北海道大学工学部研究報告
第 102 号（昭和 56 年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 102 (1981)

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

田中虔一*・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 D_2 and 2-Propanol over MoS_2 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 MoS_2 catalyst at 140°C, which yielded 1-butene and 2-butene containing deuterium atoms of zero (d_0), two (d_2), three (d_3) and four (d_4).

Few d_1-butene formation indicates independent operation of the respective hydrogenation reactions on MoS_2 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 D_2 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 D_2 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

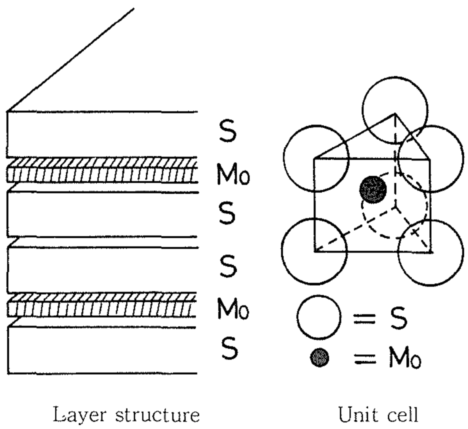

Fig. 1　Structure of MoS_2

* 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MoS_2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MoS_2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MoS_2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。

$$Fe,\ 0.02\,;Mg,\ 0.0015\,;Ca,\ 0.0077\,;Na,\ 0.012\,;$$
$$Mn,\ 0.003\,;Cr,\ <0.0001\,;K,<0.1 \qquad (\text{重量\%})$$

本実験では，精製MoS_2粉末触媒を 450℃，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℃ 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 をキャリヤーガスとし，VZ－7カラム（3 mmϕ，4 m，30℃）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 12 eV 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^{13}C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，70 eV 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 70 eV で行ない，あらかじめ，H_2，HD およびD_2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，MoS_2上での2-プロパノールの分解反応を調べた。反応は，100℃ 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℃ 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MoS_2上に導入すると，約 100℃ 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H_2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℃では，各々5：3：2の比率で生成した。さきに述べたように MoS_2 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℃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 H_2 による水素化なのか興味ある点である。

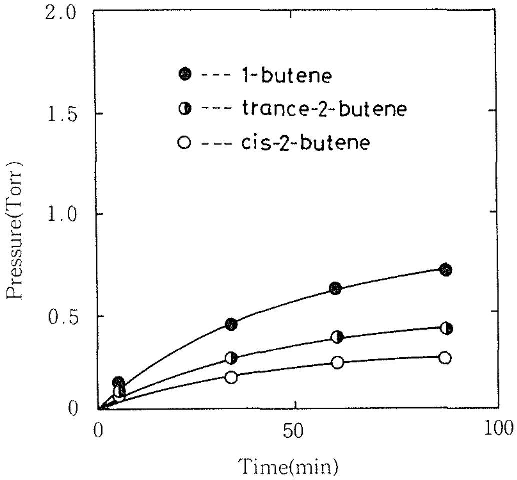

Fig. 2　Hydrogenation reaction reaction of 1, 3-butadiene with 2-propanol over MoS_2 catalyst at 140℃.

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 H_2 が少ないのにもかかわらず，水素化生成物には，d_0-ブテンが著しく多い。しかるに，d_1-ブテンは非常に少なく，d_2-ブテンが再び多くなり，d_3-，d_4-ブテンは相当量生成するのに，d_5-以上のブテンはほとんど生成していない。このことから，d_0-ブテンと d_2-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。

d_0-ブテンは，2-プロパノールとの反応で生成し，d_2-,d_3-,d_4-ブテンは D_2 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 D_2 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 D_2 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，さらにプロポトキシトからの水素を得て d_0-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。

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　　MoS_2　0.7g
2-Propanol　6 Torr　　Pretreatment 450℃ 3hr
Deuterium　40 Torr　　Reaction Temperature 140℃

一方，同じ配位不飽和度3のMoS_2上にD_2が解離吸着した場合では，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-ブテニルかを決める方法は，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。

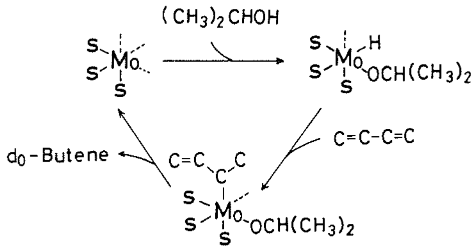

Fig. 3　Hydrogenation mechanism of 1.3 - butadiene with 2 - propanol.

i) sec-アルキル中間体

$$R-C=C+HD \begin{array}{ll} \nearrow\ R-\underset{*}{C}-C\diagdown_{H} \ \rightarrow\ R-\underset{D}{C}-\underset{H}{C} & (2\text{-}d_1) \\ \searrow\ R-\underset{*}{C}-C\diagdown_{D} \ \rightarrow\ R-\underset{H}{C}-\underset{D}{C} & (1\text{-}d_1) \end{array}$$

ii) n-アルキル中間体

$$R-C=C+HD \begin{array}{ll} \nearrow\ R-\underset{H}{C}-\underset{*}{C} \ \rightarrow\ R-\underset{H}{C}-\underset{D}{C} & (1\text{-}d_1) \\ \searrow\ R-\underset{D}{C}-\underset{*}{C} \ \rightarrow\ R-\underset{D}{C}-\underset{H}{C} & (2\text{-}d_1) \end{array}$$

＊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$1-d_1/2-d_1$はH_2およびD_2付加における同位体効果d_0/d_2と次のような関係になる。

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

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

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，MoS_2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，生成物はもっぱらd_2-ブテンであった。しかし，140℃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D_2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，d_3-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，d_4-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d_5-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

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，d_1,d_2,d_3-メチルまで存在することになる。本実験では，d_5-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，d_2-,d_3-,d_4-1-ブテンからはそれぞれd_1-,d_2-,d_3-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d_2-,d_3-,d_4-1-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d_1-,d_2-,d_3-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℃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。

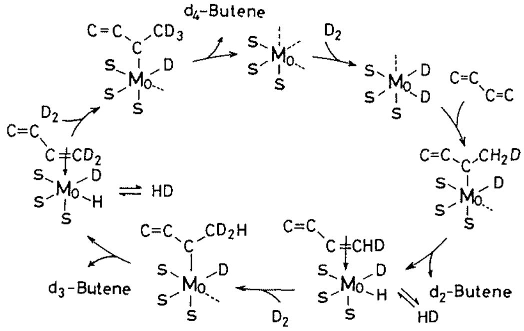

Fig. 4 Hydrogenation mechanism of 1.3-butadiene with D_2.

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 MoS_2 0.7 g
2-Propanol 6 Torr Pretreatment 450℃ 3hr
Deuterium 40 Torr Reaction Temperature 140℃

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，$CO(CN)_5^{3-}$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^-/Co^{2+}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^-/CO^{2+} ＜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-ブデンを選択的に生成するのに対し，CN^-/CO^{2+} ＞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

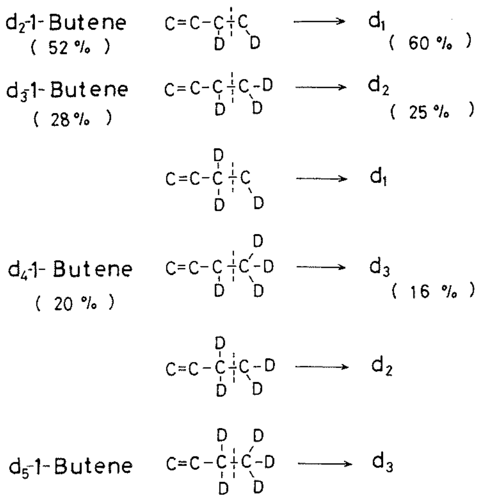

Fig. 5 Deuterium distribution of methyl group of 1 - butene.

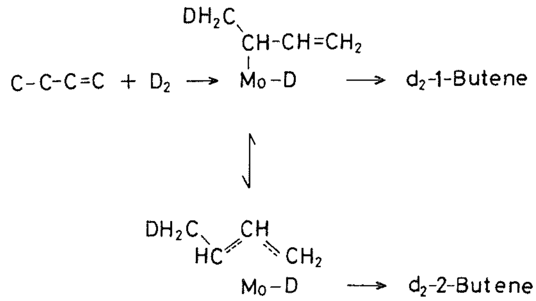

Fig. 6 Hydrogenation mechanism of 1 - butene and with D_2 over MoS_2 catalyst at 140°C.

- 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。

MoS_2 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℃ 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 Revieu, **15**, 249 (1977).

3) J. Kwiatek and J. K. Seyler, J. Organometal chem., **3**, 421 (1965).