進行にかかわらずほとんど消費されず, *trans, trans*-共役ジエン酸メチルのみが二次反応に従って消費されることが認められた。しかも, 共役ジエン酸メチルの消費の速度定数は *trans, trans*-共役ジエン酸メチル単独で反応させた場合と良く一致した。すなわち, この反応温度ではリノール酸メチルはジエノファイルとしての反応性が非常に小さいと考えられた。

一方, 反応温度 270°, 290°C の場合では, リノール酸メチルの消費がかなり認められ, その消費量はリノール酸メチル単独で反応させた場合よりも多く, リノール酸メチルがかなりジエノファイルとして働いていると考えられた。その反応機構としてはリノール酸メチルから異性化して生成した *cis, trans*-共役オクタデカジエン酸メチルが *trans, trans*-共役体に再び異性化したのち, この *trans, trans*-共役オクタデカジエン酸メチルと最初から加えてある *trans*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルがジエンとして働き, *trans, trans*-あるいは *cis, trans*-共役オクタデカジエン酸メチルおよびリノール酸メチルがそれぞれジエノファイルとして Diels-Alder

反応により重合すると考えられた。このリノール酸メチルのジエノファイルとしての反応性は *trans, trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの約 1/10 であった。

本報文は昭和 43 年 10 月, 油化学研究発表会(東京)で一部を講演した。

(昭和 44 年 5 月 28 日受理)

文 献

- 1) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 506 (1968)
- 2) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 550 (1968)
- 3) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 299 (1968)
- 4) 田辺, 橋本, 油化学, **13**, 16 (1964)
- 5) W.J. Schneider *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 605 (1964)
- 6) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 278 (1948)
- 7) R.F. Paschke *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1113 (1952)
- 8) 鈴木, 橋本, 油化学, 投稿中
- 9) R.F. Paschke, L.E. Peterson, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 723 (1964)
- 10) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 535 (1962)

リノール酸メチルの熱重合に関する研究 (第 5 報)

アントラキノン添加の場合の熱二量化

反応機構の動力的検討

鈴木 修・橋本 哲太郎

工業技術院東京工業試験所(東京都渋谷区本町)

Studies on the Thermal Polymerization of Methyl Linoleate. V.

Kinetic Approach to the Mechanism of Thermal Dimerization of Methyl Linoleate in the Presence of Anthraquinone

Osamu SUZUKI and Tetsutarō HASHIMOTO

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo

(1-Chōme, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

Anthraquinone has been recognized as an effective catalyst for the thermal dimerization and the formation of conjugated isomers of methyl linoleate. From the results of analysis of kinetic data obtained, the mechanism of thermal dimerization of methyl linoleate in the presence of anthraquinone is proposed as follows: The anthraquinone draws off a hydrogen atom from methyl linoleate molecule thus forming the radicals, which in turn produce either dimer by the radical-addition reaction or conjugated isomers of methyl linoleate. Then, the conjugated isomers and the linoleate dimerize by the Diels-Alder reaction, where the *trans, trans*-conjugated isomer acts as diene, and the *trans*,

trans-, the *cis*, *trans*-conjugated isomer or the linoleate act as dienophile. Besides these reactions, the formation of octadecenoate also occurs.

1 緒 言

リノール酸メチルの熱重合反応でアントラキノンが触媒としてリノール酸メチルの共役化を促進し、同時に重合反応を促進することは、古く Falkenburg らの報告に見られる¹⁾。Falkenburg らはアントラキノンをもっぱら共役化触媒として注目して、その反応機構に関してはアントラキノンによる活性メチレン基の水素プロトン引抜き反応による共役化機構を仮定しているがその根拠は述べられていない。その後、Rushman らはアントラキノンによる活性メチレン基の水素ラジカルの引抜きによる共役化および生成ラジカルによるラジカル型重合反応機構を提唱し、その反応機構を反応の初期段階の動力学的検討から裏づけている²⁾。この Rushman らの反応機構はラジカル型重合機構を考える上では合理的なものであるが、リノール酸メチルの共役化反応と同時に検討を加えるべき、共役オクタデカジエン酸メチルの Diels-Alder 型重合反応を無視している。この共役オクタデカジエン酸メチルは、Paschke らの報告^{3),4)}また、著者らのすでに行なった実験^{5)~7)}でリノール酸メチルよりも速い重合速度を持つことが認められている。以上の事実は、Rushman らの示した反応機構が、かれらの実験がそうであるように、反応の初期段階の検討にとどまるものであり、リノール酸メチルにアントラキノンを添加した場合の反応機構全体を表わしているものでないと考える。なお、この報告はリノール酸メチルの熱重合反応機構がラジカル重合に基づくとする見解⁸⁾と同時に発表されたものである。

著者らはすでに、リノール酸メチルの熱重合反応を検討するため、とくに前報までは Diels-Alder 反応に基づく二量化反応について検討を加え報告した^{5)~7)}。本実験ではリノール酸メチルにアントラキノンを添加して熱重合反応を行ない、アントラキノンの重合反応に及ぼす影響を調べるとともに、その全体的な反応機構について動力学的な検討を加えた。反応機構に関しては、前記 Falkenburg ら、Rushman らの結果、さらに著者らのすでに求めた結果をもとに、ラジカル型二量体生成機構と Diels-Alder 型二量体生成機構を統一して仮定した。なお、Diels-Alder 反応の中間体としての *cis*, *trans*- および *trans*, *trans*-共役体生成反応のほか、さらにオクタデセン酸メチルの生成反応機構にも検討を試みた。

2 実 験

2.1 リノール酸メチルの調製^{9),10)}

リノール酸メチルは市販サフラワー油より前報⁷⁾に準

じて調製を行なった。

2.2 重合反応

リノール酸メチルに市販の特級アントラキノンを0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mol% と内部標準物質として約 10% のパルミチン酸メチルを加えた試料を前報⁷⁾と同様の方法で加熱重合反応を行なった。

2.3 反応生成物の組成分析

反応生成物の組成分析はパルミチン酸メチルを内部標準としたガスクロマトグラフ分析により行なった。リノール酸メチルのパルミチン酸メチルに対する相対感度を求めた結果、幾分ばらつきはあったが平均 90.2% と得られた。この値は中里らの報告¹¹⁾で得ている値とほぼ近似した値となっているので、この値を用いて、前報⁷⁾と同じ条件でのガスクロマト分析によるガスクロマトグラムのピーク面積比から成分の組成分析を行なった。さらに、昇温ガスクロマトグラフィーによる分析⁹⁾結果より、三量体以上の多量体はほとんど生成しないことを確認しているので、この分析方法でカラム残分を重合二量体量とした。

3 結果と考察

3.1 アントラキノンの触媒効果

リノール酸メチルにアントラキノンをそれぞれ 4.0, 2.0, 1.0, 0.5 mol% 添加して、反応温度 290, 270°C で加熱重合を行なった反応生成物の反応時間に対する組成変化をアントラキノン添加量の多い順に、Table-1~4 に示した。リノール酸メチルの消費速度は同一の反応温度ではアントラキノンの添加量が増すにつれて早くなり、オクタデセン酸メチル、*cis*, *trans*- および *trans*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルと二量体が生成されている。全体として反応温度 290°C でアントラキノンがリノール酸メチルの二量体生成の良好な触媒作用を持っていることが認められる。しかし、各反応温度とも同一の反応温度および反応時間では二量体の生成量に関してはアントラキノンが 2.0 あるいは 4.0 mol% と添加量が増加しても生成量の増加は認められず、共役酸メチルの生成量が増していることが実測された。この事実は Rushman らも確認しており、ラジカル型重合反応のみでリノール酸メチルの二量化が進むと示すかれらの示した反応機構の一つの根拠とされている^{2),8)}。

アントラキノンは Falkenburg らの実験で反応後の回収 97% と報告されているが¹⁾、著者らもほぼ 100% 回収できることを確認した。

Table-1~4 に与えられた結果によればアントラキノンのリノール酸メチル二量化触媒としての作用は、アン

Table-1 Thermal dimerization of methyl linoleate in the presence of 4.0 mol% anthraquinone.

Temp. (°C)	Time (hr)	Linoleate (%)		O (%)		C _{et} (%)		C _{tt} (%)		Dimer (%)	
		found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.
290	0.0	88.2		0.6							
	1.5	65.8	64.19	1.9	1.83	4.0	6.24	9.1	5.63	8.0	10.91
	3.0	50.0	46.43	3.0	2.73	6.9	9.81	11.7	9.23	18.6	20.60
	6.0	21.3	24.09	7.5	3.85	10.1	11.90	13.3	12.06	36.6	36.91
	12.0	5.8	6.45	10.2	4.72	7.2	8.92	8.4	11.27	57.2	57.42
	Standard deviation $\sigma=2.026$ Probable deviation $\rho=1.366$										
270	1.5	76.5	78.55	0.9	0.99	0.9	2.62	3.1	2.88	7.4	3.76
	3.0	68.4	69.84	1.3	1.33	3.0	4.82	7.0	5.36	10.2	7.51
	6.0	58.6	54.95	2.6	1.91	6.6	8.07	12.2	8.83	9.7	15.04
	12.0	31.8	33.69	4.9	2.72	9.0	11.12	13.8	11.93	29.3	29.34
	24.0	13.4	12.56	6.4	3.51	9.2	10.59	12.5	11.67	47.3	50.46
	Standard deviation $\sigma=2.157$ Probable deviation $\rho=1.455$										

Table-2 Thermal dimerization of methyl linoleate in the presence of 2.0 mol% anthraquinone.

Temp. (°C)	Time (hr)	Linoleate (%)		O (%)		C _{et} (%)		C _{tt} (%)		Dimer (%)	
		found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.
290	0.0	89.1		0.8							
	1.5	67.5	72.32	0.9	1.44	1.3	2.62	3.4	2.84	9.8	10.67
	3.0	56.3	58.52	1.5	1.96	4.5	4.34	7.2	5.00	19.9	20.03
	6.0	36.7	38.06	3.6	2.71	7.5	6.07	10.1	7.58	32.0	35.47
	12.0	18.4	15.94	6.4	3.52	7.2	5.67	8.2	8.74	49.7	56.02
	Standard deviation $\sigma=1.634$ Probable deviation $\rho=1.102$										
270	1.5	79.1	81.60	0.5	1.06	0.7	1.68	1.7	0.95	7.9	4.62
	3.0	78.9	74.68	0.3	1.29	0.6	3.13	1.3	1.83	8.8	8.96
	6.0	60.4	62.45	0.8	1.70	2.5	5.46	5.7	3.35	20.5	16.94
	12.0	45.3	43.43	2.5	2.33	6.5	8.20	8.4	5.52	27.2	30.42
	24.0	21.7	20.76	5.4	3.07	7.4	9.08	8.0	7.33	47.4	49.67
	Standard deviation $\sigma=2.132$ Probable deviation $\rho=1.438$										

Table-3 Thermal dimerization of methyl linoleate in the presence of 1.0 mol% anthraquinone.

Temp. (°C)	Time (hr)	Linoleate (%)		O (%)		C _{et} (%)		C _{tt} (%)		Dimer (%)	
		found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.
290	0.0	86.3		0.6							
	1.5	77.3	73.62	0.6	0.96	0.9	2.46	1.2	1.85	10.1	8.00
	3.0	68.4	62.67	0.9	1.27	1.3	4.25	2.6	3.44	15.9	15.28
	6.0	47.4	45.17	2.5	1.75	5.3	6.23	6.4	5.74	27.5	28.01
	12.0	24.7	23.20	4.7	2.34	7.0	6.50	8.4	7.61	44.7	47.25
	24.0	5.4	6.08	5.4	2.80	2.7	3.52	5.6	7.04	70.0	67.45
	Standard deviation $\sigma=1.792$ Probable deviation $\rho=1.209$										
270	1.5	80.9	80.97	0.4	0.76	0.4	0.49	0.7	0.68	7.1	3.99
	3.0	73.5	75.94	2.8	0.92	0.9	0.93	1.5	1.30	8.4	7.82
	6.0	68.6	66.72	1.3	1.19	1.6	1.66	2.3	2.35	15.3	14.97
	12.0	48.4	51.30	2.2	1.65	3.7	2.63	4.8	3.87	26.0	27.45
	24.0	32.5	30.07	3.2	2.27	4.5	3.25	6.9	5.28	42.0	46.02
	Standard deviation $\sigma=1.836$ Probable deviation $\rho=1.238$										

トラキノン添加量を 1.0 mol% と少なくして、反応温度 290°C で反応時間 24 hr の条件が良好だと考えられる。一方、共役化触媒としては、添加量を 4.0 mol% と多くして、反応温度 290°C、反応時間 6 hr と短くすることが適当であると考えられた。

以上の結果、アントラキノンが容易に回収ができて、回収率もきわめて良い。しかも、反応条件により、二量体触媒として、また共役化触媒として両者に良好な結果が得られた。

3.2 反応機構

リノール酸メチルの熱重合反応においてアントラキノンが触媒として有効であることはすでに認められているが、ここではその反応機構について考察を試みる。まず、Table-1~4 の結果から、著者らはリノール酸メチルの反応時間に対する消費速度は Fig.-1 に示されたように、各アントラキノン添加量の場合について、多少データにばらつきはあるが、ほぼ一次反応として表わされることを確認した。さらに、リノール酸メチルの消費速度はアントラキノン添加量の増加に伴って大きくなっていることが認められる。なお、Fig.-1 では反応温度 290°C の場合のみを示したが、反応温度 270°C の場合も同様の結果が得られている。この反応を擬一次反応として、Fig.-1 による直線のコウ配より、リノール酸メチルの消費速度 k^* を求めた結果を Table-5 に示した。

この反応が擬一次反応であることを確認した上で、リノール酸メチルの消費および各反応生成物の反応時間に対する変化の様子を説明する全体的な反応機構を Rushman らの示した反応機構を基にして、Falkenburg らの仮定を参考にして、著者らのすでに得た結果を加えてつぎのように仮定した。すなわち、Rushman らの反応機構では検討がなされていない Diels-Alder 反応による二量体の生成機構の存在を含め、また、共役化反応での *cis*, *trans*-, および *trans*, *trans*-共役体それぞれについての生成量の変化にも動力学的

Table-4 Thermal dimerization of methyl linoleate in the presence of 0.5 mol% anthraquinone.

Temp. (°C)	Time (hr)	Linoleate (%)		O (%)		C _{ct} (%)		C _{tt} (%)		Dimer (%)	
		found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.
290	0.0	87.7		0.6							
	1.5	79.1	82.05	0.8	0.85	0.7	1.33	1.2	0.90	6.6	3.16
	3.0	77.6	76.68	0.7	1.09	1.7	2.41	1.7	1.78	7.7	6.34
	6.0	70.0	66.75	1.0	1.52	1.7	3.95	2.9	3.31	12.7	12.77
	12.0	49.4	50.11	4.1	2.22	5.5	5.17	6.2	5.29	23.1	25.51
	24.0	22.4	27.78	6.5	3.13	4.0	4.35	4.1	6.29	51.3	46.76
Standard deviation $\sigma=1.720$ Probable deviation $\rho=1.160$

Fig.-1 Interpretation of the order of the reaction.

検討を試みるものとして下式を導いた。さらに、(4) 式におけるオクタデセン酸メチル生成の反応についても検討を加えた。

なお、Rushman らにより示された上式によるラジカル化反応はリノール酸メチル単独での反応の場合には初期反応として重要な意味を持つものと考えられるが、アントラキノンを添加した反応ではアントラキノンの水素引き抜き作用が強く、相対的にその速度定数は小さいと考えて無視した。

N: Normal linoleate

A: Anthraquinone

X: Semiquinone radical

Table-5 Rate constant.

Temp. (°C)	k^* (hr) ⁻¹	
	290	270
A (mol%)		
4.0	0.103	0.037
2.0	0.067	0.029
1.0	0.037	0.021
0.5	0.021	—

C: conj. octadecadienoate

O: octadecenoate

C_{ct}: cis, trans-conj. octadecadienoate

C_{tt}: trans, trans-conj. octadecadienoate

D: Dimer

反応式で、まず反応性の強い $[R_1]$, $[R_2]$, $[A]$, $[X]$ は定常状態にあり一定の値を持っているものとした。その結果下式が得られる。

$$k_1[N][A]+k_4[R_2][N]-k_5[R_1]^2-k_6[R_1][R_2]=0 \quad (12)$$

$$k_2[N][X]-k_4[R_2][N]-k_7[R_2]^2-k_6[R_1][R_2]=0 \quad (13)$$

$$k_1[N][A]-k_2[N][X]=0 \quad (14)$$

ここで $[D_1]+[D_2]+[D_3]=[D_R]$ とすれば (12), (13), (14) より

$$\frac{d[D_R]}{dt}=2k_3[A][N] \quad (15)$$

(D_R: Radical addition dimer)

また (4) 式におけるオクタデセン酸メチルの生成速度は下式のようにになる。

$$\frac{d[O]}{dt}=k_4[R_2][N] \quad (16)$$

すでに確認したように、 $[N]$ はほぼ一次の反応速度式に従う。その速度定数は k^* として **Table-5** に与えられているが、その近似を用いると下式が得られる。

$$[N]=[N]_0 \cdot e^{-k^*t} \quad (17)$$

ここで $k_a=k_8[R_2]$, $k_b=2k_3[A]$ とすれば

$$[O]=\frac{k_a}{k^*}([N]_0-[N]) \quad (18)$$

$$[D_R]=\frac{k_b}{k^*}([N]_0-[N]) \quad (19)$$

反応式 (3) における共役ジエン酸メチル生成反応は、cis, trans-共役体よりも trans, trans-共役体の方が反応の初期段階から多いという事実から、リノール酸メチルのアントラキノ無添加の場合のいったん cis, trans-共役体がきでたのち異性化して共役体ができる反応と異なっており、アントラキノによるリノール酸メチルの水素引き抜き反応 (1) が起こるさいに、活性メチレン基の水素ばかりでなく、オレフィニックの水素を引抜くことにより、(3) 式では直接 trans, trans-共役体が生成されると考えた。(3) 式において trans, trans-共役体になるか、

cis, *trans*-共役体になるかは R_i の構造に由来するものであるが、ここでは一応 *cis*, *trans*-共役 ジエン 酸メチルを生成する速度定数 k_3' とし、また *trans*, *trans*-共役 ジエン酸メチルの生成速度定数を k_3'' とすれば (20), (21) 式が成り立つ。ただし、 $k_3 = k_3' + k_3''$ 。

$$\frac{d[C_{ct}]}{dt} = k_3'[R_i][N] - k_8[C_{ct}] - k_{10}[C_{ct}][C_{tt}] \quad (20)$$

$$\frac{d[C_{tt}]}{dt} = k_3''[R_i][N] + k_8[C_{ct}] - k_9[C_{tt}]^2 - k_{10}[C_{ct}][C_{tt}] - k_{11}[C_{tt}][N] \quad (21)$$

ここで $k_7'[R_i] = k_8$, $k_7''[R_i] = k_d$ とおく。

以上の結果をまとめると、最初に示した反応式は次式に簡略化された。

$$\frac{d[N]}{dt} = -k_a[N] - k_b[N] - k_c[N] - k_{11}[C_{tt}][N] \quad (22)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_a[N] \quad (23)$$

$$\frac{d[C_{ct}]}{dt} = k_c[N] - k_8[C_{ct}] - k_{10}[C_{ct}][C_{tt}] \quad (24)$$

$$\frac{d[C_{tt}]}{dt} = k_d[N] + k_8[C_{ct}] - k_9[C_{tt}]^2 - k_{10}[C_{ct}][C_{tt}] - k_{11}[C_{tt}][N] \quad (25)$$

$$\frac{d[D_R]}{dt} = k_b[N] \quad (26)$$

$$[D_R] + [D_4] + [D_5] + [D_6] = [D] \text{ とすれば}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_b[N] + k_9[C_{tt}]^2 + 2k_{10}[C_{ct}][C_{tt}] + k_{11}[C_{tt}][N] \quad (27)$$

ここでリノール酸メチルの消費が擬一次反応で表わされることが (22) 式から裏づけられる。

この式における k_a , k_b , k_c , k_d を実測値から求める。 k_a は (19) 式より、各反応条件での反応時間の経過に対する反応生成物の実測値を用いて、また、Table-5 の k^* の値を用いて計算を行なった。その結果、各反応条件において、反応時間にかかわらず k_a は比較的一定の値になることを確認し、その平均値から Table-6 のように得られた。 k_b は (20) 式から求められるはずであるがラジカル付加二量体の定量方法がないため、ここでは未知数として、後に記す電子計算機による最小二乗法を用いた近似法で求めた。 k_c および k_d は (24) 式、(25) 式で $[C_{ct}]$ および $[C_{tt}]$ が極大値となるときの実測値

Table-6 Rate constants.

A (mol%)	Temp. (°C)	k_a (hr) ⁻¹	k_b (hr) ⁻¹	k_c (hr) ⁻¹	k_d (hr) ⁻¹
4.0	290	0.0109	0.0885	0.0591	0.0503
	270	0.0031	0.038	0.0215	0.0234
2.0	290	0.0053	0.085	0.0232	0.0238
	270	0.0020	0.0354	0.0134	0.0074
1.0	290	0.0030	0.0645	0.0219	0.0152
	270	0.0013	0.031	0.0040	0.0055
0.5	290	0.0020	0.0235	0.0111	0.0069

Fig.-2 A flow diagram of computer programming.

を代入して、それぞれ $d[C_{ct}]/dt=0$, $d[C_{tt}]/dt=0$ と置き求めた値を Table-6 に示した。

Table-6 で得られた速度定数の内、上記計算で得られた k_a , k_b , k_c を用いて、さらに、速度定数 k_8 , k_9 , k_{10} , k_{11} に関してはすでに著者らが前報までの実験より求めた値^{5), 6), 7)}を用いて、電子計算機 FACOM 270-30 により上記反応機構により反応生成物の計算を行なった。

FACOM 270-30 による計算にさいしては、速度定数 k_b を未知な値として、最小二乗法により、各反応生成物の実測値と計算値の差の二乗の和、下式の S を最小にする k_b を求め、そのときの各反応生成物の計算値を求めた。

$$S = \sum \{ ([N]_{exp} - [N]_{calc})^2 + ([O]_{exp} - [O]_{calc})^2 + ([C_{ct}]_{exp} - [C_{ct}]_{calc})^2 + ([C_{tt}]_{exp} - [C_{tt}]_{calc})^2 + ([D]_{exp} - [D]_{calc})^2 \}$$

この計算で得られた反応生成物の計算値は、各反応条件について、Table-1~4 までの各反応生成物の実測値

Fig. 3 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 4.0 mol% anthraquinone at 290°C

Fig. 4 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 4.0 mol% anthraquinone at 270°C.

Fig. 5 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 2.0 mol% anthraquinone at 290°C

に併記した。同時に、実測値の計算に対する標準偏差、確率誤差の値も記した。また、 S を最小にする k_b は Table-6 に示した。

なお計算を行なうためのフローチャートは Fig.-2 に

Fig. 6 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 2.0 mol% anthraquinone at 270°C.

Fig. 7 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 1.0 mol% anthraquinone at 290°C.

Fig. 8 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 1.0 mol% anthraquinone at 270°C.

Fig. 9 Thermal dimerization process of methyl linoleate in the presence of 0.5 mol% anthraquinone at 290°C.

示した。前報⁷⁾と同様に Runge-Kutta-Gill 法による連立一階常微分方程式の解法をサブルーチンに用いてプログラムを行なった。標準偏差, σ , 確率誤差, ρ も前報⁷⁾

で示した式に従った。

Table-1~4 の結果によれば、各反応条件において、それぞれの反応生成物は、実測値と計算値で非常に良い近似を示している。この各反応条件で全反応生成物の実測値の計算値に対するバラツキを示す標準偏差が 2.16 から 1.63 の間にあり、確率誤差も平均 $\pm 1.3\%$ と実験の精度から考え合わせても、実験値が計算値と良く一致している。

さらに、計算機で求めた、各反応条件での反応生成物の反応時間に対する変化を、ラジカル付加二量体の生成量の変化の様子も加えて、各反応生成物の実測値とともに、**Fig.-3~9** までは示した。各反応条件とも、各反応生成物について、その経時変化が計算値と実測値で良い近似をしている。

以上の結果、さきに仮定した反応式がリノール酸メチルにアントラキノンを添加した場合の熱重合反応として正しいものであると考える。また、近似的な解決で求めた **Table-6** の速度定数も、それぞれの反応条件の下ではほぼ正しい値を示していると考えられる。

この結果を下にリノール酸メチルにアントラキノンを添加した加熱反応におけるアントラキノンの作用について考える。速度定数 k_a, k_b, k_c, k_d が **Table-6** でアントラキノンの添加量により変化する理由として、おのこの速度定数を定義した段階で示したように、定常状態にあるラジカル量の変化に比例しているためである。**Table-6** では、アントラキノンの添加量が増加しても、ラジカル付加二量体生成の速度定数 k_b は大きな増加は認められず、一方、共役化反応の速度定数である k_c, k_d はアントラキノンの添加量の増加とともに大きく増している。**Fig.-3~9** にラジカル付加二量体の生成変化を各反応条件について図示してある。ここでは、アントラキノン添加量が少なくなるに従ってラジカル付加二量体生成量の全二量体中で占める割合が大きくなっていることがわかる。これらの計算結果は、さきに指摘したアントラキノンの触媒としての作用条件を裏づけている。すなわち、アントラキノンの添加量をふやした場合、共役化反応が進むのに対して、ラジカル付加二量体の生成は相対的に少なくなる。しかし、生成した共役酸メチルによる Diels-Alder 型重合二量体が増加するため全二量体量としてはわずかに増加する。一方、アントラキノンの添加量が少ない場合は、共役化反応はほとんど進まないのに対してラジカル付加二量体生成速度 k_b は相対的に速くなり、二量体生成が選択的に進むと考えられる。このことは、アントラキノンの添加によるラジカル生成が

アントラキノンの添加量に直接比例していないためによるものと考えられる。

以上、リノール酸メチルにアントラキノンを添加した場合の熱重合反応機構について考察を加えた。著者らがここに示した反応機構は Rushman らの示した反応機構を基にして、それを補足する形のものであった。その意味で **Fig.-3~9** にも示されているように、反応の初期段階では、Diels-Alder 反応による二量体生成はきわめてわずかであり、ほとんどラジカル付加二量体の生成のみが認められている事実は、Rushman らの反応機構が反応の初期段階を説明する上ですぐれたものであることを著者らの得た結果からも裏づけた。

4 結 論

リノール酸メチルにアントラキノンを添加して熱重合反応を行なった結果、アントラキノンの二量体触媒として、また共役化触媒として有効であることを認めた。二量体触媒としては反応温度 290°C でアントラキノンの添加量 1.0 mol%、反応時間 24 hr の反応条件が適当であり、共役化触媒としては、アントラキノンの添加量 4.0 mol%、反応温度 290°C 、反応時間 6 hr が良いと認められた。

その反応機構としては、アントラキノンの水素引き抜き反応によるリノール酸メチルのラジカル化から、共役化、あるいはラジカル付加二量化が進行し、さらに、生成された共役酸メチルが Diels-Alder 付加反応により二量化していくと考えられた。

本報文は昭和 43 年 10 月第 7 回石油化学討論会（東京）で一部を講演した。
(昭和 44 年 5 月 28 日受理)

文 献

- 1) L.B. Falkenburg *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 237 (1948)
- 2) D.F. Rushman, E.M.G. Simpson, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 237 (1955)
- 3) R.F. Paschke, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 278 (1949)
- 4) R.F. Paschke *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1113 (1952)
- 5) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 506 (1968)
- 6) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 550 (1968)
- 7) 鈴木, 橋本, 油化学, 投稿中
- 8) D.F. Ryshman, E.M.G. Simpson, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 230 (1955)
- 9) 田辺, 橋本, 油化学, **13**, 16 (1964)
- 10) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 299 (1968)
- 11) 中里, 樋口, 鈴木, 油化学, **14**, 338 (1965)