



Title	MoS ₂ 上での1,3-ブタジエンのD ₂ と2-プロパノールによる水素化
Author(s)	田中, 虔一; 八重樫, 勇; 青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 102, 113-118
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41659
Type	bulletin (article)
File Information	102_113-118.pdf



[Instructions for use](#)

MoS₂ 上での 1,3-ブタジエンの D₂ と 2-プロパノールによる水素化

田中慶一*・八重樫勇*・青村和夫*
(昭和 55 年 8 月 30 日受理)

Hydrogenation Reaction of 1,3-Butadiene by D₂ and 2-Propanol over MoS₂ Catalyst

Kenichi TANAKA*, Isamu YAEGASHI and Kazuo AOMURA*
(Received August 30, 1980)

Abstract

Hydrogenation of 1, 3-butadiene was performed with a mixture of deuterium and 2-propanol over MoS₂ catalyst at 140°C, which yielded 1-butene and 2-butene containing deuterium atoms of zero (d₀), two (d₂), three (d₃) and four (d₄).

Few d₁-butene formation indicates independent operation of the respective hydrogenation reactions on MoS₂ catalyst. The fact that few butenes containing more than five deuterium atoms suggests multi-exchange with deuterium via sec- butenyl intermediates.

It was concluded that the reaction of 1, 3-butadiene with D₂ as well as the hydrogen transfer from 2-propanol to 1, 3-butadiene may proceed via sec-butenyl intermediates on sites having three degrees of coordinative unsaturation, on which mutual exchange between D₂ and 2-propanol can not take place during the reaction.

1. 緒 言

オレフィンやジエン類の水素化反応は触媒上の解離水素との逐次的な反応によって起き、中間体からの逆反応によって異性化や水素交換が起きるとする堀内-Polanyi 機構¹⁾が、支持されてきた。しかし、著者等の 1 人は、この機構が本質的な点で矛盾していることを指摘してきた²⁾。すなわち、水素化反応に要する活性点の機能と水素交換反応および異性化反応に要する活性点の機能が異なるため、活性点まで含めて考えると、両者の中間体は一般には共通しない。

二硫化モリブデンは水素化脱硫などの工業触媒の主要な成分であるが、その結晶構造は図 1 で示

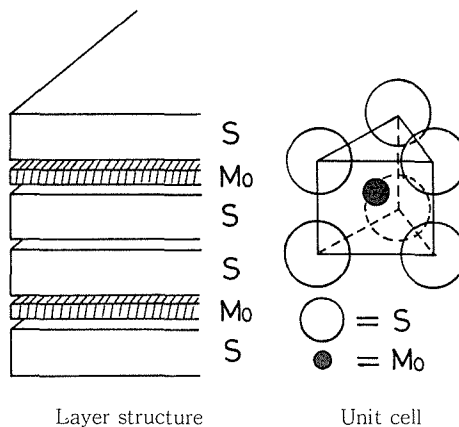


Fig. 1 Structure of MoS₂

* 共通講座 (化学系) 工業分析化学第二講座

すように、モリブデン原子面が2枚の硫黄原子面にはさまれた層状型をしている。結晶内部のモリブデンイオンは、6個の硫黄原子により囲まれているが、その側断面には、種々の配位不飽和度のモリブデンイオンが露出することになる。これまでの研究により、水素化の機能をもつ活性点は、配位不飽和度3のMoS₂触媒であると考えてきた。すなわち、配位不飽和度3のモリブデン上に水素分子がhomolyticに解離し、dihydrideを作り、オレフィンの水素化反応を促進することを示してきた。一方、種々の酸化物上でアルコールの分解を行なうと塩基性の触媒上で進行することから、この反応の過程において生ずる解離水素は、heterolyticなものであると予想される。この観点から考えると、アルコールの脱水素反応の過程において生ずる解離水素と水素分子の触媒上への解離によって生ずる水素を、各々水素供給源としたとき、両者がオレフィンやジエン類の水素化反応にどのような違いを与えるかは、興味ある問題である。

2. 実 験

反応は、通常の閉鎖循環系（内容積約450 ml）で行なった。反応管は、触媒がうすく広がるようにガラスフィルター付のものをを用い、また触媒の温度を正確に測定するため、熱電対を触媒に接するように設置した。触媒は、市販MoS₂粉末（関東化学）を塩酸およびカセイソーダ水溶液に溶かし、ろ過した後、十分、蒸留水で洗浄して用いた。以上の方法で精製したMoS₂中に含まれる不純物を、原子吸光分析法によって分析した結果、次のようになった。

Fe, 0.02; *Mg*, 0.0015; *Ca*, 0.0077; *Na*, 0.012;
Mn, 0.003; *Cr*, <0.0001; *K*, <0.1 (重量%)

本実験では、精製MoS₂粉末触媒を450°C、3時間加熱排気処理し、反応に用いた。

反応ガスとして用いた水素および重水素は、市販のボンベから取り出したものを、モレキュラーシーブ5A（あらかじめ、400°Cで加熱排気処理しておいたもの）に液体窒素の温度でトラップし、あらかじめ10⁻⁶ Torr以下に排気したガス留めに、ゆっくり導入した。1,3-ブタジエンは、高千穂化学製のものに、真空蒸留を数回行なって用いた。

ガスクロマトグラフィーによるオレフィンの分析は、Heをキャリアーガスとし、VZ-7カラム（3mmφ 4m, 30°C）を用いて行なった。質量分析計によるオレフィンの重水素分布の算出は、ガスクロマトグラフィーで分取した各成分を、イオン化電圧12eVでイオン化することによって生ずる親ピークを用いて行なった。また、これらの重水素分布の計算では、天然に存在する¹³Cの同位体についての補正を行なった。ブテンのメチル基中の重水素分布は、70eVのイオン化電圧で生ずるメチル基のフラグメントのスペクトルをもとにし、算出した。水素ガスの同位体分析は、イオン化電圧70eVで行ない、あらかじめ、H₂、HDおよびD₂組成既知の標準ガスを用いて求めた各成分の相対感度を用いて、算出した。

3. 結果と考察

あらかじめ、MoS₂上での2-プロパノールの分解反応を調べた。反応は、100°C以上になると進行しはじめ、分解反応における脱水素反応の選択性（分解反応には、脱水素反応と脱水反応がある）は、反応温度140°Cで約85%であった。

次に、13 Torrの1,3-ブタジエンと6 Torrの2-プロパノールの混合気体を0.7 gのMoS₂上に導入すると、約100°C以上で水素化反応が進行する。図2に、2-プロパノールを水素供給源とした場合の1,3-ブタジエンの水素化生成物の分布を示した。室温におけるH₂による水素化では、

1-ブテンを選択的に生成するのに対し、この場合の水素化生成物は、1-ブテン、トランス-2-ブテンおよびシス-2-ブテンであり、反応温度 140 °C では、各々 5 : 3 : 2 の比率で生成した。さきに述べたように MoS₂ 粉末触媒上では、2-プロパノールの脱水素反応が反応温度 100°C 以上で進行するので、この水素化が、2-プロパノールから 1,3-ブタジエンへの直接水素移行によって進行するのか、または 2-プロパノールの分解で生じた H₂ による水素化なのか興味ある点である。

このことを検討するために、2-プロパノールと重水素混合気体を用いて、1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。表 1 は、反応時間 50 分後の水素化生成物 1-ブテン、2-ブテンおよび 1,3-ブタジエンの重水素分布を、さらには気相の水素組成を示している。この表からわかるように、気相の水素組成では H₂ が少ないにもかかわらず、水素化生成物には、d₀-ブテンが著しく多い。しかるに、d₁-ブテンは非常に少なく、d₂-ブテンが再び多くなり、d₃-、d₄-ブテンは相当量生成するのに、d₅-以上のブテンはほとんど生成していない。このことから、d₀-ブテンと d₂-以上のブテンは互いに独立した反応経路を経て生成してくるものと考えられる。

d₀-ブテンは、2-プロパノールとの反応で生成し、d₂-、d₃-、d₄-ブテンは D₂ との反応により生成することになるもので、もし、前報までに示してきた配位不飽和度 3 の活性点上で両反応が進行しているとすると、図 3 および図 4 のようになる。すなわち、図 3 に示すように、配位不飽和度 3 のモリブデン上に 2-プロパノールが解離吸着すると、もはや D₂ は同じ活性点上に解離吸着できないので、2-プロパノールと D₂ は同位元素交換をしない。そこへ、1,3-ブタジエンが吸着すると水素原子 1 個を得て sec-ブテニルとなり、さらにプロポキシトからの水素を得て d₀-ブテンが生成する。このような機構で反応が進行するかぎり、一度、2-プロパノールと 1,3-ブタジエンの水素化が始まった活性点上では、生成ブテン中に重水素が入ってくることはない。

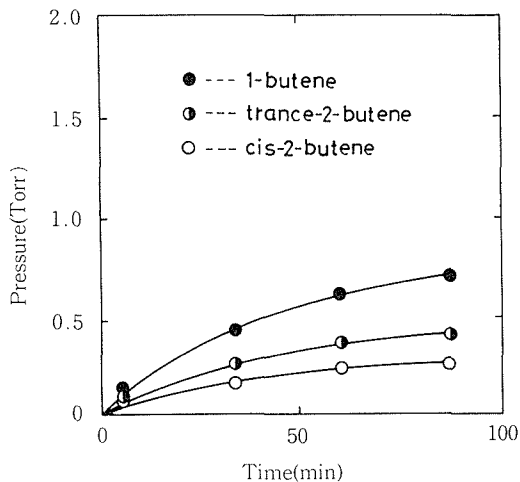


Fig. 2 Hydrogenation reaction of 1,3-butadiene with 2-propanol over MoS₂ catalyst at 140°C.

Table 1. Hydrogenation of 1,3-butadiene with a mixture of 2-propanol and deuterium

Mass spectrometric analysis of parent ion

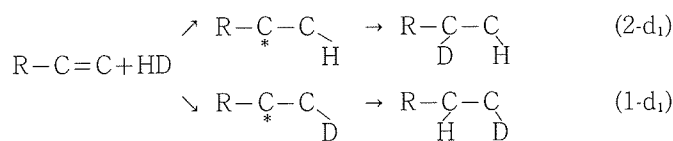
Hydrocarbons and hydrogen	Deuterium Distribution (%)					
	d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅
1-Butene	27.8	2.5	35.7	19.5	13.8	0.7
2-Butene	31.8	2.7	34.4	18.0	12.2	0.9
1,3-Butadiene	98.6	1.2	0.2	0		0
Hydrogen	11.0	4.1	84.9	—	—	—

1,3-Butadiene 13 Torr MoS₂ 0.7g
 2-Propanol 6 Torr Pretreatment 450°C 3hr
 Deuterium 40 Torr Reaction Temperature 140°C

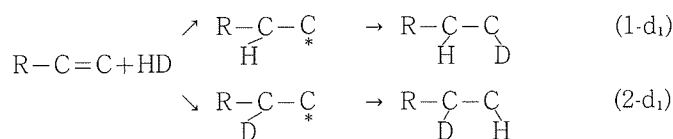
一方、同じ配位不飽和度3のMoS₂上にD₂が解離吸着した場合には、図4に示すような経路で水素化が進行する。

これまで、水素化反応の中間体がsec-ブテニルかn-ブテニルかを定める方法は、詳細に検討されなかった。著者等の一人は、HD付加の配向性をはかることから、水素化中間体を決め得ることを示した。α-オレフィンを例にとって示すと、次のようになる。

i) sec-アルキル中間体



ii) n-アルキル中間体



*は触媒表面の原子をあらわしている。

ここで、水素化反応の律速がアルキル中間体の生成であれば、水素化生成物の比1-d₁/2-d₁はH₂およびD₂付加における同位体効果d₀/d₂と次のような関係になる。

$$\frac{1-d_1}{2-d_1} = \frac{d_2}{d_0} \quad (\text{sec-アルキル中間体})$$

$$\frac{1-d_1}{2-d_1} = \frac{d_0}{d_2} \quad (n\text{-アルキル中間体})$$

すなわち、n-アルキル中間体とsec-アルキル中間体でHD付加の配向性が、逆転することがわかる。この方法で、MoS₂上での1,3-ブタジエンの水素化中間体を決定したところ、室温ではsec-ブテニルであるという結果が得られた。また、室温ではsec-ブテニルからの逆反応は遅いため、生成物はおそらくd₂-ブテンであった。しかし、140°C以上では、sec-ブテニルからの逆反応が起きるようになり、この時、活性点上にH原子を落とすことになる。水素の吸着は、十分早いので、たちまちHDとして脱離し、気相に多量にあるD₂と置きかわってしまう。したがって、この活性点上で再びsec-ブテニルができるときは、D原子を拾うことになり、d₃-ブテンが生成される。このような多重交換が、sec-ブテニルを経て次々と起きるとすると、d₄-ブテンまでが生成されることになる。

ここで注目すべきことは、中間体がsec-ブテニルで図4のような機構で進行するとd₅-以上のブテンは、生成しないことになり、D原子は1-ブテンのメチル基にのみ蓄積されることになる。したがって、生成1-ブテンのメチル基の重水素分布を検討することにより、この機構が正しいか

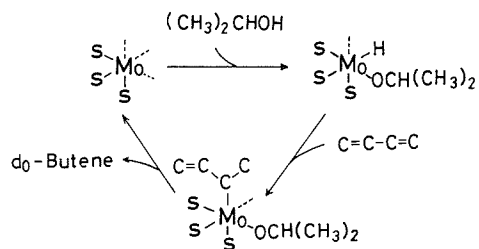


Fig. 3 Hydrogenation mechanism of 1,3-butadiene with 2-propanol.

否かがわかることになる。

sec-ブテニルを経て生成する 1-ブテンが、図 4 に示すような機構で多重交換すると、メチル基中の D 分布は、図 5 で示すように、d₁, d₂, d₃-メチルまで存在することになる。本実験では、d₅-以上のブテンは生成しなかったことより、アリル基の 2 個の水素が、いずれも重水素原子によって置換されたものは、ほとんど生成してこないといえる。したがって、図 5 で示すように、d₂-, d₃-, d₄-1-ブテンからはそれぞれ d₁-, d₂-, d₃-メチルのみが、生成していると考えられる。そこで、生成ブテン中のメチル基の重水素分布 (Table 2) とブテンの重水素分布 (Table 1) を比較検討した。Table 1 より、重水素化された 1-ブテンに対する d₂-, d₃-, d₄-1-ブテンの占める各々の割合を、そして Table 2 より、重水素交換されたメチル基に対する d₁-, d₂-, d₃-メチルの占める各々の割合を計算し、両者の値を比較すると、図 5 に示したように良い対応が得られた。以上のことから、1,3-ブタジエンの水素化で 1-ブテンが生成する反応は、多重水素交換の起きる 100°C においても、sec-ブテニル中間体を経て進行していると結論できる。

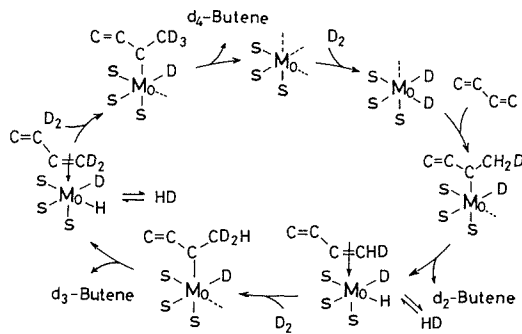


Fig. 4 Hydrogenation mechanism of 1,3-butadiene with D₂.

Table 2. Hydrogenation of 1,3-butadiene with a mixture of 2-propanol and deuterium
Mass spectrometric analysis of fragment ion

Fragments	Deuterium Distribution (%)			
	d ₀	d ₁	d ₂	d ₃
Methyl group of 1-Butene	39.9	36.6	15.2	8.3
Methyl group of 2-Butene	57.1	22.9	16.1	3.9

1,3-Butadiene 13 Torr MoS₂ 0.7 g
2-Propanol 6 Torr Pretreatment 450°C 3hr
Deuterium 40 Torr Reaction Temperature 140°C

次に、2-プロパノール共存下における 1,3-ブタジエンの水素化反応で 2-ブテンが生成したことに注目し、1,3-ブタジエン存在下で 1-ブテンの異性化反応を検討した。その結果、2-ブテンは生成しないことが確認された。したがって、2-ブテンは水素化反応により生成した 1-ブテンの異性化反応によって生成したのではなく、1,3-ブタジエンの 1,4-付加により生成したと考えられる。もし、水素化反応の中間体が sec-ブテニルすなわち、σ-アリル型で固定しているとすると、2-ブテンは生成してこないことになる。

1,2-付加と 1,4-付加が、どのようにして起きるかを示すおもしろい例として、CO(CN)₅³⁻ 上における 1,3-ブタジエンの水素化反応が知られている³⁾。この錯体触媒の場合、CN⁻/Co²⁺ の濃度比によって水素化生成物の選択性が異なる。すなわち、CN⁻/Co²⁺ < 5 のときは、配位座が空き π-アリル型で配位し、その水素化はトランス-2-ブテンを選択的に生成するのに対し、CN⁻/Co²⁺ > 5 では、σ-アリル型で配位するようになり、水素化生成物は 1-ブテンとなる。この現象は、σ

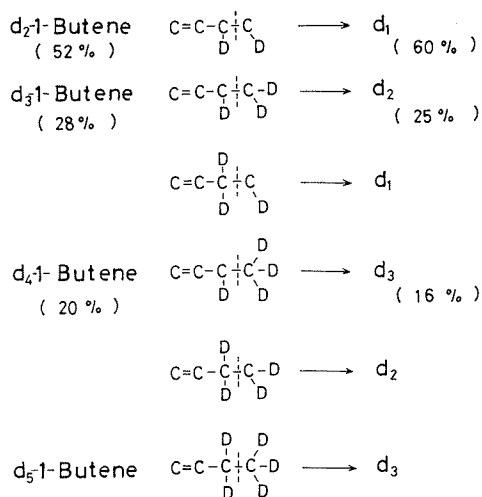


Fig. 5 Deuterium distribution of methyl group of 1-butene.

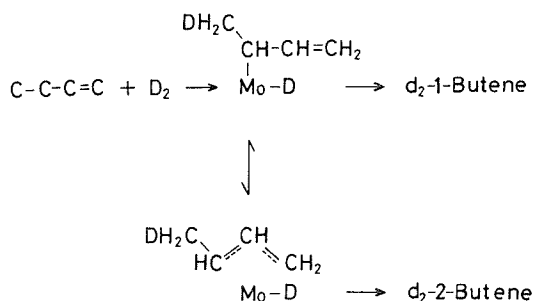


Fig. 6 Hydrogenation mechanism of 1-butene and with D₂ over MoS₂ catalyst at 140°C.

-πinterconversionが起き、1,2-付加から1,4-付加に移行したために生じた。

MoS₂ 触媒上の sec-ブテニル中間体(σ-アリル型)の σ-πinterconversion は室温においては遅く、そのため1-ブテンを選択的に与えるとしてきた。しかるに、本実験で反応温度が140°Cになると、sec-ブテニルの逆反応が速くなるだけでなく、図6で示すように、sec-ブテニルすなわち、σ-アリルがπ-アリルに変換し、1,4-付加が起きるようになったといえる。

引用文献

- 1) I. Horiuti and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **30**, 1164 (1934).
- 2) K. Tanaka and T. Okuhara, Catalysis Review, **15**, 249 (1977).
- 3) J. Kwiatek and J. K. Seyler, J. Organometal chem., **3**, 421 (1965).