

白金族金属-アルミナ触媒によるトリメチレンジアミンから
2-エチルピリミジンの生成とその動力学¹⁾

岡田寿太郎, 森田修之, 土屋裕弘
京都大学薬学部²⁾

Formation of 2-Ethylpyrimidine from Trimethylenediamine over Platinum
Group Metal-Al₂O₃ Catalysts and Its Kinetics Study¹⁾

JUTARO OKADA, SHUSHI MORITA and MICHIIRO TSUCHIYA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received February 3, 1976)

The conversion of trimethylenediamine on platinum group metal-Al₂O₃ catalysts was examined in a stream of water vapor and hydrogen gas. The reaction was carried out over the temperature range of 220° to 410°, at atmospheric pressure. 2-Ethylpyrimidine (P₃) and 2-methylpyrimidine (P₂) were obtained as the principal products. Rh-Al₂O₃ and Pt-Rh-Al₂O₃ catalysts gave the best yield of P₃, which was about 50% at the reaction temperature between 330° and 350°. H₂O vapor and H₂ gas showed a suppressive effect on the cracking and catalyst decay.

It was concluded from kinetic studies that the formation of P₃ from trimethylenediamine involved the following successive reactions: disproportionation of trimethylenediamine to 3,3'-diaminodipropylamine and ammonia (reaction 1), deaminocyclization of 3,3'-diaminodipropylamine to 2-ethylhexahydropyrimidine (reaction 2), dehydrogenation to 2-ethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine (reaction 3), and finally dehydrogenation to P₃ (reaction 4). N-Propionyltrimethylenediamine was present in equilibrium with 2-ethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine. It was concluded that reactions 1 and 4 were rate-determining steps, and that reactions 2 and 3 were very rapid. The rate of formation of P₃ was determined and the predicted values agreed well with the experimental results. It was considered that P₂ was formed from 2-methylhexahydropyrimidine produced by demethylaminocyclization of 3,3'-diaminodipropylamine.

固体酸がアミン類の不均化, 脱アミノ化, 脱水素, 環化, 分解などの触媒活性を有していることはよく知られている。エチレンジアミンや 1,2-プロピレンジアミンなどの脂肪族 1,2-ジアミンは脱アミノ環化あるいは脱アミノ環化脱水素されて, ピペラジン誘導体あるいはピラジン誘導体を生成する。^{3,4)} しかし, 1,3-ジアミンであるトリメチレンジアミン (TM) からはジアジン類の生成は認められず, β-ピコリンがかなり選択的に生成する。⁵⁾

著者らは, TM より不飽和ジアジン類の生成を目的とし, そのためには脱水素活性を強めた固体酸触媒が有効であると考え, 白金族金属を担持させた γ-アルミナ触媒を用いて TM の反応を試みたところ, かなりの収率で 2-エチルピリジン (P₃) が生成することを見出した。そこでこの反応におよぼす諸反応条件を検討するとともに速度論的解析により反応機構を推定した。また固体酸の種々な活性部位に対する反応中間体の反応性の相違による生成物への選択性について若干の考察を行なった。

本文, Fig., Table 中 *W* は触媒重量 (g-cat), *F* は供給ガスのモル速度 (mole/hr), *p* は分圧 (atm) をあらわす。また TM の初期分圧を *p*[°]TM のように *p* の肩に ° の符号をつけてあらわすものとする。

1) 第 25 回日本薬学会近畿支部総会, 神戸, 1975 年 11 月, において一部発表。

2) Location: Yoshida-Shimoadachi, Sakyo-ku, Kyoto.

3) 岡田寿太郎, 中野功一, 薬誌, 93, 359 (1973).

4) A. Andersons, S. Jurels, M.V. Shimanskaya, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, 1968, 683 [C.A., 70, 68307f (1969)].

5) 岡田寿太郎, 中野功一, 土屋裕弘, 塚本豊久, 薬誌, 95, 1191 (1975).

実 験 の 部

触媒調製法 γ -アルミナ (住友化学製活性アルミナ KHD⁶⁾) を粉碎, 16—32 mesh としたものに所定量の H_2PtCl_6 , RhCl_3 , IrCl_3 あるいは PdCl_2 の水溶液 (Ir, Pd 塩の場合は少量の HCl を添加したもの) を加え, 約 12 hr 浸漬後, 水分を蒸発乾固, $110 \pm 5^\circ$ で 8 hr 乾燥, 水蒸気で希釈した H_2 ガスで還元 ($450\text{—}500^\circ$, 4 hr). いずれも金属含量を 2 wt% とした. ただし, $\text{Pt-Rh-Al}_2\text{O}_3$ は Pt と Rh の重量比を 1:1 とし, 1, 2, 5 wt% の 3 種を調製.

反応装置および実験方法 流通法によった. 反応器 (4 mm i.d. $\times$ 50 mm), 気化器 (10 mm i.d. $\times$ 100 mm) はステンレス製. 反応器外壁中央部に熱電対を固定, 温度調節器にて設定温度の $\pm 3^\circ$ に調節. 気化器内には直径約 1.5 mm のガラス球を充填.

所定濃度の TM 水溶液と H_2 ガスをいずれも設定流量で気化器に導入. これと直結した反応器からの流出ガスを水冷後, 水冷したトラップで凝縮させ分析試料とした. 凝縮しないガスはガスサンプラーに導びき分析.

分析法 (1) 原料および反応生成体——ガスクロマトグラフ (島津製 GC-3BT) を使用. 凝縮成分については 2 本のカラムを併用 ((i) 10% PEG 4000 on Celite 545, 80—100 mesh. (ii) 10% Silicon SF-96 on Fluoropak 80, 20—80 mesh.). ガス成分については定量は行なわず定性確認にとどめた (低級アミン類: 上記 (i) のカラム. 炭化水素類: Porapak Q, 50—80 mesh). キャリヤーガス: He .

(2) Cl^- 含量——溶融法⁷⁾ によった. ただし, 過塩素酸鉄溶液とチオシアン酸水銀溶液を加えて発色させる改良法⁸⁾ を利用し, 460 m μ で吸光度を測定. 別途作成した検量線より Cl^- 含量を算出.

反応生成体の確認 (1) Pt (1%)-Rh (1%)- Al_2O_3 触媒を用い, Fig. 1 脚注の反応条件での反応液を CHCl_3 抽出, K_2CO_3 で乾燥, CHCl_3 留去し, 残液を精留 (大科工業製精密分留装置 TA-SB₂). 無色透明液体 P_2 , P_3 を得.

2-Methylpyrimidine(P_2): bp 90° (200 mmHg). Mass Spectrum m/e : 94 (M^+). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 2.71 (3H, s. C-CH_3), 7.11 (1H, t. $\text{C}_5\text{-H}$), 8.67 (2H, d. $\text{C}_{4,6}\text{-H}$). Anal. Calcd $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$: C, 63.81; H, 6.43; N, 29.77. Found: C, 64.04; H, 6.37; N, 29.50. 文献記載の bp,⁹⁾ NMR Spectrum¹⁰⁾ との一致から P_2 と同定確認.

2-Ethylpyrimidine(P_3): bp 107° (200 mmHg). Mass Spectrum m/e : 108 (M^+), 94, 80. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.37 (3H, s. C-CH_3), 2.98 (2H, q. $\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$), 7.07 (1H, t. $\text{C}_5\text{-H}$), 8.63 (2H, d. $\text{C}_{4,6}\text{-H}$). Anal. Calcd. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$: C, 66.64; H, 7.46; N, 25.91. Found: C, 66.78; H, 7.48; N, 24.98. これらの結果から P_3 と同定.

なお, 初留分中に微量の pyrimidine の存在を標品との保持時間の一致から確認.

(2) Pt (1%)-Rh (1%)- Al_2O_3 触媒を用い, 290° , $W/F=0.2$ g-cat·hr/mole, $p_{\text{TM}}=0.045$ atm, $p_{\text{H}_2O}=0.845$ atm, $p_{\text{H}_2}=0.11$ atm で反応し, 凝縮液から bp 65° (20 mmHg) 以下の成分を留去. 残液を減圧蒸留し TP, AT を得.

2-Ethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine(TP): bp $67\text{—}68^\circ$ (0.15 mmHg)¹¹⁾ 留出後結晶化. 強い吸湿性を有す. Aspinall の方法¹²⁾ に準じ別途合成した TP と IR, MASS, NMR で一致.

N-Propionyltrimethylenediamine(AT): bp $104\text{—}105^\circ$ (0.33 mmHg).¹³⁾ 無色粘調液体. 別途合成¹²⁾ して得た AT と IR にて完全に一致. TP を空気中に放置すると容易に AT に変化することをガスクロにて確認.

(3) NH_3 , CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 の生成を, 前記分析法により, 保持時間の一致から定性確認したが, NH_3 以外は微量.

結 果 と 考 察

2-エチルピリミジン (P_3), 2-メチルピリミジン (P_2), 2-エチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン (TP) および N-プロピオニルトリメチレンジアミン (AT) の収率は TM 2 モルからそれぞれ 1 モルが生成するとして算出した.

I. 反応条件の検討

1. 触媒活性とその持続性 P_3 , P_2 の収率, TM の残存率 (1-conversion) の経時変化を示した Fig. 1 に

6) X 線回折により $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることを確認 (岡田寿太郎, 森田修之, 三輪嘉尚, 薬誌, 92, 1443 (1972)).

7) 岩崎岩次, 桂 敬, 坂戸直行, 日化誌, 76, 1116 (1955).

8) 友成明友, 日化誌, 83, 693 (1962).

9) A. Fujita, T. Yamamoto, S. Minami, H. Takamatsu, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 13, 1183 (1965).

10) G.S. Reddy, R.T. Hobgood, J.H. Goldstein, J. Amer. Chem. Soc., 84, 336 (1962).

11) H. Baganz, L. Domaschke, Chem. Ber., 95, 1840 (1965).

12) S.R. Aspinall, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2160 (1940).

13) H. Mikolajewska, S. Grudzinski, A. Kotelko, Acta Polon. Pharm., 22, 401 (1965) [C.A., 64, 4923h (1966)].

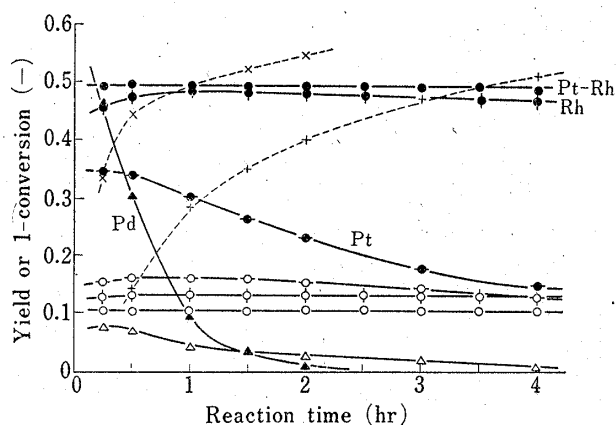


Fig. 1. Activity Changes of Platinum Group Metal- Al_2O_3 Catalysts for Formations of 2-Ethylpyrimidine (P_3) and 2-Methylpyrimidine (P_2) from Trimethylenediamine (TM) at 350°

reaction conditions: temperature = 350° , $W/F = 1.50$ g-cat·hr/mole,
 $p^\circ_{\text{TM}} = 0.045$ atm, $p^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 0.845$ atm, $p^\circ_{\text{H}_2} = 0.110$ atm

P_3	Pt	Pt-Rh	Rh	Pd	Ir
P_2	○	●	○	△	+
TM					x

より触媒活性とその持続性を検討した。Rh (2%)- Al_2O_3 , Pt (1%)-Rh (1%)- Al_2O_3 での P_3 収率は約 50% であり、時間的な収率の減少はほとんど認められないのに対し、Pt (2%)- Al_2O_3 での P_3 の初期収率は約 35% と低く、かつ活性が低下した。Pd (2%)- Al_2O_3 は強い初期活性を有するが、急激な劣化とともに TM 残存率が増加した。Ir (2%)- Al_2O_3 では P_3 , P_2 ともに認められず、多量の TM が残存した。

Pt 触媒による接触水素化において、ピリジンやピペラジンなどの N 原子が Pt 上に強く吸着して触媒毒として働くことが知られている。^{14,15)} Rh 触媒は異項環化合物の水素化活性が強く耐毒性にもすぐれ、¹⁶⁾ Pt-Rh 触媒もまた高活性、高選択性を有する。¹⁷⁾ 最近井上¹⁸⁾ は Pd- Al_2O_3 上でピペラジンの脱水素を行ない、Pd が強い初期活性を有するにもかかわらず持続性に欠けることを報告している。Fig. 1 の結果はこれらの知見と類似しており、本反応の触媒として Rh- Al_2O_3 , Pt-Rh- Al_2O_3 が有効であると推察される。

2. 反応温度の影響 Rh- Al_2O_3 , Pt-Rh- Al_2O_3 について P_3 , P_2 収率と反応温度の関係を調べた結果を Fig. 2 に示す。 P_3 および ($\text{P}_3 + \text{P}_2$) に関しては両者に大差なく、 $340\text{--}350^\circ$ で最高収率を得た。

TM より P_2 が生成する過程には、脱アミノ化、環化、脱水素のほかに C-C 結合の切断 (cracking) を含むはずである。したがって反応温度の上昇に伴う P_2/P_3 の増加はクラッキングの増加によると説明できる。Fig. 2 において、いずれの温度においても Pt-Rh- Al_2O_3 のほうが低い P_2/P_3 値を示していることから、クラッキング活性が低いと考え、以後の実験には Pt-Rh- Al_2O_3 を用いることにした。

3. 含有 Cl^- の影響 実験の部に記した触媒調製法では、少量の還元されない Cl^- が担体上に残留する。¹⁹⁾ この Cl^- の影響を調べるため、金属含量の異なる Pt-Rh- Al_2O_3 中の Cl^- を定量し、これらの触媒を用いて反応させた。結果を Table I に示す。金属含量, Cl^- 量, P_2/P_3 の間には正相関が認められ、 Cl^- がクラッキング

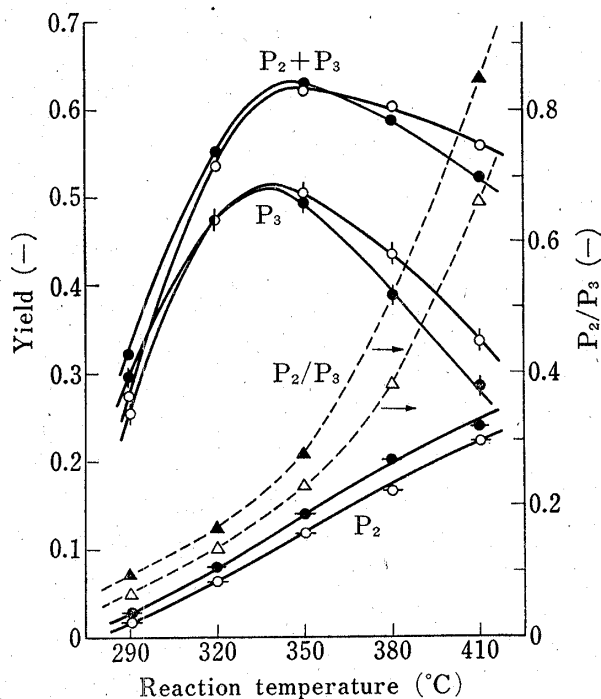


Fig. 2. Temperature Dependence of the Yields of P_3 , P_2 and $\text{P}_3 + \text{P}_2$, and of P_2/P_3

reaction conditions: $W/F = 1.50$ g-cat·hr/mole,
 $p^\circ_{\text{TM}} = 0.045$ atm, $p^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 0.845$ atm, $p^\circ_{\text{H}_2} = 0.110$ atm

P_2	Pt-Rh	Rh
P_3	○	●
$\text{P}_2 + \text{P}_3$	○	●
P_2/P_3	△	▲

14) E.B. Maxted, *Adv. in Catalysis*, 3, 120 (1951).

15) M. Friefelder, *Adv. in Catalysis*, 14, 203 (1963).

16) G. Gilman, G. Cohn, *Adv. in Catalysis*, 9, 733 (1957).

17) S. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 566 (1960); *idem, ibid.*, 34, 32 (1961).

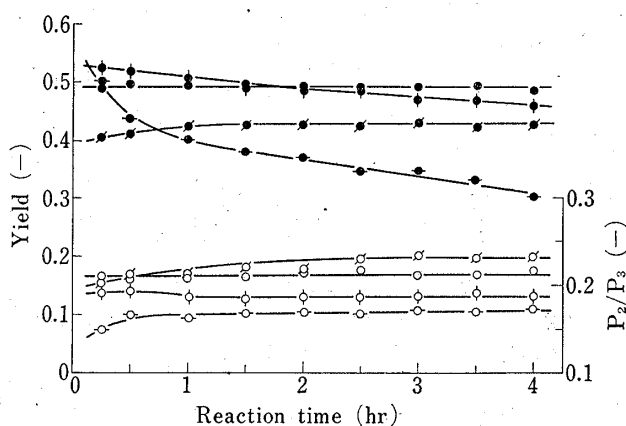
18) 井上正美, 榎本三郎, 今村順記, *薬誌*, 95, 849 (1975).

19) 三村政義, *触媒*, 12, 133 (1970).

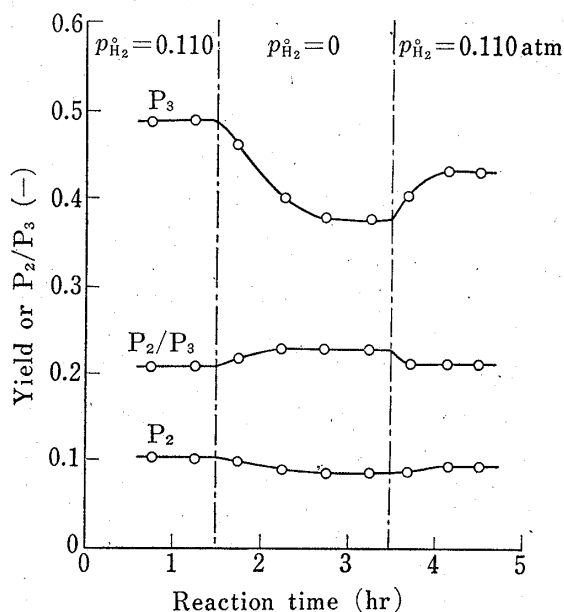
TABLE I. Effect of Chloride Content

Catalyst	0.5%Pt 0.5%Rh 99%Al ₂ O ₃	1.0%Pt 1.0%Rh 98%Al ₂ O ₃	2.5%Pt 2.5%Rh 95%Al ₂ O ₃
Cl ⁻ (%)	0.035	0.101	0.180
P ₂	0.086	0.103	0.110
P ₃	0.426	0.491	0.468
P ₂ /P ₃	0.202	0.210	0.237

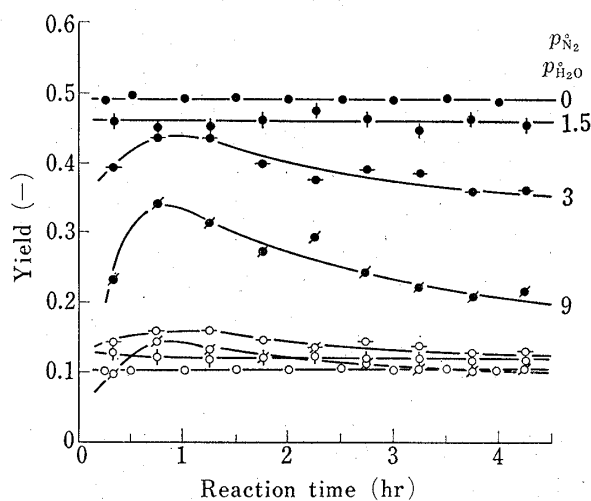
reaction conditions: temperature=350°,
 $W/F=1.50$ g-cat·hr/mole, $p^{\circ}_{TM}=0.045$ atm,
 $p^{\circ}_{H_2O}=0.845$ atm, $p^{\circ}_{H_2}=0.110$ atm

Fig. 3. Effect of Trimethylenediamine Partial Pressure on P₃ Yield and P₂/P₃

reaction conditions: temperature=350°,
 $W/F=1.50$ g-cat hr/mole, $p^{\circ}_{H_2}=0.110$ atm
 $p^{\circ}_{TM}/p^{\circ}_{H_2O}$ 0.027 0.055 0.107 0.215
P₃ ● ○ ◇ ○
P₂/P₃ ○ ○ ◇ ○

Fig. 5. Effect of Hydrogen on the Yields of P₃ and P₂, and on P₂/P₃

reaction temperature=350°

Fig. 4. Effect of Nitrogen Partial Pressure on the Yields of P₃ and P₂

reaction conditions: temperature=350°,
 $W/F=1.50$ g-cat·hr/mole, $p^{\circ}_{TM}=0.045$ atm,
 $p^{\circ}_{H_2}=0.110$ atm
 $p^{\circ}_{N_2}/p^{\circ}_{H_2O}$ 0 1.5 3 9
P₂ ○ ◇ ○ ◇
P₃ ● ○ ◇ ○

を促進することを示唆している。

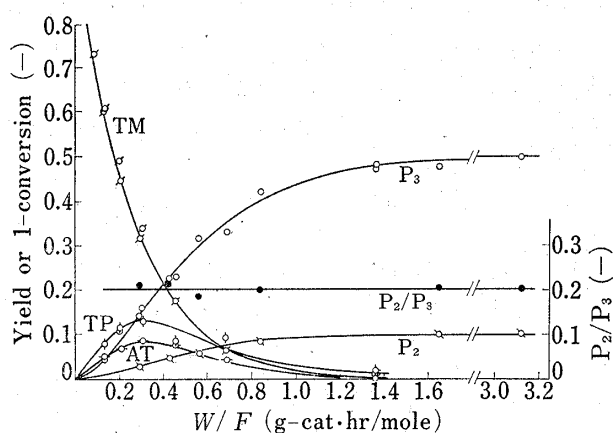
4. TM の影響 p°_{TM} を変化させたときの P₃ 収率と P₂/P₃ の経時変化を $p^{\circ}_{TM}/p^{\circ}_{H_2O}$ をパラメータとして Fig. 3 に示す。 p°_{TM} の低いところでは P₃ 収率はほとんど一定であるが、 p°_{TM} の増加とともに P₃ 収率の減少速度が増加していることから、 TM あるいは反応生成体による被毒が考えられる。 また P₂/P₃ は p°_{TM} の増加に伴ない減少する傾向を示した。 このことについては後で考察する。

5. H₂O の影響 水蒸気の一部を N₂ ガスで置換したときの P₃, P₂ 収率を $p^{\circ}_{N_2}/p^{\circ}_{H_2O}$ をパラメータとして Fig. 4 に示す。 $p^{\circ}_{H_2O}$ の減少とともに P₃ 収率は減少しかつ活性の劣化速度が増加した。 また P₂/P₃ は $p^{\circ}_{N_2}$ 増加により増加する傾向がみられた。 したがって H₂O は劣化を抑制

TABLE II. Effect of Hydrogen Partial Pressure on the Yields of P_3 and P_2 , and on P_2/P_3

$p^{\circ}_{H_2}$ (atm)	0	0.077	0.110	0.174	0.230
p°_{TM} (atm)	0.051	0.047	0.045	0.042	0.039
$p^{\circ}_{H_2O}$ (atm)	0.949	0.876	0.845	0.784	0.731
W/F (g-cat·hr/mole)	1.68	1.55	1.50	1.39	1.30
P_2	0.087	0.100	0.103	0.100	0.098
P_3	0.337	0.498	0.491	0.482	0.463
P_2/P_3	0.230	0.200	0.210	0.207	0.212

reaction temperature=350°

Fig. 6. Conversion of Trimethylenediamine and Yields of Reaction Products as a Function of W/F at 350°reaction conditions: $p^{\circ}_{TM}=0.045$ atm, $p^{\circ}_{H_2O}=0.845$ atm, $p^{\circ}_{H_2}=0.110$ atm

TM	○	P_2	○
TP	○	P_3	○
AT	○	P_2/P_3	●

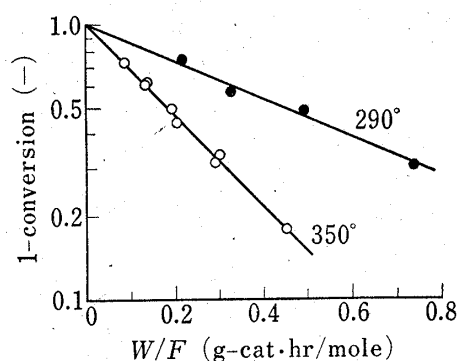


Fig. 7. Conversion of Trimethylenediamine at 290° and 350°

reaction conditions: $p^{\circ}_{TM}=0.045$ atm, $p^{\circ}_{H_2O}=0.845$ atm, $p^{\circ}_{H_2}=0.110$ atm

し、かつクラッキングを抑制する効果を有するといえる。

6. H_2 の影響 結果を Fig. 5 に示す。定常状態において H_2 の供給を停止すると (1.5 hr), P_3 , P_2 収率の減少と P_2/P_3 の増加が認められた。元の条件に戻すと, P_3 , P_2 の収率は多少回復したが元の値には戻らなかった。 P_2/P_3 値はほぼ元の値となった。これらのことから H_2 は H_2O と同様に触媒活性の維持とクラッキング抑制に必要であると考えられる。

Table II に $p_{H_2}^{\circ}$ を変化させたときの反応条件と結果を示す。 $p_{H_2}^{\circ}$ (>0.077 atm) の増加に伴い P_3 収率が減少した。本反応が脱水素過程を含むことからこの理由は容易に推察できる。

II. 速度論的検討

Fig. 6 に W/F 変化による各成分の変化を示す。TM の減少に伴い、反応中間体的挙動を示す TP と AT が認められ、両者はほとんど平衡状態にあるといえる。 P_3 の最大生成速度を与える W/F と TP 収率が最高となる W/F は良く一致し ($W/F \approx 0.3$ g-cat·hr/mole), TP から P_3 の生成を示唆している。 P_3 , P_2 , P_2/P_3 のパターンは, P_3 のエチル基の脱メチルによる P_2 生成を否定するとともに、両者が最終生成物であることを示している。なお図中には示していないが, $W/F < 0.5$ において、極めて微量の 3,3'-diaminodipropylamine (DP) (標品との保持時間の一致より同定), と 2-ethylhexahydropyrimidine (HP) (別途合成した試料²⁰⁾ との保持時間の一致より同定) が認められた。

TM の残存率を W/F に対し semi-log プロットすると直線的であることから (Fig. 7), TM の反応は擬 1 次

20) 岡田寿太郎, 薬誌, 投稿中。

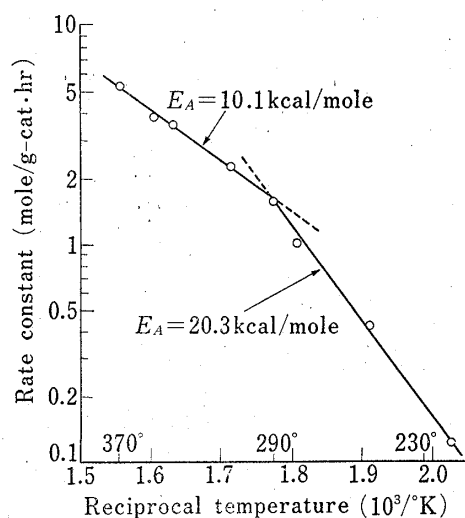


Fig. 8. Arrhenius Plots of Overall Reaction Rate Constant for Conversion of Trimethylenediamine

反応と考えられる。Fig. 8 に速度定数のアレニウスプロットを示す。290° 以下でみかけの活性化エネルギー (E_A) として 20.3 kcal/mole を得た。固体酸上でのアミンの不均化反応はみかけ上 1 次であり、²¹⁻²⁴ γ - Al_2O_3 上, diethylamine の不均化の E_A として 26 kcal/mole²², MoO_3 - Al_2O_3 上, *n*-pentylamine では 100 kJoule/mole²⁴ (24 kcal/mole) と報告されている。本研究における 20.3 kcal/mole はこれらの E_A とほぼ一致しており、また微量ではあるが DP が認められたことより、TM はまず γ - Al_2O_3 により不均化して DP に変化するものと考えられる。

一方 290° 以上では $E_A = 10.1$ kcal/mole の値が得られた。触媒細孔内拡散の影響が大きいとき、1 次反応はみかけ上もやはり 1 次であるが、その E_A は、真の活性化エネルギーを E_0 、拡散のそれを E_D とすると、(1) 式で与えられる。²⁵

$$E_A = \frac{1}{2}(E_0 + E_D) \quad (1)$$

一般に、 $E_0 \gg E_D$ であるから、

$$E_A \approx \frac{E_0}{2} \quad (2)$$

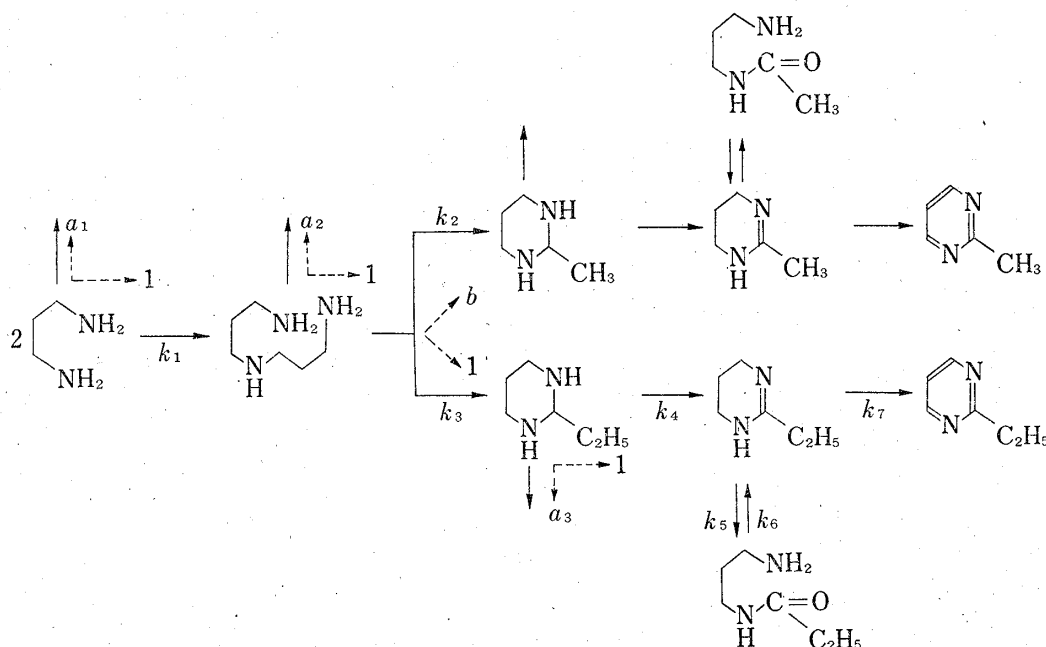


Chart 1. Reaction Scheme for the Conversion of Trimethylenediamine on a Platinum Group Metal- Al_2O_3 catalyst

- 21) J. Pasěk, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **28**, 1007 (1963).
- 22) M.F. Ebeid, J. Pasěk, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **35**, 2166 (1970).
- 23) J. Pasěk, J. Tyrpekl, M. Machová, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **31**, 4108 (1966).
- 24) J. Sonnemans, M. Mars, *J. Catalysis*, **34**, 215 (1974).
- 25) J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics," second edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, p. 443; 井本立也編, "反応工学計算法," 朝倉書店, 東京, 1963, p. 249.

290° 以上で得られた 10.1 kcal/mole は、低温域での 20.3 kcal/mol の約 1/2 であることから、290° 以上の不均化は TM の細孔内拡散が律速段階となったためといえる。

以上の実験結果により本反応の経路を Chart 1 のように推定した。すなわち、TM が γ -Al₂O₃ 上で不均化し、DP と NH₃ となる。DP の一つのアミノプロピル基が、一部は脱アミノ化 (deamination) された後環化して HP を生成、一部は脱メチルアミノ化 (cracking) された後環化して 2-methylhexahydropyrimidine を生成する。ヘキサヒドロ体は貴金属によって容易に脱水素されてテトラヒドロ体となり、さらに脱水素されて P₃、P₂ を生成する。またテトラヒドロ体は、H₂O により開環して N-acyltrimethylenediamine となり両者は平衡関係にある。

Chart 1 の各成分の反応速度式を導くにあたり、次の仮定を設けた。

- i) 反応は不可逆かつ 1 次とする (ただし、TP $\rightleftharpoons$ AT の平衡関係を考慮する)。
- ii) DP と HP に定常状態法が適用できる。
- iii) TP と AT は平衡状態にある。
- iv) 反応による体積変化は無視できる。

不均化する TM としない TM との割合を 1: a_1 、環化する DP としない DP との割合を 1: a_2 、脱水素される HP とされない HP との割合を 1: a_3 とし、また DP から HP あるいは 2-methylhexahydropyrimidine への速度比を 1: b とすれば、上記仮定から反応速度式 (3)–(8) が得られる。

$$\frac{dp_{TM}}{dt} = -(1+a_1)k_1 p_{TM} \quad (3)$$

$$\frac{dp_{DP}}{dt} = \frac{1}{2} k_1 p_{TM} - (1+a_2)(1+b)k_3 p_{DP} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dp_{HP}}{dt} = k_3 p_{DP} - (1+a_3)k_4 p_{HP} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dp_{TP}}{dt} = k_4 p_{HP} + k_6 p_{AT} - (k_5 + k_7) p_{TP} \quad (6)$$

$$\frac{dp_{AT}}{dt} = k_5 p_{TP} - k_6 p_{AT} \quad (7)$$

$$\frac{dp_{P_3}}{dt} = k_7 p_{TP} \quad (8)$$

ここに、 $t = W/F$ (g-cat·hr/mole), k_i ($i=1,2,\dots,7$) を反応速度定数とする。また実験条件下では H₂O が大過剰 ($p_{H_2O} \approx \text{一定}$) であるので、TP と H₂O の反応速度定数を k_5' とし、 $k_5 = k_5' p_{H_2O}$ である。

(6), (7) より (9) を得る。

$$\frac{dp_{TP}}{dt} + \frac{dp_{AT}}{dt} = k_4 p_{HP} - k_7 p_{TP} \quad (9)$$

仮定 iii) より、

$$p_{AT} = (k_5/k_6) p_{TP} \quad (10)$$

(10) を (9) に代入して (11) を得る。

$$\left(1 + \frac{k_5}{k_6}\right) \frac{dp_{TP}}{dt} = k_4 p_{HP} - k_7 p_{TP} \quad (11)$$

$t=0$ で、 $p_{TM}=p_{TM}^0$, $p_{DP}=p_{HP}=p_{TP}=p_{P_3}=0$ の条件で (3)–(5), (8), (11) を解けば、(12)–(14) が得られる。

$$(1-\text{conversion}) \text{ of TM} = \exp(-mt) \quad (12)$$

$$\text{yield of (TP+AT)} = \frac{m \{ \exp(-mt) - \exp(nt) \}}{(1+a)(1+b)(n-m)} \quad (13)$$

$$\text{yield of P}_3 = \frac{n \{ 1 - \exp(-mt) \} - m \{ 1 - \exp(nt) \}}{(1+a)(1+b)(n-m)} \quad (14)$$

TABLE III. Parameter Values Estimated

Parameter	290°	350°
a (—)	0.76	0.67
b (—)	0.08	0.21
m (mole/g-cat·hr)	1.58	3.87
n (mole/g-cat·hr)	0.96	3.39

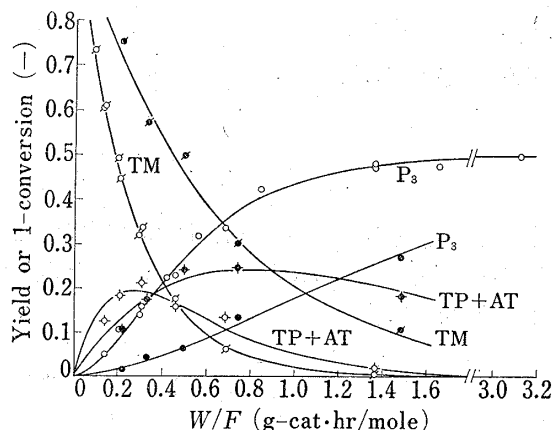


Fig. 9. Comparison of Predicted and Experimental Results for Runs at 290° and 350°

reaction conditions: $p^{\circ}_{\text{TM}}=0.045$ atm, $p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}=0.845$ atm, $p^{\circ}_{\text{H}_2}=0.110$ atm

290° 350°
 TM ● ○
 TP+AT ◆ ◇
 P₃ ● ○

構で進行すると考えられる。

つぎに DP の環化について考察する。脱アミノ化あるいは脱メチルアミノ化の活性化エネルギーはかなり大きいと考えられるにもかかわらず、低 W/F 値においても DP が反応物中にほとんど見いだされなかった (Fig. 6, 9)。このことは、不均化により生成した DP が、おそらく DP の 2 級 N 原子が酸性点 (σ) 上に吸着されたままの状態 (DP- σ) で、活性化されており、容易に脱アミノ (脱メチルアミノ) 化されることを示唆する。この反応も σ 上で起こると考えられるから、DP- σ のアミノプロピル基の一部と TM との競争吸着を考慮しなければならない。いま σ をその強度により 2 種に分け、脱メチルアミノ化は強酸性点 (σ_s) 上で、脱アミノ化は弱酸性点 (σ_w) 上あるいは σ_w , σ_s いずれの上でも起こると仮定する。そして DP- σ が吸着可能な範囲内にある σ_s , σ_w に着目して競争吸着を考える。TM の分圧を増加させると、DP- σ による σ_s および σ_w の被覆率 (それぞれ θ_s , θ_w とする) はともに減少する。TM の σ_s 上の吸着は σ_w 上のそれにくらべ強いから、 θ_s/θ_w の値は減少し、その結果 P_2/P_3 が小さくなる。TM 分圧増加に伴う P_2/P_3 の減少 (Fig. 3) はこのように解釈できよう。しかしながら、DP- σ が σ_s または σ_w に吸着された構造とか、脱アミノ (脱メチルアミノ化) された化学種の構造、2-alkylhexahydropyrimidine への環化機構、ヘキサヒドロ体の脱水素活性点への移動など不明な点も多々あるが、非常に興味ある問題であり今後検討する予定である。

Table III の b の推定値および Fig. 2 からわかるように、反応温度の上昇とともに DT の C-C 結合の分解速度が増加する。このことは DT の C-C 切断の活性化エネルギーが C-N 切断のそれ²⁷⁾ にくらべ大きいことを意味する。

石油の接触リホーミング触媒として広く用いられている Pt-Al₂O₃ にハロゲン含有させると固体酸強度が増

ただし、 $1+a=(1+a_1)(1+a_2)(1+a_3)$, $m=(1+a_1)k_1$, $n=k_7/\{1+(k_5/k_6)\}$ $m \neq n$ とする。

(12)–(14) 式中のパラメータ a , b , m , n のうち、 m は TM の減少速度から、 b は $t \rightarrow \infty$ での P_2/P_3 より求め得る。副反応に関与する a と、TP の脱水素に関与する n とが未知であるから、両者を非線型最小二乗法により求めた。推定値を Table III に示す。Fig. 9 は 290°, 350° のデータと、推定値を用いて (12)–(14) により得た回帰曲線とを示したものである。両者の良好な一致が Chart 1 の推定反応経路および上述の仮定の妥当性を示すものと考えられる。

Pasěk らは、固体酸上でのアミン類の不均化が擬 1 次反応として観測されることから、その反応機構について、アミンが固体酸上に強く吸着されて生じた活性種に、弱く (物理的に) 吸着されたアミンが求核的に攻撃して他の活性種を形成し、これが 2 種のアミンに分解すると考えている。^{22,26)} TM から DP への不均化もこのような機

26) P. Hogan, J. Pasěk, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **38**, 1513 (1973).

27) たとえば, MoO₃-Al₂O₃, *n*-pentylamine の deamination の $E_A=150$ kJoule/mole (36 kcal/mole).²⁴⁾

し、異性化、分解反応が促進される。²⁸⁾ Table I の結果については、Cl⁻ 含量の増加による酸強度の増加 (σ_s の増加) により DT の C-C 分解が助長され、その結果 P_2/P_3 が増加したものと考えられる。

触媒失活の原因の一つはクラッキングによる炭素沈着である。水蒸気による失活抑制効果 (Fig. 4) は、水蒸気が固体酸の分解活性を緩和することや、その比熱が大きい (N₂ の約 2 倍)、局部過熱を和らげることなどによると思われる。一方貴金属を触媒とする脱水素反応は、H₂ の生成を伴うにもかかわらず、しばしば H₂ 供給下で行なわれている。²⁹⁾ H₂ は触媒上への炭素沈着を減らして失活を抑制し目的物の選択性向上に役立つとされている。このことは Fig. 5 の結果からも推察できる。

著者らは、天然ゼオライトにより TM から β -ピコリンが生成するが、ヘキサヒドロピリミジン体は認められないことを報告した。⁵⁾ 本研究に用いた γ -Al₂O₃ 上でも同じ結果が得られ、また別途合成して得た HP および 2-methylhexahydropyrimidine²⁰⁾ は γ -Al₂O₃ 上で、それぞれ β -ピコリン、ピリジンを生成したが、対応するピリミジン体は得られなかった。しかるに Pt-Rh-Al₂O₃ 上では β -ピコリンは得られずピリミジン体が生成した。これらの事実から、 γ -Al₂O₃ のみでは TM からピリミジン環を生成せずピリジン環を生成する理由を、つぎのように推察した。すなわち、HP と β -ピコリンの前駆物質である β -ピペコリンとは、DP の脱アミノ環化により並発的に生成するのではなく、 β -ピペコリンは HP から生成する。固体酸上、ヘキサヒドロピリミジン環はピペリジン環に比べ不安定で、HP は容易にその C₂-N₁ 結合が切断され、生じたアミンが固体酸により脱アミノ化、環化して β -ピペコリンとなり、これが脱水素されて β -ピコリンを生成する。ところが、強い脱水素活性を有する触媒を担持した固体酸上では、HP はその C-N 結合が切断される前に脱水素されて安定化し、その結果 P_3 が選択的に生成するものと考えられる。

謝辞 本研究に際し、実験の一部に協力された前田博学士に深謝いたします。

28) 多羅間公雄編, “反応別実用触媒,” 化学工業社, 東京, 1970, p. 599; 白崎高保, 藤堂尚之編, “触媒調製,” 講談社, 東京, 1974, p. 235.

29) Brit. Pat., 744928 (1956) [C.A., 51, 2877g(1957)]; U.S. Pat., 3050523 (1962); 日特公 昭38-19737 (1963); Ger. Pat., 1192648 (1965) [C.A., 63, 8323g (1965)].