に関する研究，特に異節環状化合物の開環反応，開環重合反応に関する研究は枚挙に暇がなく，これに関連してすぐれた総説がいくつか発表されている。

われわれは小員環化合物としてシクロアルカン類のみをとりあげ，しかもその水素化分解という非常に限定された反応を対象とした。これに関する文献をできるかぎり蒐集整理し，解説を試みた。読者諸賢の参考になれば幸甚である。

II. シクロアルカンの物理化学的性質

表 1¹⁻⁵⁾ 低級シクロアルカンの分子定数

	結合間隔		結合角		C-C 結合 解離エネルギー kcal/mol	生成の自由 エネルギー kcal/mol
	C-C(Å)	C-H(Å)	H-C-H	C-C-C		
シクロプロパン	1.52	1.07	120°	60°	57±2	24.98
シクロブタン	1.56	1.09	114±8°	90°	70±2	26.31
シクロペンタン	1.54	1.09	109.5°	109.5°	92±2	9.23
シクロヘキサン	1.54	1.10	109.5°	109.5°	95±2	7.59

シクロプロパンは二重結合性をもつといわれ，炭素-炭素結合間隔は通常の炭素-炭素結合よりもやや短かく，解離エネルギーは異常に低い。炭素-水素結合はエチレンのそれに似て SP² 混成に近い⁶⁾。またシクロプロパン環は他の不飽和結合と共役する能力をもっている^{7,8)}。シクロプロパンの特徴的な反応の一つに塩化白金酸との反応がある⁹⁾。得られた白金錯体は NMR による研究の

結果，シクロプロパン環が開いた下のように繰り返し単位をもつポリマーであることが証明された¹⁰⁾。

この反応は，シクロプロパンの炭素-炭素結合の解離エネルギーが小さいことを間接的に示している。

Coulson¹¹⁾ による量子化学的取り扱いによれば，シクロプロパンの一つの炭素原子が残りの二つの炭素原子と結合するために用いる軌道は互いに 104° の角をなしており，炭素-炭素結合は環の中心からみて外側に曲っているという結果が得られている。

シクロブタンは，通常の炭化水素よりも長い炭素-炭素結合をもち¹⁾，シクロアルカンのなかでも最大の生成自由エネルギーを示す。環は平面構造をとらない。シクロプロパンほど容易に環開裂をおこさず，他の不飽和結合との共役も弱い^{12,13)}。

シクロペンタンは平面構造をとらないので，環の歪はない¹⁴⁾。したがってシクロプロパン，シクロブタン環のような小員環特有の異常性はさほど認められない。

シクロアルカンの安定性を表 2 に示す¹⁵⁾。これは水素化分解熱を主生成物について現わしたものである。

アルキル置換基は三員環および四員環を安定させるのに役立つが，五員環にはほとんど影響を及ぼさない。フェニル基は明らかに三員環の安定化に寄与している。

* 東京大学生産技術研究所（東京都港区麻布新電土町 10）

* Institute of Industrial Science, University of Tokyo (No. 10 Azabu-shinryudo-cho, Minato-ku, Tokyo)

表2 シクロアルカンの水素化分解熱 (25°C, 気体)

	$-\Delta H^\circ_{298}$ kcal/mol
シクロプロパン → プロパン	37.6
1,1-ジメチル-2-エチルシクロプロパン → 2,2-ジメチルペンタン	27.7
1,1-ジメチル-2-プロピルシクロプロパン → 2,2-ジメチルヘキサン	25.9
スピロ-2,2-ペンタン → 2,2-ジメチルプロパン	83.9
フェニルシクロプロパン → <i>n</i> -プロピルベンゼン	32.9
シクロブタン → <i>n</i> -ブタン	36.5
メチルシクロブタン → <i>n</i> -ペンタン	31.0
シクロペンタン → <i>n</i> -ペンタン	16.5
メチルシクロペンタン → 2-メチルペンタン	16.2
エチルシクロペンタン → 3-メチルヘキサン	15.6
1,1-ジメチルシクロペンタン → 2,2-ジメチルペンタン	16.2

III. シクロプロパンの水素化分解

シクロプロパンの水素化分解は、シクロアルカンのうちで最も容易におこり、また構造が簡単で生成物の種類が少ないので、水素化分解の反応機構を研究するさいには便利である。したがって、1907年 Willstätter¹⁶⁾がニッケル触媒を用いて研究して以来、報告も比較的多い。これらのなかで注目すべきものは、圧変化の測定による速度論的研究と、重水素の交換反応を利用した吸着機構に関する研究であろう。

Bond¹⁷⁻²⁰⁾は、軽石を担体としたニッケル、ロジウム、パラジウム、イリジウムおよび白金を触媒とし、温度 0~200°C、圧力 10~500 mmHg のもとで水素化分解の初速度を測定した。シクロプロパンの初濃度を一定にすると、初速度は水素圧とともに増加するが、水素圧がある限界をこえると逆に初速度が減少する。この理由として、金属表面への水素の吸着はシクロプロパンのそれより強く、そのために水素圧が大きくなると、シクロプロパンが吸着しうる場所がしだいに減少するということがあげられる。シクロプロパンに関する反応の次数は正の値であり、水素圧を増加させると 1 に近づく。初速度の温度変化より求めたみかけの活性化エネルギーは 9.2 ± 2.5 kcal となった。

4% ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を用いた場合、75°C で 25% 転化後の反応次数は、シクロプロパンおよび水素についてそれぞれ 0.3 および -0.1 である²¹⁾。この場合のみかけの活性化エネルギーの値は 15.2 kcal であった。

0~1.5% の酸化カリウムを含む鉄触媒による水素化分解が 100~200°C で行われた²²⁾。初速度はシクロプロパン圧に比例し、水素圧に反比例する。酸化カリウム含量の違いにより活性化エネルギーは 13.5 から 24 kcal の

間で変化する。また焼結した白金黒による水素化分解では²³⁾、活性化エネルギーは 8 kcal となり、水素濃度が低ければ、反応の初速度はシクロプロパンおよび水素濃度に関係しないという結果が得られている。この場合も水素圧が高すぎると水素化分解が抑制される。以上のように、触媒により活性化エネルギーが大きく異なる理由はまだよくわかっていないようである。

シクロプロパンの吸着機構に関連すると考えられる興味ある現象として、少量の水銀による毒作用が報告されている^{24,25)}。ニッケル-ケイソウ土触媒を用い、150°C でシクロプロパンとプロペンの混合物を水素化分解する場合、少量の水銀の添加によりシクロプロパンに対する触媒の活性はほとんどなくなるが、プロペンに対する活性は添加しない場合と全く変らない。これはシクロプロパンおよび水素の吸着層が容易にニッケル表面で水銀と置換されるのに対し、プロペン層はほとんど影響を受けなためと考えられている。そのうえプロペンは、まだ吸着層ができていない場所への水銀の吸着を立体障害により阻むが、水素の吸着に対しては影響を及ぼさない。したがってプロペンの水素化は、水銀が存在しても容易に進行することになる。

シクロプロパンの吸着機構を明らかにするために、Addy, Bond は軽石を担体とした金属触媒を用い、重水素中で水素化分解を行った^{17,19,26,27)}。パラジウム触媒では環の開裂はほとんど認められなかったが、ロジウムでは交換反応とともにかなり環開裂がおこる²⁸⁾。これは触媒による差とも考えられるが、水素化分解が交換反応より高い活性化エネルギーをもつとして説明した方が妥当であろう²⁹⁾。

重水素による環開裂の初期生成物は、ロジウム、パラジウム、イリジウム触媒の場合は主としてプロパン-d₂であったが、白金触媒を用いた場合はプロパン-d₂~d₃が主要な生成物となる。しかし反応温度をあげるとプロパン-d₂~d₃の濃度は減少する^{17,26,27)}。

Addy らの質量分析による研究によれば、シクロプロパンの重水素による分解では、まずつぎに示すような吸着ラジカルを生じ、それが化学吸着している重水素とつぎつぎ交換反応をすることが明らかにされた^{17,26,27)}。

星印は触媒表面の活性点を示す。最後につぎのようにして C_3D_8 が生成される。

上の図に示されているように、遷移金属上への水素の吸着は原子状であるが^{30, 31)}、シクロプロパンの吸着様式はまだよくわかっていない。環開裂の機構、すなわち最初の吸着ラジカルの生成機構には、いくつかの説がある。重水素交換反応による研究から、つぎに示すようなA型の吸着ラジカルの存在が予想される。

このほか、環の二点或いは三点で吸着しているようなラジカルを考えることもできる^{17, 19, 32)}。このようなラジカルは、つぎに示すように、d- π 型の炭素-金属二重結合を含む共鳴により安定化される²⁹⁾。

このような共鳴安定化を考えることによって、交換反応よりも水素化分解の活性化エネルギーが高いということを説明できる²⁹⁾。これらの吸着ラジカルが、吸着された水素原子との相互作用によって環開裂をひきおこすのであろう。

これとは別に、化学吸着と同時に環開裂がおこる機構(B型吸着)が考えられる¹⁷⁾。

反応速度がシクロプロパン圧に比例する場合には、このような機構が律速段階になっていると考えられる。ただし、白金以外ではこのような例は認められていない²⁰⁾。

さらにシクロプロパンの非局在化電子と金属表面の原子との間に結合ができて吸着がおこる(C型吸着)という機構も可能である²⁰⁾。しかしながら、シクロプロパンの非局在化エネルギーは小さいので、オレフィンの場合ほどこの結合は強くなく、この型の寄与は少ないと考えられる。

以上の三つの吸着型のうちでは、やはりA型が妥当で

あるように思われる。

IV. シクロプロパン誘導体の水素化分解

1. アルキルおよびアリルシクロプロパン 置換基

の効果は一般につぎの二点から研究されている。第一は炭素-炭素結合の切断が起こる位置に関する研究であり、第二は水素化分解の反応速度に及ぼす影響である。

気相では、アルキルシクロプロパンは一般にシクロプロパンよりも反応速度が大きい。たとえば白金-軽石触媒、100°C におけるメチルシクロプロパンの水素化分解は、シクロプロパンのそれより1.2倍速く進む。速度論的研究から、この理由がメチルシクロプロパンの強い吸着に基づくものであることが明らかにされた²⁰⁾。また、担体付き白金触媒を用い、50°C においてはジシクロプロピルメタンの反応速度はブチルシクロプロパンの1.3倍、イソブチルシクロプロパンの2.8倍となる³²⁾。ニッケル-ケイソウ土触媒を用いた場合、同様な条件のもとではジシクロプロピルメタンの反応速度はシクロプロパンの200倍にも達する³²⁾。

逆に反応温度180°C以上、水素圧130 atm以下の条件でニッケル-ケイソウ土触媒を用いた場合、アルキルシクロプロパンのアルキル置換基の数をふやすと反応速度が落ちるという結果も報告されている^{33, 34)}。環開裂がいろいろな位置で起こって生成物が多く複雑になる場合には、このような反応速度の単純な比較にはそれほど意味がない。

ニッケル、パラジウム、白金触媒上において、水素化分解の起こる位置と置換基との関係を示すと表3のようになる¹⁵⁾。環開裂は原則として置換基から離れた炭素-炭素結合で起こるが例外も少しある。

この表から明らかなようにアルキル置換基の炭素数の増加はほとんど影響を及ぼさない。

白金-軽石触媒を用い、25°C ではメチルシクロプロパンの環開裂は95% C_2 - C_3 の位置で起こる²⁰⁾。熱力学的平衡状態では、この値は72%になることがわかっており³⁰⁾、 C_2 - C_3 で結合が切断される機構がこの点からも支持される。 n -ブタンおよびイソブタンの生成の活性化エネルギーは、それぞれ10.1および8.4 kcalである²⁰⁾。環開裂が起こる位置の分布は触媒の合成条件のわずかな差で大きく異なってくることがあるので³²⁾、表3の値もかなりの誤差を考慮しておかねばならない。

水素化分解が置換基の隣の結合で起こるのは、150°C以上で反応が行なわれている場合に多い。このような反応が起こるのはおそらく担体上でアルキルシクロプロパンがオレフィンに異性化し、つぎに金属上でそのオレフ

表3 アルキルおよびアリルシクロプロパンの水素化分解

	触 媒	温 度 (°C)	水素圧 (atm)	環開裂位置の分布(%)			文 献
				C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₃	C ₂ -C ₃	
アルキルシクロプロパン							
メチルシクロプロパン	5% Pt-軽石	15	0.2	2.5	2.5	95	20
エチルシクロプロパン	Ni	ca. 100	1	0	0	100	35
	Pt-C	50	1	0	0	100	36
	20% Pt-ケイソウ土	150	1	42.5	42.5	15	37
イソプロピルシクロプロパン	Ni-ケイソウ土	150	85	5	5	90	38
	Pd-C, Pt-C	120	1	0	0	100	39
n-ブチルシクロプロパン	5% Ni-ケイソウ土	50	1	6.5	6.5	87	32
	5% Pt-Al ₂ O ₃	50	1	15.5	15.5	69	32
イソブチルシクロプロパン	5% Pt-Al ₂ O ₃	50	1	6	6	88	32
ジシクロプロピルメタン	5% Pt-Al ₂ O ₃	50	1	9.5	9.5	81	32
1,1-ジメチルシクロプロパン	Ni-ケイソウ土	150	1	50	50	0	40
1,1-ジエチルシクロプロパン	Ni-ケイソウ土	180	136	0	0	100	34
スピロ-[2,5]-オクタン	Ni-ケイソウ土	155	129	0	0	100	34
4-メチルスピロ-[2,5]-オクタン	Ni-ケイソウ土	155	129	0	0	100	34
1-メチル-1-イソヘキシルシクロプロパン	Pt-C	180	1	0	0	100	41
スピロ-[2,2]-ペンタン	PtO ₂	20	1	0	0	100	42
1,1,2-トリメチルシクロプロパン	Ni	100	1	0	0	100	43
	Ni-ケイソウ土	250	190	18	73	9	44
	Ni-ケイソウ土	260	1	0	0	100	45
	Pt-C	10~150	1	0	0	100	37, 45
	20% Pt-ケイソウ土	150	1	(79)		21	37
1,1-ジメチル-2-イソブチルシクロプロパン	Ni	100	1	0	0	100	46
1,1,2,2-テトラメチルシクロプロパン	Ni-ケイソウ土	250	137	9	45.5	45.5	33
ビシクロ-[2,1,0]-ペンタン	PtO ₂	20	1	100	0	0	47
アリルシクロプロパン							
フェニルシクロプロパン	Pd, Pt	15	1	50	50	0	48
cis および trans-1,2-ジフェニルシクロプロパン	Pd	20	1	100	0	0	49

インが水素化されるためであろう。この反応ではオレフィンの水素化のみが金属上で選択的に起こり、アルキルシクロプロパンの水素化分解は実際に起こっていないことになる。もし下に示すようなビシクロ化合物で、一つの環が他の環よりヒズミが大きい場合には、水素化分解はアルキル置換基に無関係にヒズミの大きい環で起こる。

たとえば、ビシクロ-[2,1,0]-ペンタンは酸化白金上でシクロペンタンを生ずる⁴⁷⁾。

ジシクロプロピルメタンをニッケル触媒上 50°C で水素化分解すると、生成物はおもに 2-メチルヘキサンである³²⁾。この反応機構は興味がある。なぜならば、この生成物是一个の環の切断の位置が他の環の切断位置と異なっていなければ生成しないからである。反応機構としては、まず通常のように置換基から離れた結合が切れて側鎖で吸着されたイソブチルシクロプロパンラジカルが生

じ、このラジカルが金属表面でマイグレーションを行ない、吸着点が側鎖に沿って移動し、置換基がある炭素原子に移り、そのために置換基の隣の炭素-炭素結合が切れると考えられている³²⁾。

活性が強いニッケル触媒では、アルキルシクロプロパンは水素化分解のほかに脱メタン反応を行なう。たとえば、50°C でジシクロプロピルメタンの水素化分解生成物の約 10% はヘキサン、プロピルシクロプロパン、2-メチルペンタン、ペンタンである。n-ブチルシクロプロパンはかなりの量のヘキサンを生成するが、ペンタンはほとんど認められない。したがって CHR 基よりも CH₂ 基の脱離が容易であることが想像される³²⁾。脱メタン反応の機構は明らかでないが、むしろ触媒の種類による問題だと考えられている。

アルキル基により置換基効果が生ずる理由はまだよくわかっていない。B型吸着によれば置換基効果はアルキル基と金属との間の反発により生ずる。この反発は置換基を持つ炭素原子が金属と結合をつくるのを妨げ、結局置換基の隣における環開裂を抑制する¹⁵⁾。A型吸着は炭

素-水素結合の開裂によるものである。もしこれが二級炭素のところで起こればやはり開裂の位置は立体障害で議論できるが、むしろ置換基のある三級炭素で吸着する可能性が強そうである³²⁾。アルキル側鎖による吸着が起これば置換基を持つ炭素の隣の結合で開裂が起こりやすくなるが、メチル基と *n*-ブチル基の置換基効果に差がほとんどないということから、このような吸着機構の寄与は少ないことがわかる。C型の吸着では置換基のI効果と立体障害が関与するであろう²⁵⁾。

アリルシクロプロパンはアルキルシクロプロパンと異なった興味ある挙動を示す。フェニルシクロプロパンは20°Cで白金またはパラジウム触媒により、プロピルベンゼンに水素化分解される⁴⁸⁾。しかしこの場合、少量のシクロヘキサン誘導体が得られる。パラジウム上20°Cにおけるジフェニルシクロプロパンの水素化分解の速度はつぎのような順になる。*trans*-1,2-ジフェニルシクロプロパン>フェニルシクロプロパン>*cis*-1,2-ジフェニルシクロプロパン>1,1-ジフェニルシクロプロパン⁴⁹⁾。

フェニルシクロプロパンはベンゼン環およびシクロプロパン環のいずれによっても吸着が可能であるが、もしもシクロプロパン環で吸着すればアルキルシクロプロパンの場合に述べたと同じように三級炭素の隣における環開裂が阻害される。しかしながら、実際には遷移状態における極性効果の影響が大きい³²⁾。すなわち、ベンゼン環の不飽和性による極性効果の影響がアルキルシクロプロパンよりきいてくるのである。共役が少なくなるにつれて水素化分解の速度が落ちるといふ実験結果は以上の説明を裏づけている⁵¹⁾。

2. アルケニルシクロプロパン アルケニルシクロ

プロパンは置換基の隣の炭素-炭素結合で切断を受けやすい。この場合、反応の中間段階で対応するアルキルシクロプロパンを生成するとは限らず、ただちに水素化分解を起こすこともある。

白金-軽石触媒によるメチレンシクロプロパンの水素化分解は詳しく研究されている⁵²⁾。この反応の活性化エネルギーは 17.4 ± 2.0 kcal でイソブテンの水素化に比べ約 15 kcal 高い。17°Cでは生成物のメチルシクロプロパン、ブタン、イソブタンの比は 6:2.5:1 であった。100°Cではさらにブテンが生成し、メチルシクロプロパンの生成速度は半分に落ちる。

反応機構はつぎに示すようにまず二重結合のところで吸着が起こると考えられている⁵²⁾。

Dの4個の炭素原子は触媒表面と平行な平面内にある。吸着段階ではおそらくC₁およびC₄の炭素原子の結合軌道の混成がsp²からsp³にかわり、その結果DにおけるC₁炭素のヒズミが減少することが予想される。メチレンシクロプロパンがブテンに比べ吸着が強く、反応速度が大きいのはこの理由によるものと考えられている。Dも吸着した水素と反応し、つぎのようにしてメチルシクロプロパンを生成し、または環開裂を起こす。

表4 アルケニルシクロプロパンの水素化分解¹⁵⁾

	触媒	温度 (°C)	水素圧 (atm)	環開裂位置の分布(%)			文献
				C ₁ -C ₂	C ₁ -C ₃	C ₂ -C ₃	
メチレンシクロプロパン	Pt-軽石	15	0.4	39	39	22	52
	Pt-軽石	100	0.4	45	45	10	52
ビニルシクロプロパン	銅クロム酸化物	110	95	50	50	0	2
	ラネー-Ni	20	4.4	50	50	0	53
イソプロベニルシクロプロパン	Pt, Pd	120	1	50	50	0	41
	ラネー-Ni	60	68	47	47	5	38
	Pd	120	1	50	50	0	39
	Pt	15	1	50	50	0	39
	銅クロム酸化物	100	102	50	50	0	54
イソプロピリデンシクロプロパン	Ni	160	1	50	50	0	55
2-シクロプロピルブテン-1	銅クロム酸化物	100	102	50	50	0	54
2-シクロプロピルブテン-2	銅クロム酸化物	100	102	50	50	0	54
4-メチル-1-(<i>iso</i> -メチルシクロプロピル)-ペンテン-1	Pd	15	1	50	50	0	41
2-フェニルビニルシクロプロパン	Pd	20	1	50	50	0	56

このほかに水素原子の吸着がイオンの性であると考え、このハイドライドイオンとオレフィンの相互作用により中間体としてカルバニオン-金属錯体が生ずるという説がある⁵⁷⁾。吸着されたオレフィンがカルバニオン性を持つてばこの機構も可能性があるが、ハイドライドイオンはおそらく存在しないであろう。

二重結合につながる側鎖の炭素数が増加すると、一般に反応速度は落ちるようであるが環開裂が起こる位置には変化がない^{38, 53)}。この原因は吸着がまず二重結合のところできり、つぎに吸着点が環へ移動し開裂が生ずるという機構を考えれば説明できる。側鎖の炭素および環の置換炭素が増加すると、環における吸着の確率は減少する。なぜならば、吸着点の移動には方向性がないからである。ただし、アルケニルシクロプロパンに関する報告はまだ少ないので以上のデータから結論を引き出すことはやや危険である。

銅クロム酸化物-酸化バリウムを触媒とする 2-シクロプロピルアルケンの水素化分解においても同様な機構による説明が可能である⁵⁴⁾。この化合物はつぎの二種にわけて論ぜられる。E で示される 1-アルケンおよび F で示される 2-アルケンであり、F は *cis* および *trans* 体の混合物である。

E
F
R₁ = メチル, エチル, *n*-プロピル, *n*-ブチル
R₂ = メチル, エチル, *n*-プロピル

水素化により一般にアルキルシクロプロパンが生ずるが三級炭素の隣においてわずかに環開裂も起こる。1-アルケンは 2-アルケンに比べ還元速度が 16 倍大きいが開裂の速度は 1/16 である。アルキル基は二重結合における吸着を立体的に阻害し、また水素原子の攻撃に対しても障害となるので、二つのアルケンの差が生ずると考えられている⁵⁴⁾。

3. ほかのシクロプロパン誘導体 置換基として金属表面との相互作用が強いものはいれば、二重結合があった場合と同様置換基の隣における環開裂が容易になる。このような例としてはメチルシクロプロピルケトンがラネーニッケルにより 2-ペンタノンに水素化分解さ

れる反応⁵⁸⁾、パラジウム触媒によりジエチル-2-ホルミルシクロプロパン-1,1-ジカルボキシレートが、*r, r*-ジカルベトキシブチルアルデヒドに分解される反応⁵⁹⁾などがある。

アルケニルシクロプロパンのカルボン酸やエステルでも同様である。この反応は液相中で酸化白金またはパラジウム-炭素を触媒とし、20~30°C で行なわれた⁶⁷⁾。カルボキシル基は水素化分解を促進する。環開裂は一般に二重結合がある側鎖の隣の炭素-炭素結合で生ずるが、環のほかの位置にカルボキシル基があれば開裂位置は置換基を持つ二つの炭素原子間となる。たとえば、つぎの G, H では破線で示した位置で開裂が生ずる。

G

H

これらの反応はカルボキシル基による吸着に起因すると考えられる。

2-フェニルシクロプロパンカルボン酸の水素化分解が、液相中で酸化白金およびパラジウム-炭素カルシウム触媒により研究された⁶⁰⁾。

R として H のかわりにメチル基を入れると水素化分解の速度は遅くなる。またベンゼン環のパラ位をメトキシ、メチル、フッ素、ベンゼン環などで置換するとやはり速度が落ちる。これはベンゼン環とシクロプロパン環の共役が立体障害のため阻害されるためである。酢酸中、酸化白金による 20°C における水素化ではベンゼン環の水素化のみが起こり、環開裂は生じないがパラジウム-炭酸カルシウム触媒では水素化分解が起こり、破線で示される位置が切断される⁶⁰⁾。

V. シクロブタン誘導体の水素化分解

シクロブタン誘導体の水素化分解はシクロプロパン誘導体に比べてやや困難であり^{16, 36)}、200°C 以上の温度を必要とする場合が多い。シクロプロパン環のようにヒズミが大きくなく、炭素-水素結合の酸性度も小さいので、シクロプロパン誘導体ほど重水素交換反応は顕著ではないがそれでもかなり速い。たとえば、エチルシクロブタンのクロミア上における重水素交換反応の速度は、シクロヘキサンの 5.3 倍であり、シクロプロパンの 11% に達する⁶¹⁾。またニッケル 150°C で行った報告もある。

200°C 以上では重水素による環開裂も少し認められる⁶²⁾。

水素化分解により環開裂が起こる位置はシクロプロパンの場合とかなり異なる。この問題については Kazanskii らの研究があり、アルキルシクロブタンでは置換基による効果があり認められない⁶³⁾。また 1,3-ジアルキルシクロブタンとモノアルキルシクロブタンの環開裂の速度に差がないということから、置換基の数による影響も少ないようである^{63, 66)}。ただし、置換基がイソプロピルの場合には、触媒表面との立体障害のためか置換基の隣の炭素-炭素結合では開裂が起こりにくい。アルキルシクロブタンの環開裂の位置を表 5 に示す¹⁵⁾。

表 5 四員環炭化水素の水素化分解

	触媒	温度 (°C)	水素圧 (atm)	環開裂位置 の分布(%)			文献
				C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	
アルキルシクロブタン メチルシクロブタン	Ni	210	1	0	100	64	
	Pt-C	250	1	50	50	36	
エチルシクロブタン	Pt-C	250	1	50	50	63	
	Pd-C	260	1	40	60	65	
イソプロピルシクロブタン	Pt-C	250	1	30	70	66	
アルケニルシクロブタン メチレンシクロブタン	Pt-軽石	100	0.13	1	99	52	
	Pt-軽石	200	0.13	62	38	52	
	Pt-軽石	300	0.13	87	13	52	

この表にあるように、ニッケル上でメチルシクロブタンの水素化分解はイソペンタンのみを与えるという古い文献があるが、最近の結果から考えるとやや疑わしい⁶⁴⁾。置換基が大きいピナンのような場合には最も立体障害が少ない図の C₂-C₃ 結合で 65% 開裂が起こる⁶⁷⁾。

また、ビシクロ-[3,2,0]-ヘプタンの水素化分解が白金-炭素触媒およびニッケル-ケイソウ土触媒で研究された。おのおの場合の開裂位置の割合はつぎのとおりである(%)⁶⁸⁾。

さて、アルキルシクロブタンの水素化分解の機構としては、つぎのようなラジカルを生成可以考虑することができ¹⁵⁾。

シクロブタンの水素化分解において置換基の効果が少ないのは、つぎのような理由に基づくと考えられる。まず第一に、アルキルシクロブタンの重水素交換反応がシクロプロパンよりも遅いことからわかるように、アルキルシクロブタンの吸着と吸着表面における移動に側鎖の炭素が関係する確率がシクロプロパンよりも大きくなるということである。さらにシクロプロパンとは逆に、シクロブタンでは交換反応の速度が水素化分解の速度より速いことも一つの理由となる⁶²⁾。またつぎのような異性化が起こることも考えられる⁶⁹⁾。以上の考察からシクロブタンの置換基効果が小さいことが説明されている。

メチレンシクロブタンの水素化分解では二重結合の水素化とシクロブタン環の水素化分解が競争反応的に起こる⁵²⁾。低温 (250°C 以下) では生成物はおもにメチルシクロブタンであり水素化分解はわずかである。水素化分解による生成物は低温では 2-メチル-2-ブテンであるが、高温になるにしたがって 1-ペンテン, トランス-2-ペンテンが多くなる。300°C ではほとんど前者は認められない。

最近白金触媒によるジメチレンシクロブタンの水素化分解が報告された⁷⁰⁾。1,2-ジメチレンシクロブタンは水素化分解を受けず、生成物は 1,2-ジメチルシクロブタンであるが、1,3-ジメチレンシクロブタンは水素化分解を受けて 2-メチルペンテンを生ずる。

VI. シクロペンタン誘導体の水素化分解

シクロペンタン誘導体の水素化分解は、シクロブタン誘導体よりもさらに困難であり、通常 200°C 以上の高温を必要とする。

白金-炭素触媒を用い、250~300°C でシクロペンタンを水素化分解すると、*n*-ペンタンが得られ、その活性化エネルギーは約 35 kcal である^{71, 72)}。メチルシクロペンタンは 270~310°C で、*n*-ヘキサン, 2-メチルペンタン, 3-メチルペンタンをあたえるが、それぞれの反応の活性化エネルギーは、それぞれ 39.4, 37.0, 36.1 kcal となる⁷³⁾。エチルシクロペンタンでは、さらに 1~2 kcal 大

きくなる。一方白金-シリカゲル触媒を用い、210~260°Cで反応を行った場合には、シクロペンタンで 24 kcal, メチルシクロペンタン 18 kcal, エチルシクロペンタン 22 kcal という低い値をあたえている⁷⁴⁾。

水素圧を大きくすると、シクロプロパンの場合と同様に反応が抑制され、水素の化学吸着がシクロペンタンよりも強いことが予想される⁷⁵⁾。白金-アルミナ触媒、温度 350°C 以上では生成物は複雑となり、メタンおよび芳香族炭化水素が生成する^{76,77)}。最近 0.3% 白金-アルミナ触媒を用い、550°C という高温で反応させた例がある⁷⁸⁾。その結果メチルシクロペンタンの水素化分解により、メチル基がある炭素のとなりの結合がきれて、*n*-ヘキサンを生じている。

低温 (0°C 付近) におけるシクロペンタンの重水素交換反応は、非常に興味ある問題である^{79,80)}。ニッケル、パラジウム、白金触媒では、主としてシクロペンタン-*d*₈, *d*₁₀ が得られ、環の片側から交換反応が進行することを示している^{28,62)}。この結果は、シクロペンタンが一点あるいは二点で吸着し、マイグレーションにより吸着ラジカルが他の炭素原子に移動するとして説明された⁶²⁾。しかし、パラジウム上におけるポリメチルシクロペンタンの場合は、むしろ三点で吸着している可能性が大きいようである⁶⁹⁾。この場合、炭素原子の結合軌道混成は *sp*³ から *sp*² へ変り触媒表面と π 結合をつくる。一方残りの *p* 軌道と重水素との相互作用によって交換反応がおこり、まず環の片側が重水素で置換される⁶⁹⁾。

つぎに置換基が開裂位置に及ぼす効果を表 6 に示す¹⁵⁾。

白金-炭素系では、シクロペンタンとそのメチル、1,1-ジメチル、トランス-1,2-ジメチル、トランス-1,3-ジメチル置換体の水素化分解速度の比は 11.7 : 7 : 7.5 : 2 : 1 となる⁴⁴⁾。メチル基が四個以上ある場合には、水素化分

解より先に脱メタン反応がおこる⁷⁵⁾。

環開裂は表に示されるように一般に置換基から離れた結合でおこる。

白金-アルミナ触媒における白金の相対量が、生成物の組成に及ぼす影響が研究されている⁷⁵⁾。白金含量が 2% 以下になると、置換基のとなりの結合がきれやすくなるが、この理由についてはまだ定説がないようである。また前に述べたように、高温では置換基のとなりの炭素-炭素結合で環開裂がおきやすくなる。

白金-炭素触媒を用いた場合には、生成物組成の再現性がよいので、簡単な仮定に基づいて各炭素-炭素結合の切断の確率を計算し、実際の値と比較する試みがなされている^{86,87)}。たとえば、アルキルシクロペンタンの化学吸着の際、水素原子が一個脱離し、炭素-金属間に結合ができると仮定する。環の炭素原子のところでも同様な水素原子の脱離がくりかえされ、その結果環開裂がおこるならば、ある特定の炭素-炭素結合で環開裂が生ずる確率は、その二つの炭素原子についている全水素数の半分に比例する。このような計算によれば、メチルシクロペンタンでは 22% の環開裂が置換基のとなりでおこることになるが、これは実際の値の約 2 倍である⁸¹⁾。さらに条件を限定すれば、よりよい結果を得ることができるが、最初の仮定には、はっきりした根拠がないのでこの程度意味があるか疑問である。

エチル基、イソプロピル基もメチル基と同じような置換基効果を示すが、*n*-プロピル基が入ると、置換基のとなりの結合で切断がおきやすくなる。これは、一応側鎖による吸着が増すためだと考えられている。

置換基がメチル基よりも大きくなると、かなり脱メタン反応がおこる。さらにブチル基以上では芳香族炭化水素を生ずる⁸⁶⁾。芳香族炭化水素の生成は、環拡大によるものと考えられているが、メチルおよびエチルシクロペ

表 6 アルキルシクロペンタンの水素化分解 (白金触媒)

シクロペンタン誘導体	触 媒	温 度 (°C)	水素圧 (atm)	環 開 裂 位 置 の 分 布 (%)					文献
				C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -C ₁	
メチル	20% Pt-Al ₂ O ₃	215	30	2.8	31.4	31.4	31.4	2.8	75
メチル	10% Pt-C	320	1	5	32	26	32	5	81
メチル	Pt-SiO ₂	260	1	0.8	28.1	42.2	28.1	0.8	74
エチル	10% Pt-C	300	1	3	(計 94)			3	82
エチル	Pt-SiO ₂	260	1	1.9	24.1	48.0	24.1	1.9	74
<i>n</i> -プロピル	10% Pt-C	300	1	16.5	28	11	28	16.5	82
1,1-ジメチル	20% Pt-C	300	1	0	37	26	37	0	83
トランス-1,2-ジメチル	20% Pt-C	300	1	5	5	42.5	42.5	5	84
1,3-ジメチル	10% Pt-Al ₂ O ₃	330	30	15	15	15.5	39	15.5	75
トランス-1,3-ジメチル	20% Pt-C	305	1	14.2	14.2	14.2	45	14.2	84
1,2,3-トリメチル	20% Pt-C	303	1	0	0	0	100	0	85

ンタンの水素化分解の場合に生じない理由は明らかでない。

また六員環は、つぎに示されるように、側鎖が閉環し、そのあとでシクロペンタン環がきれる場合にも生成される⁸⁹⁾。

一連のフェニルシクロペンタンの水素化分解が、白金-炭素触媒により、300°Cで行われている⁸⁹⁾。フェニルシクロペンタン、フェニルシクロペンチルメタン、1-フェニル-2-シクロペンチルエタン、1-フェニル-3-シクロペンチルプロパンは水素化分解をうけ、対応するアルキルベンゼンをあたえる。しかし、1-フェニル-4-シクロペンチルブタン、1-フェニル-5-シクロペンチルペンタン、1-フェニル-6-シクロペンチルヘキサンでは水素化分解はおこらず、ベンゼン環の水素化のみがおこる⁹⁰⁾。

パラジウム触媒は、シクロペンタンの水素化分解に対し不活性である。330°Cにおいて、パラジウム-炭素触媒によるシクロペンタンの水素化分解は不可能であった⁹¹⁾。アルキルシクロペンタンは、この条件では一般に閉環して六員環をつくる。このようなパラジウム触媒の特異性についてはまだ説明がなされていない。

(昭和40年8月7日受理)

文 献

- 1) J. D. Dunitz, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* **20** 1703 (1952)
- 2) H. H. Günthard, R. C. Lord, T. K. McCubbin, *J. Chem. Phys.* **25** 768 (1956)
- 3) O. H. Hassel, H. Viervoll, *Acta. Chem. Scand.* **1** 149 (1947)
- 4) F. H. Seubold, *J. Chem. Phys.* **22** 945 (1954)
- 5) G. W. Rathjens, Jr., N. K. Freeman, W. D. Gwinn, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5634 (1953)
- 6) A. R. H. Cole, *J. Chem. Soc.* 3807 (1954)
- 7) J. P. Friend, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **29** 577 (1958)
- 8) I. M. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 88 (1944)
- 9) C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* 2045 (1955)
- 10) D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* 738 (1961)
- 11) C. A. Coulson, W. E. Moffit, *Philosophical Mag.* (London) **40** 1 (1949)
- 12) R. Ya. Levina, Yu. S. Shabarov, V. K. Potopov, *Zhur. Obshchei Khim.* **29** 3233 (1959)
- 13) J. J. Wren, *J. Chem. Soc.* 2208 (1956)
- 14) J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2483 (1947)
- 15) J. Newham, *Chem. Rev.* **63** 123 (1963)
- 16) R. Willstätter, J. Bruce, *Ber.* **40** 4456 (1907)
- 17) J. Addy, G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.* **53** 368 (1957)
- 18) G. C. Bond, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **48** 713 (1952)
- 19) G. C. Bond, J. Turkevich, *Trans. Faraday Soc.* **50** 1335 (1954)
- 20) G. C. Bond, J. Newham, *Trans. Faraday Soc.* **56** 1501 (1960)
- 21) J. E. Benson, T. Kwan, *J. Phys. Chem.* **60** 1601 (1956)
- 22) K. E. Hayes, H. S. Taylor, *Z. Physik. Chem.* **15** 127 (1958)
- 23) D. W. McKee, *J. Phys. Chem.* **67** 1336 (1963)
- 24) E. S. Corner, R. N. Pease, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17** 564 (1945)
- 25) K. C. Campbell, S. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.* **55** 985 (1959)
- 26) J. Addy, G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.* **53** 383 (1957)
- 27) J. Addy, G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.* **53** 388 (1957)
- 28) J. R. Anderson, C. Kemball, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A226** 472 (1954)
- 29) R. L. Burwell, Jr., A. B. Littlewood, M. Cardew, G. Pass, C. T. H. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6272 (1960)
- 30) D. D. Frey, *Adv. in Catalysis* **1** 157 (1948)
- 31) W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **24** 11 (1960)
- 32) R. L. Burwell, Jr., J. Newham, *J. Phys. Chem.* **66** 1431 (1962)
- 33) R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 1751 (1955)
- 34) R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 946 (1948)
- 35) N. A. Rosanov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **48** 168 (1916)
- 36) M. Yu. Lukina, V. A. Ovodova, B. A. Kazanskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **97** 683 (1954)
- 37) M. Yu. Lukina, S. V. Zotova, B. A. Kazanskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **123** 105 (1958)
- 38) R. Van Volkenberg, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 172 (1949)
- 39) B. A. Kazanskii, M. Yu. Lukina, A. I. Malysh, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 1399 (1956)
- 40) Ya. M. Slobodin, V. I. Grigor'yeva, Ya. E. Shmulyakovskiy, *Zhur. Obshchei Khim.* **23** 1480 (1953)
- 41) B. A. Kazanskii, M. Yu. Lukina, L. G. Salnikova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **115** 301 (1957)

- 42) V. A. Slabey, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 475 (1947)
43) N. Kishner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **44** 165 (1912)
44) R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 287 (1952)
45) M. Yu. Lukina, S. V. Zotova, B. A. Kazanskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **127** 341 (1959)
46) N. Kishner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **45** 957 (1913)
47) R. Criegee, A. Rimmelin, *Ber.* **90** 414 (1957)
48) B. A. Kazanskii, M. Yu. Lukina, I. L. Safonova, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 102 (1958)
49) B. A. Kazanskii, M. Yu. Lukina, I. L. Safonova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **130** 322 (1960)
50) E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards* **34** 403 (1945)
51) V. T. Aleksanyan, Kh. E. Sterin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **131** 1373 (1960)
52) G. C. Bond, J. Newham, *Trans. Faraday Soc.* **56** 1851 (1960)
53) R. Van Volkenberg, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 3595 (1949)
54) V. A. Slabey, P. H. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3887 (1952)
55) N. D. Zelinskii, *Ber.* **40** 4743 (1907)
56) S. Sarel, E. Breuer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 6522 (1959)
57) E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5386 (1959)
58) V. A. Slabey, P. H. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 3252 (1949)
59) D. T. Warner, *J. Org. Chem.* **24** 1536 (1959)
60) J. Smejkal, J. Farkas, *Collection Czech. Chem. Commun.* **28** 1557 (1963)
61) C. T. H. Stoddart, G. Pass, R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6284 (1960)
62) H. C. Rowlinson, R. L. Burwell, Jr., R. H. Tuxworth, *J. Phys. Chem.* **59** 225 (1955)
63) B. A. Kazanskii, M. Yu. Lukina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **74** 263 (1950)
64) N. A. Rosanov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **61** 2291 (1929)
65) M. Yu. Lukina, S. V. Zotova, B. A. Kazanskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **116** 793 (1957)
66) B. A. Kazanskii, M. Yu. Lukina, L. A. Nakhapetyan, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 1274 (1956)
67) V. N. Ipatieff, H. Pines, M. Savoy, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 1948 (1947)
68) A. F. Plate, N. I. Gusar, N. A. Belikova, Kh. E. Sterin, *Neftekhimiya* **4** (6) 819 (1964)
69) J. J. Rooney, F. C. Gault, C. K. Emball, *Proc. Chem. Soc. (London)* 407 (1960)
70) Ya. M. Slobodin, A. P. Khitrov, *Zhur. Obshchei Khim.* **34** (6) 1727 (1964)
71) B. A. Kazanskii, A. L. Liberman, A. F. Plate, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **57** 571 (1947)
72) N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, A. F. Plate, *Ber.* **66** 1415 (1933)
73) A. L. Liberman, O. V. Bragin, G. K. Gur'yanova, B. A. Kazanskii, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 1737 (1963)
74) I. V. Gostunskaya, Chin-Fengkuo, B. A. Kazanskii, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 1073 (1964)
75) F. G. Gault, *Ann. Chem.* (13) **5** 645 (1960)
76) H. Heinemann, J. B. Hattman, J. B. Mills, F. W. Kirsch, *Ind. Eng. Chem.* **45** 130 (1953)
77) N. I. Shuikin, *Adv. in Catalysis* **9** 785 (1957)
78) I. I. Levitzkii, M. G. Gonikberg, Kh. M. Minachev, V. I. Bogomolov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **158** 1123 (1964)
79) C. K. Emball, *Adv. in Catalysis* **11** 223 (1959)
80) R. L. Burwell, Jr., *Chem. Rev.* **57** 895 (1957)
81) B. A. Kazanskii, Z. A. Rumyantzeva, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 183 (1947)
82) B. A. Kazanskii, O. P. Solovova, P. A. Bashulin, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 107 (1941)
83) B. A. Kazanskii, Z. A. Rumyantzeva, M. I. Batuev, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 483 (1947)
84) B. A. Kazanskii, Z. A. Rumyantzeva, M. I. Batuev, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 473 (1947)
85) B. A. Kazanskii, A. V. Koperina, M. I. Batuev, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk* 503 (1948)
86) S. E. Raik, *Problemy Kinetiki i Kataliza, Akad. Nauk S.S.S.R. 6, Geterogennyi Kataliz*, 259 (1949)
87) S. E. Raik, *Vestnik Mosk. Univ.* **6** Ser. Fiz.-Mat. i Est. Nauk (1) 67 (1951)
88) B. A. Kazanskii, A. F. Plate, *Ber.* **69** 1862 (1936)
89) Ya. I. Denissenko, *Ber.* **69** 1353 (1936)
90) Ya. I. Denissenko, A. D. Naber, *Bull. acad. sci. U.R.S.S. Classe sci. math. nat., Ser. chim.*, 1015 (1938)
91) B. A. Kazanskii, T. F. Bulanova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **62** 83 (1948)