オレフィン接触異性化反応における最近の進歩

上 松 敬 禧*

Advance in Studies on the Catalytic Isomerization of Olefins

Takayoshi UEMATSU*

I. オレフィン異性化反応と触媒

オレフィンの異性化反応の中には、骨格異性化、二重結合移行、シス-トランス異性化（幾何異性化）などが通常よく知られており、また研究されている。これらの異性化反応のいずれもが生起し得る最少鎖長のオレフィンにはブテンであることから、主として、ブテン異性化反応についての従来の研究を簡単に省みてみたい。

衆知のように、この種の反応は、熱反応、光化学反応などによっても容易に進行し、触媒反応によっても、均一系の酸-塩基触媒、不均一系の金属、金属酸化物、特に固体酸または固体塩基触媒など多くの触媒系が見出されている。ブテンがこのように各種の反応系で反応が進行することから、反応機構の研究、触媒の表面物性と触媒作用との関係などの問題において、一種のモデル反応として、しばしば利用されている。一般に酸強度の大きな固体酸触媒の場合などを除くと、通常の反応条件では骨格異性化反応は無視できるほど少ない。同様に、二重結合移行やシス-トランス異性化に比べて、重合や分解反応も比較的起りにくい。しかし、オレフィンの異性化反応は、水素化、脱水素反応中に、あるいは、アルコールの脱水、脱ハロゲン反応などの過程にも条件によっては同時に進行することが知られ、触媒反応機構からも、無関係ではあり得ないことが多い。ここでは、これら周辺の反応中における異性化反応については、別の機会に譲って、主として、各種触媒上における二重結合移行反応とシス-トランス異性化反応を中心にとりあげてみたい。特に、触媒側の物性から得られた活性点の性質、反応機構、あるいは、観測される特異的な立体選択性はど

のように説明されるかなどの観点から従来の研究を省み、試みることにする。

表 1 オレフィン異性化反応の触媒分類

均一系触媒	
気相	I ₂ , HBr
液相	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ など酸類, KOH など塩基類 tert-BuOM (M=Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺) などアルコラート RuCl ₃ , RhCl ₃ , PdCl ₂ その他Ⅷ族金属塩化物, Sn-Cl ₂ 錯体 (Ph ₃ P) ₂ MX ₂ (M=Rh, Pd, Pt, Ni など; X=Cl, Br, I, CN, COCl など) などの遷移金属トリフェニルホスフィン錯体 Hg-錯体
不均一系触媒	
	金属硫酸塩, イオン交換樹脂, 有機スルホン酸結晶, アルミナ, シリカ-アルミナ, ゼオライト, ポリア-アルミナなどの固体酸 CaO, MgO, BaO, SrO, Na-Al ₂ O ₃ などの固体塩基 ZnO, RuO ₂ ·SiO ₂ , Bi ₂ O ₃ ·MoO ₃ , ZnCr ₂ O ₄ , Fe-CrO ₃ など ZnS, CdS, などの金属硫化物 Ru, Rh, Pd, Pt, Ni などのⅧ族遷移金属 その他, CaH ₂ , BaH ₂ などの金属水素化物, EDA 錯体など

表 1 は、従来報告されている、主としてブテン異性化反応に関する触媒について分類したものである。ハロゲン気体や、ハロゲン化水素はオレフィンに付加しやすいものであるが、それら付加物からの脱離によって生成するオレフィンにすでに立体選択性がみられ、一般には、中間錯体がシス-型の方が安定であるとして、説明が試みられている。均一液相の酸-塩基に関しては、Foster らの一連の選択性に関する経験則が知られており、強酸の硫酸や強塩基の水酸化カリウムがそれぞれ典型的なカルボニウムイオン、カルバニオンを経由するものとしてその特異な選択性の説明が試みられた。また二塩基酸の場合には、いわゆる水素スイッチ機構が提出されている。Ⅷ族の金属や金属塩化物における異性化反応

* 千葉大学工学部合成化学科 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University ()

は、多くの場合水素化反応も同時に起り、主として1-オレフィンの異性化が多い。また塩化物に限らず、ハロゲンを含むⅧ族金属錯体の各種配位子の立体選択性に対する効果など新しい興味のある系である。固体酸触媒における異性化反応は、従来最も多くの研究が行なわれてきた触媒系であるが、固体酸触媒の持つ活性点がきわめて多様性に富んだものであり、酸点の種類、酸強度、酸点の構造、その他の性質と選択性の関連という観点からの整理も試みられている。イオン交換樹脂や有機スルホン酸固体は、酸の種類としてはルイス酸を含まずプロトン酸のみであり、かつ酸強度はほぼ均一であることが期待される系として筆者らが研究を進めたものであるが、必ずしも予期されるような均一性は得られていない。また、 β -トルエンスルホン酸結晶は、プロトン酸型固体酸のひとつの典型として、二重結合移行反応において、水素協奏機構が実験的に証明された系として知られている。固体塩基に関しては、カルバニオン経由の反応機構が予想されているが、触媒の種類も少なく、塩基点の性質に関してはまだ十分明らかにされたとはいえず、ルイス酸点がカチオンラジカルを生成する酸化点として作用することと対照的に、塩基点の一部はアニオンラジカル生成能のある還元点として作用することが考えられている。固体塩基触媒の多くは、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物であるが、均一系においては、アルカリ金属アルコラートも強塩基として考えられ、類似性が問題となろう。金属酸化物の中には、特に強い酸-塩基性を示さず、また触媒挙動も、典型的な酸-塩基触媒のそれとは異なるものが少なくはない。また、金属酸化物触媒の中には、いわゆる複合酸化物が多く、工業触媒などでは、むしろ単一成分の酸化物は少ない。Fe-Cr系フェライトや、Zn系スピネル、Bi-Mo系複合酸化物など、いずれもオレフィンの酸化脱水素触媒として知られているものであり、Ⅷ族金属の場合とは逆に脱水素反応に伴う異性化反応の例が多い。これらの多くは、 π -アリル錯体を經由するものと考えられ、表面錯体の安定性やコンホメーションが異性化-脱水素、あるいは、異性体内の選択性を決定するものと思われる。

紙数との関係もあり、今回は以上にあげた触媒系のうちの一部について、従来の研究の過程を述べたいと思う。

II. 固体酸触媒によるブテン異性化

オレフィンの異性化に関して、熱力学から予想される値と異なった立体選択性を最初に見出したのはVogel¹⁾と思われる。その後、酸触媒によるブテン異性化反応に

a. *sec*-ブチルカルボニウムイオン機構 (Whitmore 説)

b. 水素スイッチ (協奏) 機構 (Smith, Turkevich 説)

図1 初期のオレフィン異性化反応機構

ついて、1940年代にWhitmore²⁾の説にしたがってカルボニウムイオンで説明を試みようとした中にThomas³⁾やOblad⁴⁾らがあり、一方では、Turkevich⁵⁾らが、水素の協奏的付加-脱離のいわゆる水素スイッチ機構を提出した。すなわち、図1に示すように、前者では、酸触媒からプロトンが付加して安定な*sec*-ブチルカルボニウムイオンを生成し、付加したプロトンを脱離すれば逆反応、隣接する炭素位からプロトンとして水素が引きぬかれれば二重結合移行が起るとした。この場合、C-C結合は比較的自由に回転し、シス-トランス異性化は抑制されないと考えた。

これに対して、スイッチ機構は、二重結合移行反応の説明には容易であるが、シス-トランス異性化の進行、特にその特異的な選択性を説明するのに無力であった。また、この機構では、プロトン授受に関与する一組の活性点が適当な距離をもって触媒上に存在する必要がある、またプロトンを与える側の酸点と、受け取る側の塩基点が協奏的に働くためには、適当な範囲での酸-塩基強度のバランスが望ましいと考えられる。したがって、一方の強さが極端に強ければ、水素付加-水素脱離あるいはこの逆過程の単なる逐次的進行になり、反応中間体は、協奏的な、動的なものでなく、より安定なものとなる。

また、水素の授受が必ずしもプロトンとしてではなく、触媒によっては、ハイドライドイオンや、水素ラジ

カルとして行なわれることも考えられる。また、塩酸や硝酸では異性化が起りにくく、硫酸やリン酸で反応しやすい理由として、スイッチ機構での説明も行なわれている。

Lucchesi⁶⁾ らは、Turkevich らの説では、1-ブテンからの異性化の際のシス/トランス選択性の高い原因を説明できぬため、プロトン- π 電子の相互作用による錯体を反応中間体と考え、しかも、トランス-2-ブテンへの異性化は、シス-2-ブテンを経由する逐次反応、

であることを主張した。しかし、多くの固体酸触媒において、出発物質をいずれのブテンにかえても、反応初期から必ず他の二つのブテンを生成すること、塩基性物質の吸着や、反応生成物による被毒によって活性が極端に変化しても、選択性はあまり変動しないことなどから固体酸触媒では、三つのブテン間の相互変換反応であるとみられている。また次に述べるように、反応中間体に同一の共通な中間体を想定する Haag, Pines⁷⁾ らの説が認められている。

また、彼等は、アルミナ上でのブテン異性化反応が [2] で表わされるものとし、

$$k_{it} \cdot k_{tc} \cdot k_{ci} / k_{ic} \cdot k_{ti} \cdot k_{ct} = 1 \cdots [3]$$

が成立することから、初期選択性と、三つの平衡定数を用い、形式的な相対反応速度定数を求めた。なおこの方面の動力学的な取りあつかいに関しては、Wei⁸⁾ らの一連の研究がある。また Haag らの考えた共通中間体は、やはり *sec*-ブチルカルボニウムイオンであるが、二重結合移行のシス選択性が強いことの説明として、気相への脱離に際して、Lucchesi と同様な π 電子-プロトン錯体を経由するものとし、 Ag^+ -オレフィン錯体のシス錯体がより安定であること、ブテン異性体の塩基性の相異などから脱離過程で選択性が決定されるものとした (図 2)。

一方 Foster⁹⁾ らは固体酸のみならず均一系を含めて、酸-塩基触媒一般についての選択性との関係を論じた。すなわち、選択性因子 (Selectivity factor) として、

$$S_B^a = [(a/b)/(a_e/b_e) - 1] / [(a/b)/(a_e/b_e) + 1] \cdots [4]$$

なる値を定義した。これによると、 $S_B^a = 1$ ($S_B^a = -1$) は異性体 a のみ生成し、 b は全く生成しない場合であり、 $S_B^a = 0$ は、 a と b が平衡比で生成する場合である。なお

図 2 *sec*-ブチルカルボニウムイオンを共通中間体とし π -錯体經由の機構 (Haag, Pines 説)

表 2 各種触媒と選択性因子との関係

選択性因子 (Foster による)

触 媒	反応温度 (°C)	1-ブテン S_B^1	シス-2-ブテン S_B^2	トランス-2-ブテン S_B^3
KOH	320	0.89~1.00	1.00	1.00
NaOH	400	0.55	0.99~1.00	0.42
LiOH	440	0.45	0.94	0.87
CaO	200	0.74	—	1.00
Vicor	100	0.53	0.11	0.48
活性炭	250	0.37	0.20	-0.14
ZnO	550	0.37	-0.18	—
活性白土	40	0.55	0.92	0.65
シリカアルミナ (11% アルミナ)	35	0.68	0.89	—
アルミナ (アルコア)	300	0.39	-0.97~-1.00	-0.99~-1.00
H ₃ PO ₄	150	0.39	0.18	-0.5
H ₂ SO ₄	30	0.50	-1.00	-1.00
Ni+H ₂	300	0.70	0.14	0.87~1.00
Ag	375	0.13	0.82	1.00

a_e , b_e は各異性体の平衡濃度を示す。結果を表 2 に示す。たとえば、典型的な酸触媒である硫酸と、同じく塩基性触媒である水酸化カリウムを比較すると、酸触媒ではシス-トランス異性化はいきやすいが、二重結合移行反応は促進されず、1-ブテンからの異性化はシス選択性が強くないのに対して、塩基触媒ではその逆であることがわかる。しかし、このような現象的分類だけでは、触媒の状態や、固体触媒に予想される不均一性、たとえば、ルイス酸、プロトン酸などの酸種、酸塩基の強度、その他の相異、立体化学的な構造の問題などの因子の影響が考慮されていない。また、反応経路、反応機構、反

応条件、転化率など無視された因子が大きいにもかかわらず大胆な展望をする場合有用である。彼はこの結果を酸触媒-カルボニウムイオン機構、塩基触媒-カルバニオン機構としてまとめた。塩基触媒において、シス-選択性が強い理由として、カルバニオンの部分電荷のひろがり、カルボニウムイオンと異なり C-C 間の自由回転を抑制するためとした。類似の現象としてスチレン重合の場合、酸触媒ではアタクチックポリマーが、塩基触媒では、イソタクチックポリマーができることを考えている。後述するように、酸種や酸強度と選択性との間には密接な相関関係が見出されてきており、反応機構と関連してかなり詳細な研究が今日では進んでいる。

分光学的な研究は、触媒の動作状態とも関連して重要であるが、以上述べた段階では、カルボニウムイオンの存在も、 π 電子-プロトン錯体も類推の域を出ていない。固体酸触媒のオレフィンの吸着状態をしらべた研究としては、Peri, Leftin, および Little らのものが知られている。Peri¹⁰⁾ は、高温排気したアルミナ上に 1-ブテンを導入すると、シス-2-ブテン類似の IR スペクトルが得られることを指摘した。このことは、二重結合を保持した表面錯体の存在を示している。異性化反応速度が、D-H 交換速度より速く、高温排気により OH 基が減少するにもかかわらず異性化活性が上昇することからこの表面錯体は、相隣接したアルミニウムに π 電子が配位したものを予想した (図 3)。また、シス-トランスの選択性は、この種の錯体のうち、シス型錯体がトランス型錯体よりも安定であることによるとしている。(もっとも、Little¹¹⁾ は、Peri の解釈に対して、2-ブテンとは考えられるが、シス-トランスの区別は難しいとしている。)

図 3 アルミナ上に吸着したシス-錯体の配置

またシリカ-アルミナ上でも 1-ブテン吸着が、二重結合性を残していることを指摘した^{10b)}。金属触媒上のオレフィン吸着が水素付加したアルキル基、あるいは二つの吸着点をとる会合型吸着であることと対照的であることに注目すべきである。

図 4 吸着ブテンの紫外スペクトル

1-ブテン導入 シリカ-アルミナ (12% アルミナ)
A: 導入前
B, C, D: 経時変化

図 5 シリカ-アルミナ上のブテニル
カルボニウムイオンの同定 (IR)

A: 2-クロロブタン-SbCl₅ (80°C) *sec*-ブテニル
B: 3-クロロ-1-ブテン-SbCl₅ (80°C) *sec*-ブテニル
C: 1-ブテン-シリカ-アルミナ

シリカ-アルミナ上の 1-ブテンを UV スペクトルで観測した Leftin ら¹²⁾の研究がある。図 4 に示す。脱気前処理を十分に行なったシリカ-アルミナでは、300~310 m μ に単一の吸収ピークが現われ、250°C まで昇温しても強度は減少せずむしろ強まった。さらに温度を上げると 380 m μ 付近にも吸収が現われてくるが、彼は前者を触媒上のルイス酸点がハイドライドイオンを引きぬき、ブチルカルボニウムイオンが生成したものと考えた。この根拠として、図 5 に示すような 3-クロロ-1-ブテンから生成したブチルカルボニウムイオンのスペクトルとの類似性を挙げている^{12b)}。また、380 m μ に生じた吸収はコーク形成のためであるとしている。

--- はルイス酸を示す。Leftin の描く反応機構は図 6 に示す。すなわち、1-ブテンには、ゴーシュ型とトランス型とが存在し、気相では自由回転により統計的には 2 対 1 の割合で平衡化している。吸着によって生成する *sec*-ブチルカルボニウムイオンには、シス型 (アンチ型) とトランス型 (シン型) の 2 種が考えられ、ゴーシュ型 1-ブテンからはシス型表面錯体を、トランス型の 1-ブテンからはトランス型表面錯体を形成する。アルケニルカルボニウムイオンの上記 2 種の安定性は大きく異なり、また両者間の C₂~C₃ 軸自由回転による転換はエネルギー障壁が大きいこと、したがってシス-2-ブテンとトランス-2-ブテン間の異性化反応は、反応中間体を直接通してではなく、むしろ気相の 1-ブテンを仲介し

図 6 *sec*-ブチルカルボニウムイオン機構 (Leftin 説)

a) トランス-3-ヘキセンの水素スイッチ機構による二重結合移行

b) シス-3-ヘキセンの場合。メチル基の反発があり、遷移状態 (2) がブテンに比べてとりにくく不安定。

ヘキセン異性化の水素スイッチ機構による説明 (Brouwer 説)

図 7

で行われ、1-ブテン異性化のシス-選択性が強いのは、吸着過程、二つのブチルカルボニウムイオンの安定性、およびそれらの脱離過程で決定されるとした。

固体酸触媒上の活性点は必ずしも一種類と考える必要はなく、また二重結合移行反応とシス-トランス異性化を同じ反応機構で説明する必然性もない。Brouwer¹³⁾らは Haag 以来の安定な ブチルカルボニウムイオン中間体説の難点として、選択性の触媒依存性が大きいこと、オレフィンの相異による生成オレフィン中のシス/トランス比の変化が大きいことをあげ、さらに、表面錯体のコンホメーション変化の十分速い系でも選択性は大きいことから、これらの安定性の差だけでは説明しきれないことを指摘している。そこで、シリカ-アルミナ触媒上の 3-ヘキセンの異性化において、生成する 2-ヘキセン中のシス/トランス比が小さいことを図 7 に示すようにスイッチ機構を考えれば説明しやすいとして、シス-トランス異性化は *sec*-ブチルカルボニウムイオン機構、二重結合移行はスイッチ機構で進行し、両者が共存する複合反応であると主張した。

Hall ら¹⁴⁾は、固体酸触媒上の水素の挙動を重水素をトレーサーとしてしらべる一連の研究を行なってアルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライトなどの活性点の性質がかなり異っていることを明らかにしている。重水で処理したシリカからは異性化にともなう D のとり込みがあるのに対して、アルミナでは比較的少ないことから、アルミナ上の活性点は、Peri と同様、図 3 に示した O²⁻イオン上にシス型錯体としておおいに安定化し、より高いシス/トランス比を与えると想像した。またブチルカルボニウムイオンは図 8 に示すように、C₁, C₂, C₃ および C₂ 上の H_a で平面構造を取り、触媒面に平行に吸着する。C₃ 上の H_a が脱離すればシス-2-ブ

テンの生成, H_b が脱離すればトランス-2-ブテンが生成するとし, π 電子-プロトン錯体は考えていない。また, スイッチ機構を仮定して錯体の遷移状態に図 8b のようなコンホメーションを考え, 2つのゴーシュ型のうち, 表面錯体として有効なのは図に示した1つであるからシス/トランスは1に近いことを指摘したが, シリカ-アルミナ上での可能性を示唆するのに止まった。

図8 ブテン異性化反応中間体

III. 酸点の性格と選択性

前章で述べてきた固体酸は主としてアルミナ, またはシリカ-アルミナであり, したがってピリジン吸着¹⁵⁾や, アンモニア吸着¹⁶⁾の IR スペクトルから明らかにされたように, プロトン酸とルイス酸の少なくとも二種類の酸点の存在が知られている。Hall らがブテン異性化の機構をシリカ-アルミナ上で区別したのは, アルミナ上では酸点の大部分がルイス酸点であることから必然の結果であろう。筆者は¹⁷⁾, シリカ-アルミナ系触媒で 1-ブテン異性化反応の選択性がプロトン酸量の多いものほどトランス側に, ルイス酸量の多いものほどシス-2-ブテ

ンへの選択性が強いことを見出した(図9)。これは金属置換X型ゼオライトなどにあてはまるようであり, カドミウム置換ゼオライトに水を添加するか, 炭素質の蓄積でプロトン酸点が形成されるとシス選択性が減少し, 酸強度の減少では説明できないことを示した。これは, ブチルカルボニウムイオンの方が, ブチルカルボニウムイオンよりもシス選択性が強いことを示唆しているものと理解できる。

図9 シリカ-アルミナ系固体酸のルイス酸量と選択性

L: ルイス酸量 (meq/g) $\times 10^3$
 S_2/S_1 : 1-ブテン異性化の選択性 trans/cis
 SA: シリカ-アルミナ 数字はシリカ%
 SZ: シリカ-ジルコニア
 AZ: アルミナ-ジルコニア

図10 金属イオンの電気陰性度とシス-2-ブテン異性化選択性 (金属硫酸塩)

1. Mg^{2+}	6. Zn^{2+}
2. Mn^{2+}	7. Cu^{2+}
3. Co^{2+}	8. Sc^{3+}
4. Ni^{2+}	9. Al^{3+}
5. Cd^{2+}	10. Fe^{3+}

またプロトン酸型固体酸の選択性に関しては, 金属硫酸塩を用いた御園生らの研究がある。図10に示すように金属イオンの酸強度の尺度として, 電気陰性度をとると選択性との間に直線関係が得られた^{18a)}。この触媒では, 前処理条件などからみて, 金属イオンに配位した H_2O の分極によって生ずるプロトン酸の酸強度が現われてい

るものと考えられる。反応中間体としては図 8a に示した Hall らの *sec*-ブチルカルボニウムイオンを考え、また、シリカ-アルミナで提出したエネルギープロフィールを強酸の代表としての硫酸アルミニウムと弱酸の代表としての硫酸マグネシウムについて求めている^{18b)}。すなわち、条件式〔3〕が成立し、共通の中間体を経由する反応であると考え、出発物質をかえた時の選択性の温度係数から他の二つの異性体への過程の活性化エネルギーの差を算出し、原料ブテンの消失速度の活性化エネルギーを考慮して描いたものである (図 11)。硫酸マグネシウムでは、中間体のカルボニウムイオンは不安定で、遷移状態を越えて各異性体へと進む活性化エネルギーの差は小さく、したがって、2-ブテン/1-ブテン、およびシス/トランスの選択性はいずれも比較的 1 に近い。一方

A 弱酸 (シリカ担体付硫酸アルミナ)

B 強酸 (シリカ担体付硫酸マグネシウム)

図 11 固体酸触媒の酸強度とブテン異性化のエネルギープロフィール (*sec*-ブチルカルボニウムイオン)

硫酸アルミニウムでは、カルボニウムイオンは安定化してしまい、また活性化エネルギー差は大きく、選択性 (2-ブテン/1-ブテン) は大きくなる。また弱酸では、プロトン付加が脱離に比べて遅くなり、反応がより協奏的になるとしている。

IV. 同位元素標識法による反応機構の研究

触媒反応機構を解明する場合、同位元素を標識としてトレーサー実験をすることは、きわめて有力な情報を与えてくれる。たとえば、(1) 異性化にともなう触媒上での水素の授受から表面錯体の構造、分子間または分子内の水素の移行のしかた、触媒上の水素の解離・非解離の問題、(2) 重水素化オレフィン、重水、重水素ガスなどを気相に共存、あるいは前処理による水素源の性質の推定 (3) 同位体効果の解析による律速段階の推定や、¹⁴C と D を単独または併用しての複合反応経路の解析と単一過程の速度の測定、(4) 生成物中の同位元素の数や位置の決定から反応機構の推定など、他の方法では得難い情報が得られる。一般に触媒上では、*n*-ブテンの異性化に関する反応スキームとして次の四つの可能性がある。

田中は¹⁹⁾、ここで塩化ロジウム触媒上の反応に¹⁴Cを用いて標識した極微量の¹⁴C-1-ブテンを出発物質であるシス-2-ブテンに混合して実験を行なった。解析は次のように行なう。生成系の気相に存在する各異性体の持つ放射性の比強度比を $A_1 = I_1^*/I_1$, $A_t = I_t^*/I_t$, $A_c = I_c^*/I_c$ とする。これらの値を時間の関数として求めた場合、各スキームに関して予想される挙動は、下表のようになる。

表 3 放射能比強度比による反応スキームの判別

反 応	シスより出発		トランスより出発	
	$A_c, A_t \xrightarrow{\lim_{t \rightarrow 0}} (A_t/A_1)^*$		$A_c, A_t \xrightarrow{\lim_{t \rightarrow 0}} (A_c/A_1)^*$	
(1)	$A_c < A_t$	0	$A_c > A_t$	0
(2)	$A_c < A_t$	1	$A_c > A_t$	1
(3)	$A_c > A_t$	0	$A_c > A_t$	0
(4)	$A_c < A_t$	0	$A_c < A_t$	0

* $\lim_{t \rightarrow 0}$ は反応時間零に外挿を示す。

ただし、前提として速度定数相互の相違が、実験に使用する放射性ブテンと通常ブテンとの混合比よりはるかに小さいものとする。結果は図 12 に示した通り、

$\lim_{t \rightarrow 0} A_t/A_1 = 0$, $\lim_{t \rightarrow 0} A_c/A_1 = 0$, $A_t > A_c$ で (1) または (4) が明らかとなった。トランス-2-ブテンからの実験結果がなく、両者の最終判定は保留している。なお、NaCl を添加すると反応の誘導期が消失すること、SnCl₂ を添加すると、溶媒のメタノールとブテン間で重水素交換がおこることを考慮し、この触媒では、共通の反応中間体として 1-ブテン π 錯体を考え、前者では、水素付加

X_c は n -ペンテン中のシス-2-ブテンのモル分率

^{14}C 標識実験

a) シス-2-ブテン異性化反応における ^{14}C 濃度変化

食塩添加の場合の反応機構

塩化第一スズ添加の場合の反応機構

b) 異性化反応機構

図12 塩化ロジウム錯体による異性化

したアルキル錯体が、後者では、異性化が水素化よりも極端に速いため水素付加はなく π -アリル錯体のまま異性化するとした (図12)。

異性化反応にとまってオレフィン内にとり込まれる重水素の位置の決定は、従来技術的な難点から行なわれていなかった。Seyffarth らは質量分析スペクトルを、田丸らはマイクロ波スペクトルの解析により巧妙にその位置の決定を行ない反応機構推定の決め手としている。

まず Seyffarth ら²⁰⁾は、硫酸マグネシウムを乾燥ヘリウム気流中で処理し、助触媒として $\text{HCl}(\text{DCI})$ を用いて1-ブテン異性化実験を行なった。この場合、生成する2-ブテンには、 $\text{H}_3\text{C}^1-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^3\text{H}-\text{C}^4\text{H}_3$ であるから、 C^1, C^4 に3個、 C^2, C^3 に1個の重水素の入る位置がある。分析条件を適当に選んで、主として脱メチルのみが起るようにすれば、 C^1 または C^4 のみが切断されたフラグメントが出てくる。(i) 異性化反応の結果、 C^1 または C^4 のみにDが入る場合の生成物、 $\text{H}_2\text{DC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ からは

なるフラグメントが確率1:1で出てくる。生成した、ある2-ブテン中の重水素化率 $F_{56} = \text{D}_{57}/(\text{D}_{57} + \text{H}_{56})$ と、プロペンル中の重水素化率 $F_{41} = \text{D}_{42}/(\text{D}_{42} + \text{H}_{41})$ を比較すると、この場合

になることが容易にわかるであろう。(ii) もし重水素が C^2 または C^3 に入った場合には、生成するフラグメントは、 C^1-C^2 が切れても、 C^3-C^4 が切れても

であるから、同じ質量数42となり、フラグメントを起す前の重水素化率 F_{56} とプロペンルの重水素化率は同じである。したがって、

ところが実験結果は、 F_{41}/F_{56} が0.75に近い値となった。この結果を次のように解釈する。重水素が C^1 または C^4 に入る場合[8]と、 C^2 または C^3 に入る場合[11]の出現確率が同等であると仮定すると、 $F_{41} = 3/4 F_{56}$ になることが明らかである。そこで彼等は、 C^1, C^2 へDの入る確率が等しくなるような機構として図13に示すような、水素ブリッジ型錯体を推定した。ここで、Dと H_{21} は全く等価であり、実験結果を最も簡単に説明できるとした。なお、 $\text{C} \cdots \text{D} \cdots \text{C}$ 、 $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ は電子欠乏型の結合で同様な例として、 B_2H_6 を頭においている。触媒上の水素はプロトンの性質を持つと考えられるか

図 13 水素ブリッジ型錯体のモデル (Seyffarth)

ら、この錯体と典型的な *sec*-ブチルカルボニウムイオンとの相異は、プロトンが C^1 または C^2 に完全に所属しているか否かの点だけとなる。また D-ブテンとして脱離するためには、さらにひとつのプロトンを引きぬかねばならないが、タイミングの違いで、ブチルカルボニウムイオン機構と水素スイッチ機構とにわかれる。しかし、この場合には、後述するような C^3 位からの協奏的な水素引きぬきは困難が予想される。これは、かつて提唱された、 π 電子-プロトン錯体と同類のものと考えられるが、特定のブリッジ構造を与えている点が新しいとみられる。水素ブリッジ説のキープポイントは C^1 位と C^2 位の水素付加が同等に起ることであるが、触媒上での直接または触媒面を通しての C^1 , C^2 位の水素交換が異性化に比べてきわめて速い場合、フラグメントを生成する段階での水素の移行などが無視できない場合には確認できなくなる。また同位元素効果や、塩化水素の触媒上での状態などに対する検討がほしいが、マススペクトルを巧く利用した点で興味深い。

一方田丸ら²¹⁾は、1-ブテン中の重水素の位置をマイクロ波スペクトルから決定できることに着目し、 $C^1 \sim C^3$ 間の水素スイッチ機構の存在を証明した。すなわち、筆者らが典型的なプロトン酸型固体酸触媒のひとつとして見出した α -トルエンスルホン酸結晶を用い、予め重水処理して表面の H^+ を D^+ に置換し、シス-2-ブテンの異性化を行なった。生成する 1-ブテン中の D の位置は、図 14 に示したように、まず C^3 の位置に 100% 入り、 H_a または H_b に入ることがわかった。また H_{1a} , H_{1b} ,

H_2 , H_{4a} , H_{4b} , H_{4c} の位置には全く入らず、転化率の上昇とともに、 H_3-d_1 (C^3 位に 1 個 D が入ったもののブテン) の減少および d_0 (全く重水素の入らぬブテン) の増加にともなって H_2-d_1 ができてくることがわかった。一方、トランス-2-ブテンを出発物質としても全く同様な結果であるが、1-ブテンを出発物質としたときには、平衡転化率に近ずいても気相にはわずか 2% 程度しか H_3-d_1 がみられず、単純交換にともなう C^3 位への D のとり込みはほとんどなく、2-ブテンからの逆反応からのみ入るものと思われる。 C^2 位には全く D は入らず、 C^4 , C^1 にはかなり D が入り得ることがわかった。典型的なルイス酸型固体酸触媒とみられるアルミナ上では全く D がとり込まれず、シリカ-アルミナでは約 90% は重水素化できず約 10% の H_3-d_1 に D が入った。この結果は、 $C^1 \sim C^3$ 間で水素スイッチ機構がプロトン酸では妥当であるが、ルイス酸ではスイッチ機構は存在しないこと、シリカ-アルミナでは、スイッチ機構と、その他の機構が共存すると考えた。このことは、シリカ-アルミナ上の活性点が、プロトン酸点のみならずルイス酸点も共存することに対応している。

触媒 α -トルエンスルホン酸結晶/シリカゲル (重水処理)
反応 20°C 位置決定は下図 (1-ブテン)

図 14 重水素化ブテン組成の経時変化

最近御園生ら²²⁾は、(図 8a) の *sec*-ブチルカルボニウムイオンを共通の反応中間体であると仮定し、異性化にともなう水素の挙動に関して、やや別の見方をしている。今、触媒表面を重水処理し、 H^+ を D^+ で置換しておくものとする。たとえば、異性化の進行にともなう触媒から生成オレフィンに D が入るときには、 H_a の位

置が Da になるものとする。カルボニウムイオンにおいて, (i) 水素の移動, (ii) C²-C³ 軸に関して C¹, Hd の回転がいずれも存在しない場合には, Hc の脱離で 1-C₄H₇D が, Ha の脱離で *cis*-C₄H₇D が, Hb の脱離で *trans*-C₄H₇D が生成するものと考えられる。もし, (i) または (ii) のいずれかが存在するときには, Ha と Hb の2つは等価になってしまい, シス-d₁/シス-d₀とトランス-d₁/トランス-d₀の比は全く等しくなる。ただし, d₁ は重水素の1-置換体, d₀ は重水素の全く入らぬものを示す。同位体効果が全くない場合を考えると, (i) の水素交換が Hd, Ha, Hb の間で速いときには, シス-d₁/シス-d₀=トランス-d₁/トランス-d₀=2/3 (NMR で測定したこの交換速度は, 2,3-ジメチルブチルカチオン (-85°C) の場合 10⁻⁴ sec⁻¹ の大きさであるという報告がある) となる。また, (ii) の C₂~C₃ 間の回転が十分速いときには, シス-d₁/シス-d₀=トランス-d₁/トランス-d₀=1/2 となる。一方, 1-ブテンの生成には必ず触媒から D をひろうから, 1-ブテン-d₁/1-ブテン-d₀=∞となることが予想される。ここで Hall らのシリカ-アルミナ上で重水素化ブテンと通常ブテン 1:1 に混合比の結果を用いて計算を行ない, 図 15 に示すように, 反応初期

図 15 重水素化ブテンの絶対量へ転化率の関係
シス-2-ブテン (シリカ-アルミナ) 19°C
反応

には, シス, トランス-2-ブテンの重水素化がほぼ同程度に進行すること, また各ブテンの転化率 0 における重水素化率は 0.5 付近の値となり, Ha と Hb が等価であると結論した。さらに, 1 次速度論的同位体効果を考慮して解析をしなおすことを試みた。プロトン付加についての 1/a, 脱離について 1/b と同位体効果が表わせ, D 酸点の数と H 酸点の数の比を r とするとき, 各反応についての相対速度比を算出したものが表 4 である。

$f = C_4D_8/C_4H_8$ は出発時の比。e は反応機構の (1), (2) の性格で定まるパラメータで, 付加した H⁺ または D⁺ が別の H⁺ または D⁺ を脱離する確率。(たとえば,

表 4 同位体効果を考慮した相対速度解析

反 応		相 対 速 度	生成ブテン
$C_4H_8+H^+ \longrightarrow$	$C_4H_8+H^+$	1	d ₀
$C_4H_8+D^+ \longrightarrow$	$C_4H_8+D^+$	$a_7b/(1+e)$	d ₀
$\searrow$	$C_4H_7D+H^+$	$a_7e/(1+e)$	d ₁
$C_4D_8+H^+ \longrightarrow$	$C_4D_7H+D^+$	$bef/(1+e)$	d ₇
$\searrow$	$C_4D_8+H^+$	$f/(1+e)$	d ₈
$C_4D_8+D^+ \longrightarrow$	$C_4D_8+D^+$	a_7bf	d ₈
計 算 値	1/b	a_7	e
1-C ₄ H ₈ 生成	1.9	0.64	∞
<i>trans</i> -2-C ₄ H ₈ 生成	1.4 ₅	0.71	2.9

反応毎に必ず場合には e は ∞ となる) 計算結果は, 下欄のようになり, トランス-2-ブテン生成に関して, $e = 2.9$ なる値が得られた。この値は, C²~C³ 間の軸回転が速いとする仮定よりむしろ, C²~C³ 間での H 移行が速いとする可能性が強いことを意味している。また, 1-ブテン生成では, 反応各に毎回必ず水素交換がおこることが期待されることもわかった。

以上三つの研究例は, 同位元素をトレーサーにして, 解析方法を工夫することにより, 単に重水素の授受だけでなく, その位置を判定することから反応機構の解明を試みたものであり, 仮定と解釈に誤りさえなければ有力な手段のひとつである。

V. 固体塩基触媒によるブテン異性化反応

前章まで述べた研究はいずれも固体酸触媒を中心とした触媒系であるが, 固体塩基触媒についての研究例は比較的少ない。Haag, Pines ら^{7b)}は, 例によって, Na-アルミナ系触媒での相対反応速度を求めた (図 16)。1-ブ

図 16 Na-Al₂O₃ 触媒での相対反応速度定数

テン異性化でシス体生成がトランス体の 4 倍もあることにに関して, 中間体として考えられるブテニルカルボニウムイオンは,

で, より安定なシス型錯体を経由しているものとして Foster らと同意見である。また, Na⁺ と Li⁺ とでは Li⁺ の方がシス選択性が小さいことの原因としてアルカリ金属カチオンが介在したブリッジ型構造をとって安定化し, Na⁺ と Li⁺ では Li⁺ のイオン半径が小さすぎるた

め安定化の度合が少ないと想像した。

表 5 オレフィン異性化選択性に対する溶媒および塩基の効果

塩 基	溶 媒	活 性 $k \times 10^8$ sec^{-1}	選択率 $S_t, \%$ time $\rightarrow 0$
	1-ブテン 55°		
NaO- <i>t</i> -Bu	DMSO	0.01	37
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO	1.16	26
RbO- <i>t</i> -Bu	DMSO	2.84	16
CsO- <i>t</i> -Bu	DMSO	4.47	25
KO- <i>t</i> -Bu	TMU	0.0174	23
KO- <i>t</i> -Bu	N-methyl-2-pyrrolidone	0.0785	26
KO- <i>t</i> -Bu	HMPA	0.201	19
	1-ペンテン 55°		
KOMe	DMSO	0.00569	14
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO	0.717	13
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO+0.5% <i>t</i> -BuOH	0.605	11
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO+1% <i>t</i> -BuOH	0.493	10
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO+2% <i>t</i> -BuOH	0.433	10
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO+4% <i>t</i> -BuOH	0.256	10
KO- <i>t</i> -Bu	DMSO+8% <i>t</i> -BuOH	0.044	10

1) DMSO: ジメチルスルホキシド

2) TMU: テトラメチル尿素

3) HMPA: ヘキサメチルホスホラミド

Bank ら²³⁾は、DMSO あるいは、DMSO+*t*-BuOH を用いた均一系において *ter*-ブトキシアルコラート (MO-*t*-Bu; M=K, Rb, Cs など) を触媒とし、一連の実験を行なった。結果は表 5 に示す。ここで均一系ではあるが強塩基触媒と考えられる系で、シス-選択性が極端に大きく、トランス-2-ブテンはほとんど生成しないといえる程度であることに注目してほしい。彼らは、アルカリ金属をかえても、溶媒をかえてイオン対の解離度を変化させても、速度の変化の大きさに比べて、選択性はほとんど変動しないことから、共通の中間体であるブテニルカルバニオン自身が、熱力学的に安定化しているためと主張した。気体のブテン分子においては、トランス体の方が安定であることが知られているが、ブテニルカルバニオンでは、メチル基の双極子の作用でむしろシス体の方が安定化しているものと考えた。

Bank らの考えている反応機構は、図 17 に示した通りで固体酸の場合の、1-ブテン経由の機構と全く類似している。すなわち、 $k_3 > k_2$ であるが、他の速度定数よ

り十分小さいとみている。異なる点としては、重水素化オレフィンを共存させて反応を行なうと、大きな同位体効果が見られ、しかも、溶媒や、オレフィンへの D の交換はわずかであったことから、他の多くの不均一系触媒とは別に、分子内 C³~C¹ 間の水素シフトによるものであるとしている。最近金井ら³⁷⁾は、金属イオンにより選択性かなり変化することに着目して、遷移金属ホスフィン錯体と水素源としての NaBH₄ との組み合わせで配位子効果を中心としての一連の研究を行なっているが詳細は原報をみられたい。

固体塩基触媒として、最近アルカリ土類の酸化物、MgO, CaO, SrO, などが注目をあび出しており、塩基性の測定も行なわれている²⁴⁾。またこれら酸化物の焼成雰囲気や、異種金属イオン添加によって、物性や触媒活性が大きく変化することが明らかにされて来ている。酸化カルシウムに関しては、500~600°C での真空脱気で、シス-2-ブテン異性化活性と、その選択性のトランス-2-ブテン/1-ブテンの値の平行的な急増がみられ、脱炭酸との対応が考えられている²⁵⁾。

酸化マグネシウムに関しての筆者ら²⁶⁾の実験結果では、塩基性炭酸マグネシウムの熱分解は、空気中で段階的におこり、DTA では、560°C ではじめて完全な MgO になるが、700°C まで焼成しても、表面積、活性、選択性、活性化エネルギーはほとんど大差がなく、表面はかなり安定化するものと思われる。また、塩基性点に、強度の異なるものが存在することは、反応にともなう活性の低下が、一定レベルで停止し、選択性などの変化がみられたことから推定される。すなわち、反応によって、容易に被毒されやすい活性点と、ほとんど被毒をうけない活性点とが存在し、前者は後者にくらべて、トランス-2-ブテンへの異性化、シス-トランス異性化が相対的に大きいことが示唆されている。固体塩基触媒に関しては、目下各種の研究が進行中の段階であるので、機会を改めて、まとめてみたい。

図 17 カルバニオン機構 (Bank)

a. ブテン異性化 (シス-2-ブテン)

活性は1次反応速度定数が $10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ になる温度を用いた。
ZnO (l) は試薬の ZnO を 450°C 酸素雰囲気中で焼成し、300°C で脱気したもの。

b. Dowden パターン

活性は任意尺度

- 1: シクロヘキサン不均化 (200~450°C)
- 2: $\text{H}_2 \sim \text{D}_2$ 交換 (80°C)
- 3: エチレン水素化 (-120~400°C)
- 4: プロパン脱水素 (550°C)

図 18 遷移金属酸化物の活性パターン

VI. 半導体触媒によるブテン異性化

金属酸化物、特に複合酸化物の中には、濃硫酸に匹敵し、あるいはそのほどの強い表面酸性を示すものがあることは、シリカ-アルミナ触媒を想起すれば明らかであり、一方きわめて強い表面塩基性を持つものも見だされてきている。金属イオンの電気陰性度をひとつの尺度とすれば、 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} などは強いルイス酸性を示し、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} などは酸性はきわめて弱いことがわかる。酸化物や、硫化物となった場合、その表面に発現する酸-塩基性は、必ずしも単純にイオンの酸塩基性を尺度とはできないし、特に、複合酸化物の場合そうである。一般に電気陰性度の尺度で中位に属

する Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} などの酸化物では、特に強い酸-塩基性を見出されることなく、いわゆる典型的な固体酸、固体塩基触媒の部類には入れない。むしろこれらの酸化物は、遷移金属酸化物として別の触媒グループを形成している。そのうち、酸化亜鉛や、酸化ニッケルは、酸化物型半導体としての代表的なものであり、n型半導体、p型半導体としての特性をもっている。これらの酸化物上の吸着や触媒作用に関して、電導度の変化などから関心が持たれたが、半導体触媒という用語を用いるのは見解の相異が持たれるところである。

図 18a は、第4周期の Ti から Zn までの遷移金属の酸化物を用いたブテン異性化に関する活性パターンを示したものである²⁷⁾。類似のパターンとしてすぐに思い出されるのは、Dowden のパターンである。詳細は最近 Dowden の総説²⁸⁾ が出ているので参照願うとして、図 18b に示すように、シクロヘキサン不均化、 $\text{H}_2 \sim \text{D}_2$ 交換、プロパン脱水素、エチレンの水素化反応などに対して全く類似した双頭ピークを持つ活性パターンを示すことがわかる。Dowden はこの原因を結晶場の理論から解釈を試みているが、いずれにしても、反応例をみると、水素の関与している反応であることに注目される。窪川ら²⁷⁾ によれば、ブテン異性化が水素の存在しない系なので、水素の付加した σ -アルキル錯体を考えるよりも、金属イオンとオレフィンの π 電子間の相互作用を考慮した π -アリアル錯体を考えるのが妥当であろうとしている。もっとも、酸化物の製法や、前処理が異なり、反応条件の影響を除外していない温度を尺度にしているのも、パターンの形状の厳密な論議はできない。たとえば、図 18a 中の酸化亜鉛は、試薬を予め 450°C で焼成し、300°C で脱気したものでは、活性が極端に上昇している。素性不明の酸化亜鉛における異性化反応は、Foster (550°C) や Svetanovic (500°C) などにも現われているが、筆者らは、より低い温度での反応を熱分解酸化亜鉛で行な²⁹⁾、活性、選択性とも熱分解時の影響をきわめて敏感にうけることがわかった。図 19a はドーピングの効果を見たもので、 Ga^{3+} や Al^{3+} を導入すると、活性の上昇とシス-トランス異性化の選択性が大きくなり、 Li^+ 添加では逆に明らかに減少した。また硫化亜鉛に関しても³⁰⁾ 活性は酸化亜鉛と同じ挙動を示し、選択性は少量添加のときのみ上昇した(図 19b)。酸化亜鉛や硫化亜鉛が弱い酸性を示すことが知られており、3価イオンの導入によって表面酸度の数も増加することが明らかになったが、測定された酸点との直接的な定量的関係はみられず、活性点を単純に酸点ということとはできない。

また、一般にブテン異性化反応を通常の反応条件で行

a 酸化亜鉛によるシス-2-ブテン異性化 ドーピングの影響
 $k: 320^\circ\text{C}$ 反応速度定数
 $c_{S_i}^b = \text{trans}/1$ (300°C 反応)

b 酸化亜鉛によるシス-2-ブテン異性化
 ドーピングの影響
 $k: 250^\circ\text{C}$ 反応速度定数 ($\text{min}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

図 19

なうとき、 $H_0 \leq 1.5$ 程度の酸強度が必要と思われるのに、これらの触媒では相当する酸強度はきわめて少ないこと、アンモニア被毒で活性を完全には消失しないこと、酸素や水素を気相あるいは、吸着により共存させると、硫化亜鉛では活性点は酸性点以外のものが主であろうと考えた。したがって、固体酸の場合に提出されたブチル、あるいはブチルカルボニウムイオンを考えるよりは、よりイオンの性格の少ない、 π -アリル錯体を反応中間体に考える方が妥当のようである。

田丸ら³¹⁾は、水素共存下で進行する n -ブテンの水素

化と異性化反応は独立の速度挙動を示すこと、1-ブテンから直接トランス-2-ブテンへの異性化が起らないことなどから

$C_4H_{10} \leftarrow 1-C_4H_8 \rightleftharpoons \text{cis}-C_4H_8 \rightleftharpoons \text{trans}-C_4H_8 \cdots [12]$ なるスキームを考えている。また、水素化に際しての水素は分子状に近い状態で必ずペアで作用することなどを明らかにしている。

Kokes らは、金属酸化物上のオレフィン二重結合移行反応は、金属の場合のような σ -アルキル錯体をつくるのはむづかしいと考え、酸化亜鉛上のオレフィン吸着が π -アリル錯体であることを、重水素をトレーサーとしてプロピレンの吸着を行なって推定した³²⁾。すなわち、IR スペクトルより、プロピレン吸着が次の機構で表わせることを明らかにした (図20)。

図 20 酸化亜鉛上のプロピレン吸着と D-H 交換

また酸化亜鉛の OH 振動領域の IR スペクトルを 図 21 に示す³³⁾。1-ブテンを導入すると $ZnOH$ の OH に相当する 3615 cm^{-1} ピークが 5 cm^{-1} ほど低波数側にシフトし、新しく、 3587 cm^{-1} 付近に OH に相当するピークが出現する。これは、長時間脱気してもかなり安定であり、ブテンより脱 H して生成したものと思われ、プロピレンの場合と類似していた。図 21b に示したピークのうち、 3082 cm^{-1} は気相 1-ブテン (3086 cm^{-1}) に

点線：導入前、実線：1-ブテン (8 mm Hg) 導入後
 a) 8 分 b) 60 分 c) 70 分、その後

図 21 酸化亜鉛上の吸着ブテンの IR スペクトル

図 21 酸化亜鉛上の吸着ブテン IR スペクトル

近い物理吸着ピークであるが、放置するうち消失し、対応して 3035 cm^{-1} (シス-2-ブテン: 3030), 3020 cm^{-1} (トランス-2-ブテン: 3021) が出現し、異性化反応の進行したことがわかる。また 1655 cm^{-1} は気相 1-ブテン (1645); 1630 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} の帰属は不詳であるが、 $1550\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ に出現してくる吸着を彼らは π -アリアル錯体によるものと考えている。また、この吸着錯体の安定性については、昇温脱離したブテンの組成をしらべ、その温度の平衡値よりも多いシス-2-ブテンを検出したことから、シス型錯体として吸着していると推定している。反応機構は、図 22 のように考え、気相の 1-ブテンを通さず、シス-トランス間の回転が、 σ -錯体を通して容易に起こることを強調している。

図 22 酸化亜鉛上のブテン異性化 (π -アリアル) 機構 (Kokes)

なお、1-ブテンへはシス型 (アンチ型) またはトランス型 (シン型) π 錯体から H を引きぬいて脱離すればよい。ブテンに関しての直接証明にはならないが、現在までのところ、 π -アリアル錯体で説明可能である。中間の σ -錯体経由の速い転換については想像の域を出ない。

VII. 金属水素化物によるブテン異性化反応

金属水素化物の水素の触媒作用の研究は、Pease ら³⁴⁾ がはじめ、Weller ら³⁵⁾ が炭化水素の水素の同位体交換をしらべる目的で、ブタンと水素化カルシウム、水素化バリウムの系を用いたことからさらに進んだ。彼らは、*pri*-H と *sec*-H の交換のしやすさに相異なることから触媒上の水素は酸性ではなく、触媒は金属的とみられることを指摘し、エチレン水素化、シクロヘキサン脱水素など、水素の関与する反応に、ニッケルや白金と同様に有効であるとしている。

化学量論的な CaH_2 や BaH_2 および金属カルシウム、金属バリウムなどには、水素化能も、異性化能もない。水素化物物を $200\sim 300^\circ\text{C}$ で高温脱気して CaH_{2-d} , BaH_{2-d} のような非化学量論組成にしてはじめて触媒活性を示すことがわかった。この水素化活性が、 CaO によるものでないことは水素処理により、より活性が増加すること、また、 CaO より活性が高いことから確認できる。多羅間ら³⁶⁾ は、 CaH_{2-d} について、脱水素量と表面積の変化、エチレン水素化速度がともに $200\sim 300^\circ\text{C}$ の脱気で急増することから、活性の高いのは $d=0.3$ 位に相当するものとしている。一方、重水素を用いた実験から、 CaH_{2-d} のうち、実際に $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換に関与している水素は、約 6% であり、表面に露出している Ca につき 1 個に相当することを明らかにした。ブテン異性化反応をこの水素化カルシウム上で行うと、水素共存下の活性は、 $\text{Pd} > \text{CaH}_{2-d} > \text{Ta} > \text{Ti}$ であり、異性化は水素圧には無関係であった。エチレン水素化を被毒するための H_2O を $\theta=0.6$ 相当 (被覆率) 導入してもブテン異性化はほとんど影響を受けず、したがって活性点としては、(i) 水素化、異性化ともに活性で、トランスへの選択性が比較的大きいもの、(ii) 異性化のみに対して活性で、同じく選択性は比較的小さいもの、の二種類が存在することがわかった。 CaD_{2-d} を用いた異性化反応で、高温になってはじめて生成ブテン中に D がみられることから、触媒上の水素はかなり安定で、水素を気相に存在させない場合には、水素脱離-付加の反応機構で進行しているものと推定した。水素を共存させると、活性点 (ii) も有効となり、活性およびトランス-2-ブテンへの選択性がやや増大する。気相水素の生成ブテン中へのとり込みがみられることから、この場合には、水素がまずオレフィンに付加する付加-脱離機構で反応が進行するものとしている。 $\text{H}_2 + \text{D}_2$ の交換反応中には、触媒自身の水素はほとんど関与せず、平衡化が起るが、 D_2 と 1-ブテン共存の場合、多量の HD が見出されていることから、1-ブテンからの解離水素と D_2 からの解離水素では、同様の挙動をしているものとした。

この他にも、水素化・脱水素に用いられる金属触媒上でのオレフィン異性化、ここ 10 年余り急成長したゼオライト系触媒での多様性の期待される異性化反応、さらに酸化、脱水素などに重要な役割をはたしているスピネル、フェライト、その他の多くの複合酸化物上でのオレフィンの挙動と異性化反応との関連、固体酸触媒のひとつのモデル系でもあり、また新しい分野の触媒であるイオン交換樹脂触媒、さらには配位子の選択性支配その他の興味ある問題を含む遷移金属-トリフェニルホスフィン錯体、その他 EDA 錯体など、残された触媒系での問題に限りはない。現象的な触媒物性、触媒作用の探究から反応機構の詳細な研究に至るまで、オレフィン異性化反応はひとつのテスト反応、あるいはモデル反応として利用されてきたが、この役割は今後とも変わらないであろう。

以上、最近目についた研究の中から、プテン異性化反応を中心に概括してみたものであるが、より複雑な異性化の問題にまで立ち入らなかった。機会があればふれてみたいと思う。

(昭和 47 年 5 月 1 日受理)

文 献

- 1) H.H. Voge, N.C. May, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 550 (1949)
- 2) F. C. Whitmore, *Chem. Eng. News* **26** 668 (1948)
- 3) C.L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.* **41** 2564 (1949)
- 4) A.G. Oblad, J.U. Messenger, J.N. Brown, *ibid.* **39** 1462 (1947)
- 5) J. Turkevich, R.K. Smith, *J. Phys. Chem.* **16** 466 (1948)
- 6) P.J. Lucchesi, D.L. Baeder, J.P. Longwell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3235 (1959)
- 7 a) W.O. Haag, H. Pines, *ibid.* **82** 2488 (1960)
- b) W.O. Haag, H. Pines, *ibid.* **82** 387 (1960)
- 8 a) J. Wei, *I and EC. (Fundamentals)* **4** 161 (1968)
- b) L. Rieker, J. Wei, *ibid.* **7** 125 (1968)
- 9) N.F. Foster, R.J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5416 (1964)
- 10 a) J.B. Peri, 2nd Intern. Cong. on Catalysis. (Paris) 1960., *Actes. Paris Edition Technip.* **1** 1333 (1961)
- b) *Proc. 3rd Intern. Cong. on Catalysis. (Amsterdam)* **1-72** (1964)
- 11) L.H. Little "Infrared Spectra Inc. (London) of Adsorbed Species" Academic Press
- 12 a) H.P. Leftin and E. Hermana, *Proc. 3rd Intern. Cong. on Catalysis. (Amsterdam)* (1964) **I-70** (1964)
- b) H.P. Leftin, M.C. Hobson, Jr. *Adv. in Catalysis* **14** 115 (1963)
- 13) D.M. Bronwer, *J. Catalysis* **1** 22 (1962)
- 14a) H.R. Gerberich, W.K. Hall, *Prep. Symp. on Chem. and Phys. Prop. of Catalysts* (1965) **B-173**
- b) W. Hightower, W.K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 778 (1967)
- c) W. Hightower, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.* **71** 1014 (1967)
- 15) E.P. Parry, *J. Catalysis* **2** 371 (1963)
- 16) J.E. Mapes, R.P. Eishens, *J. Phys. Chem.* **58** 1059 (1954)
- 17) 上松敬禧, 千葉大学工学部報, **44** 155 (1971)
- 18a) M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catalysis* **9** 133 (1967)
- b) M. Misono, Y. Yoneda, *J. Chem.* **76** 44 (1972)
- 19) 田中一範, 第25回触媒討論会, 触媒 **11** 199 (1969)
- 20) K. Seyffarth, R. Letterer, H. Noller, 4th Intern. Cong. No. **13** (Moscow) (1968)
- 21) Y. Kaneda, Y. Sakurai, S. Kondo, E. Hirota, T. Ohnishi, Y. Morino, K. Tamaru. 4th Intern. Catalysis. (Moscow) No. **12** (1968)
- 22) 御園生誠, 谷敍孝, 米田幸夫, 第5回触媒研究発表会 **A-11** 1971
- 23a) S. Bank, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3245 (1965)
- b) S. Bank, A. Schreisheim, C.A. Rowe Jr., *ibid.* **85** 2115 (1963)
- 24) 武純一郎, 菊地宣二, 米田幸夫, 触媒 **10** 127 (1968)
- 25) 吉井直治, 服部英, 田部浩三, 日化年会 **29B 18** (1970)
- 26) 小泉哲之, 上松敬禧, 橋本栄久, 日化年会 **25 2A 21** (1972)
- 27) Y. Kubokawa, T. Adachi, T. Tomino, T. Ozawa, 4th Intern. Cong. on Catalysis (Moscow) Pre p. **39** (1968)
- 28a) D.A. Dawden, D. Wells, 2nd Intern. Cong. on Catalysis, (Paris). (1960). *Actes. Paris Edition Technip*, **1**, 1499 (1961)
- b) D.A. Dawden, "Catalysis Review" **5** 1 (1971)
- 29) 稲村清之, 小林徹, 根本洋二, 上松敬禧, 橋本栄久, 日化年会 **2A 22** (1972)
- 30) 佐藤誠, 川島一男, 上松敬禧, 橋本栄久, 46年度触媒研究発表会 **A-13** 1971
- 31) 内藤周式, 大西孝次, 田丸謙二, 日化年会 **05507** (1969)
- 32) A.L. Dent, R.J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 6709 (1970)
- 33) A.L. Dent, R.J. Kokes, *ibid.* **75** 487 (1971)
- 34) R.N. Pease, L. Stewart, *ibid.* **4** 2763 (1925)
- 35) L. Wright, S. Weller, *ibid.* **76** 5302 (1954)
- 36) 山口克, 平木洋三郎, 和田正大, 羅多間公雄, 45年度触媒研究発表会 **A-8** (1970)
- 37) 金井宏俊, 患憲治, 46年度触媒研究発表会 **B-31**