ふっ化水素-ふっ化ほう素反応媒体によるフェノールと 高圧一酸化炭素との反応*

工藤 清**, 杉田 信之**, 寺西 博**, 竹崎 嘉真**

Reaction of Phenol with Carbon Monoxide under High Pressure in the Medium of Hydrogen-Fluoride and Boron-Fluoride*

by Kiyoshi Kudo**, Nobuyuki Sugita**, Hiroshi Teranishi** and Yoshimasa Takezaki**

Summary : Kinetic study has been made on the synthetic reaction of *o*- and *p*-hydroxy benzaldehyde from phenol-HF-BF₃ complex and CO in hydrogen fluoride solution.

The equilibrium constants and the heat of formation for the total complex formation (ortho+para) have been determined to be 48.6 (0°C), 41.3 (20°C) and 34.7 (40°C), and 1.5 kcal/mole, respectively.

In the synthesis of aldehydes from phenol and CO, the yield of aldehydes has been found to be 61 mol % (based on the phenol charged) for *p*-aldehyde, and 13 mol % for *o*-aldehyde under the following conditions : 40°C, CO 300 kg/cm², BF₃ 3.4 kg/cm² and 30 min.

The rate of formation is of the first order with respect to the pressure of CO and to the concentration of the complex. The apparent rate constants, *kK*, are 33.72 min⁻¹ with *p*-aldehyde and 10.25 min⁻¹ with *o*-aldehyde formation at 40°C and the activation energy is 23 kcal/mol for the total aldehydes.

1 緒 言

芳香族炭化水素と一酸化炭素とから HCl-AlCl₃ 触媒を用いて芳香族アルデヒドを合成する反応は、ガッターマン・コッホ反応として知られ従来からよく研究されている¹⁾。

しかし、HF-BF₃ を触媒とするこの種の反応としては、Du Pont の特許²⁾があるのみであるが、著者らはこれまでトルエン³⁾、メタキシレン⁴⁾、アニソール⁵⁾についてこの反応を研究してきた。ついで、この種の反応に対する芳香族炭化水素の置換基の影響を知るために行なっている一連の基質に対する研究の中の一つとしてフェノール（以後 Ph と略記）について本反応を試み、Ph-HF-BF₃ からなる錯合体生成反応の平衡定数を求め、一酸化炭素との反応によりオルトおよびパラヒドロキシベンズアルデヒド（以後オルトおよびパラアルデヒドと略記）を合成し、その諸条件の検討ならびに速度論的考察を行なった。本報ではこの結果について述べる。

2 実験方法

2.1 試 薬

フェノール：市販特級品 純度 99.5%

HF：(大阪金属工業株式会社製) 電導度法により 純度 99.7

% 以上

BF₃：Baker・Adamson 社 (U.S.A.) 製、純度 99.5%

CO：ぎ酸の熱濃硫酸による分解発生、純度 99% 以上

2.2

磁石誘導回転式のステンレス製オートクレーブ（内容積約 100 mL、かくはん翼および邪魔板内装）。

2.3 操 作

上記オートクレーブをあらかじめ氷水で冷却し真空にしておき、これに所定量の Ph-HF 溶液を吸引導入する。これを所定温度に保ち、かくはん下で耐圧ひょう量管より BF₃ を所定圧まで導入して錯合体を生成させる。ついで CO を一定反応圧に保持するように蓄圧器から導入しつつかくはん下で反応を行ない、所定反応時間でかくはんを中止し直ちにガスを排出し、碎氷中に生成物を採取した。

2.4 分 析

反応生成物の水溶液よりエーテルを用いて生成アルデヒドおよび未反応の Ph の完全な抽出を行ない、このエーテル溶液についてアルデヒドおよび Ph を、水溶液については HF、BF₃ を下記の方法で分析した。

アルデヒド：生成アルデヒドはオルトおよびパラアルデヒドであるが、水蒸気蒸留法¹⁶⁾によってその分離を行ない、留出アルデヒド（オルトオキシベンズアルデヒド）および残留アルデヒド（パラオキシベンズアルデヒド）それぞれをオキシム化法⁹⁾により定量した。すなわち、分析試料のメタノール溶液を

* 昭和 43 年 3 月 11 日受理

** 京都大学化学研究所（京都市左京区吉田本町）Institute for Chemical Research, Kyoto University (Sakyo-ku, Kyoto)

あらかじめブロムフェノールブルー指示薬に対し中性にしておき, 過剰の塩酸ヒドロキシルアミンを加え約1時間還流冷却器をつけ温湯浴中で加熱した後, 規定の水酸化ナトリウム, メタノール溶液で滴定しその消費量をアルデヒド量とした。この際, 空試験による補正を行なった。

フェノール: 臭素化法⁷⁾ によって行なった。

この際, 試料溶液中には生成アルデヒドが共存しており, このアルデヒドも同様に臭素化をうける^{14), 15)}。したがって, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3(\text{OH}) + \text{HCOOH}$ アルデヒド共存下での Ph の量は全臭素消費量から上記によるアルデヒド量を差し引いた値とした。

HF, BF_3 : (HF 過剰の場合)⁹⁾

これより $\text{HF} = (\text{A} - 3\text{B})$ モル, $\text{BF}_3 = \text{B}$ モル

すなわち, HF, BF_3 含有の水溶液に中性の 20% 塩化カルシウム水溶液を過剰に加え湯浴上で加熱し約 15 分ごとにメチルオレンジ指示薬を用い規定の水酸化ナトリウム水溶液で滴定, 毎回の滴定量が 0.1 ml 以下になるまでくり返した後, グリセリンを加えてフェノールフタレイン指示薬のもとで規定の水酸化ナトリウム水溶液で滴定してほう酸量を決定しこれを BF_3 量とした。

3 予 備 実 験

3.1 錯合体生成反応

$\text{Ph} \cdot \text{HF} \cdot \text{BF}_3$ の錯合体生成について検討する。まず均一溶液を得るために HF/Ph の充てんモル比を約 40 とし, 温度 0~40°C において BF_3 圧 8 kg/cm² までの各圧力と平衡にある HF 溶液中における Ph への BF_3 の溶解量を測定した。その結果は Fig. 1 および Table 1 に示すとおりである。Fig. 1 中で $(\text{BF}_3)_{\text{Ph}}$ および $(\text{Ph})^0$ はそれぞれ Ph に付加した BF_3 量 (モル, 以下すべて同じ), 充てん Ph 量を示す。

ここで Ph に付加した BF_3 量は式 (1) で求められる。ただし $(\text{BF}_3)^0$, $(\text{BF}_3)_l$ および $(\text{BF}_3)_g$ はそれぞれ充てん BF_3 量, 溶液中に物理溶解した BF_3 量および気相中の BF_3 量を示す。

$$(\text{BF}_3)_{\text{Ph}} = (\text{BF}_3)^0 - (\text{BF}_3)_l - (\text{BF}_3)_g \quad (1)$$

この溶液は Ph にくらべて HF が大過剰であるために溶液中に物理溶解する BF_3 量は純 HF 中への溶解のヘンリー定数を近似的に適用しうると仮定する。また溶液中に BF_3 が溶解

Fig. 1 Dissolution of BF_3 into Phenol in HF Medium

する際における液密度変化については 0°C における純 HF の場合と BF_3 圧 8 kg/cm² のそれぞれの密度が 0.922 g/cc, 1.047 g/cc とその変化は小さくない³⁾が, 次式に示すごとくその影響は小さいのでこれを無視すると式 (1) は式 (2) となる。

$$(\text{BF}_3)_{\text{Ph}} = (\text{BF}_3)^0 - [H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3} \cdot (\text{HF})^0] - \frac{(V - V_l) P_{\text{BF}_3}}{ZRT} \quad (2)$$

ここで H_{BF_3} : HF への BF_3 のヘンリー定数 (kg/cm²)⁻¹, P_{BF_3} : BF_3 圧力 (kg/cm²), $(\text{HF})^0$: 充てん HF 量 (モル), V, V_l : オートクレープの内容積および溶液容積 (ml), Z : BF_3 の圧縮係数³⁾, R : 気体定数, T : 絶対温度とする。用いたヘンリー定数 H_{BF_3} は純 HF への BF_3 溶解量を BF_3 圧 30 kg/cm² まで著者らが実測した値であり, その値を Table 1 に示す。

Fig. 1 から明らかなように, BF_3 圧の立ち上がり点が $(\text{BF}_3)_{\text{Ph}} / (\text{Ph})^0 = 1$ であり, BF_3 圧が増すとともにその値は順次増加している。これらの事実は式 (3) で示すように Ph と BF_3 とから 1:1 の付加化合物がひとまず形成され⁹⁾, 次に BF_3 圧の増加に伴い式 (4) で示すようにさらに HF, BF_3 が付加した錯合体を形成することを暗示している。今これをアルキルベンゼン類の場合¹⁰⁾から類推して, $\text{Ph} : \text{HF} : \text{BF}_3 = 1 : 1 : 2$ なる組成の錯合体を形成すると仮定する。

一方, 錯合体生成にあずかる BF_3 量は Ph に付加した全 BF_3 量から $\text{Ph} : \text{BF}_3 = 1 : 1$ なる付加化合物の生成にあずかる BF_3 量を差し引いた量に等しい。ここで Fig. 1 の事実から Ph;

$\text{BF}_3=1:1$ なる付加化合物はほぼ完全に生成していると考えられるので、その生成量は充てん Ph に等しいとする。したがって $1:1:2$ 錯合体生成量は式 (5) で示され、その充てん Ph に対する生成比は式 (6) より求められる。

$$n = (\text{BF}_3)_{\text{Ph}} - (\text{Ph})^0 \quad (5)$$

$$\frac{n}{(\text{Ph})^0} = \frac{(\text{BF}_3)^0}{(\text{Ph})^0} - \frac{H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3} \cdot (\text{HF})^0}{(\text{Ph})^0} - \frac{(V - V_f) \cdot P_{\text{BF}_3}}{ZRT(\text{Ph})^0} - 1 \quad (6)$$

ここで、 n : 全錯合体生成量、 $(\text{Ph})^0$: 充てん Ph 量を示す。

Ph: HF: 2BF_3 よりなるこの錯合体は単離確認は行なっていないが、反応溶液中錯合体を含む相は赤かっ色を呈しておりベンゼンおよびエーテルに溶けにくい。Olah¹⁰⁾ らはアルキルベンゼン: HF: BF_3 錯合体の単離を行なっており、これら錯合体は着色しており有機溶媒での溶解度は小さく、かつ大きな導電率を有すると述べている。また最近の NMR スペクトルの結果¹¹⁾からもこれらの錯合体は σ 型であることがいっそう正確にされている。これらから類推してこの場合も σ 錯合体が生成しているとするのが妥当であり、かつ後記のごとく生成するアルデヒドはオルトおよびパラの両異性体であることから推定してオルトおよびパラの両 σ 錯合体があると仮定すると、本錯合体生成反応の平衡式は式 (7) で示される。

$$K_o = \frac{\frac{n_o}{N}}{(\text{Ph})^0 - (n_o + n_p)} \cdot \frac{(\text{HF})^0}{N} \cdot \frac{H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3}}{N} \quad (7)$$

ここで K_o : オルト錯合体生成反応の平衡定数、 n_o , n_p : オルト, パラ錯合体の生成量 (モル), N : 平衡系における全モル数とする。

Table 1 Experimental Results and the Equilibrium Constant

P_{BF_3} (kg/cm ²)	Z	$(\text{BF}_3)^0$ (mol)	$(\text{BF}_3)_{\text{Ph}}$ (mol/mol)	$n/(\text{Ph})^0$ (mol/mol)	$K_t H_{\text{BF}_3}$ P_{BF_3}	K_t	$\bar{K}_t$
0°C, $(\text{Ph})^0=0.055$, $(\text{HF})^0=2.244$, $H_{\text{BF}_3}=4.859 \times 10^{-4}$							
0.17		0.0703	1.036	0.036	0.037	44.08	
0.55		0.0817	1.117	0.117	0.110	49.60	
1.22	0.993	0.0979	1.232	0.232	0.304	51.35	
2.70	0.988	0.1259	1.337	0.337	0.590	44.87	
3.80	0.982	0.1448	1.471	0.471	0.891	48.20	48.63
4.88	0.975	0.1641	1.537	0.537	1.169	48.86	
5.86	0.972	0.1797	1.596	0.596	1.448	50.75	
7.49	0.967	0.2046	1.642	0.642	1.792	49.28	
20°C, $(\text{Ph})^0=0.056$, $(\text{HF})^0=2.289$, $H_{\text{BF}_3}=3.174 \times 10^{-4}$							
1.20		0.0892	1.132	0.132	0.152	39.15	
2.80	0.990	0.1094	1.268	0.268	0.366	41.15	
3.70	0.987	0.1148	1.325	0.325	0.482	41.00	
4.73	0.984	0.1341	1.375	0.375	0.601	39.90	41.29
5.90	0.982	0.1496	1.445	0.445	0.803	42.85	
7.00	0.976	0.1620	1.487	0.487	0.943	42.43	
40°C, $(\text{Ph})^0=0.058$, $(\text{HF})^0=2.339$, $H_{\text{BF}_3}=2.468 \times 10^{-4}$							
1.20		0.0857	1.091	0.091	0.099	33.55	
2.81		0.1043	1.197	0.197	0.248	35.55	
4.60	0.994	0.1246	1.285	0.285	0.399	35.02	34.73
6.27	0.992	0.1414	1.359	0.359	0.541	34.90	
7.62	0.990	0.1513	1.393	0.393	0.647	34.35	

HF が大過剰である実験条件から $N \approx (\text{HF})^0$ とすると、式 (7) は次のように簡化される。

$$K_o = \frac{n_o}{[(\text{Ph})^0 - (n_o + n_p)] H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3}} \quad (8)$$

同様にパラ錯合体生成の平衡定数 K_p は次のごとくになる。

$$K_p = \frac{n_p}{[(\text{Ph})^0 - (n_o + n_p)] H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3}} \quad (9)$$

本実験ではパラおよびオルト錯合体のそれぞれの生成量を求めることができないが各錯合体生成量の和を全錯合体生成量 n とすると、全錯合体生成の平衡定数 K_t は次のようにして求められる。

$$n = n_o + n_p$$

$$K_t = \frac{n}{[(\text{Ph})^0 - n] H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3}} = \frac{\frac{n}{(\text{Ph})^0}}{\left[1 - \frac{n}{(\text{Ph})^0}\right] \cdot H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3}} \quad (10)$$

この式 (10) を用いて 0°C, 20°C, 40°C における実験結果から K_t を求めると Table 1 に示す結果を得た。この値を用い Fig. 2 より求めた本反応熱は 1.5 kcal (発熱) である。

3.2 CO との反応

速度論的探究に先きだつてアルデヒド合成反応の最適条件の探索を行なった。

3.2.1 Ph: HF の充てんモル比の検討

反応温度 20°C および 40°C について BF_3 圧 3 kg/cm², CO 圧 300 kg/cm², 反応時間 90 分の一定条件下で充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=10 \sim 50$ の範囲にわたって検討した結果 (Fig. 3), いずれの温度においても Ph 濃度が高くなるとアルデヒド収率は下ってくる (なお図中の収率は以後すべて充てん Ph に対する生成アルデヒドの mol % とする)。一方ベンズアルデヒドと Ph とから酸触媒下でトリフェニルメタン系のロゾール酸 $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ が生成することが知られており¹²⁾, この場合でも Ph 濃度が高いと一部生成したアルデヒドと Ph とから脱水縮合して次式のようにアウリンが生成していることが UV スペクトルおよびアセチル誘導体などから確認された。このアウリンの生成量について

Fig. 2 Temperature Dependence of Equilibrium Constant

$P_{\text{CO}}=300 \text{ kg/cm}^2$, $P_{\text{BF}_3}=3$, 90 min

Fig. 3 Effect of Phenol/HF Charge Ratio

は定量していないが充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0$ 15 以下ではかなり多いが 30 以上ではほとんど見られなくなる。したがってアルデヒドを高収率で得るには Ph 濃度を下げることが有利である。

3.2.2 反応温度の検討

充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=50$, BF_3 圧 3 kg/cm^2 , CO 圧 300 kg/cm^2 , 反応時間 30 分の一定条件下で反応温度 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲にわたって検討を行なった結果 (Fig. 4), $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 付近が最適温度である。なお 70°C 付近では前述した縮合生成物がかなり生成している。

$P_{\text{CO}}=300 \text{ kg/cm}^2$, $P_{\text{BF}_3}=3 \text{ kg/cm}^2$,
 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=50$, 30 min

Fig. 4 Effect of Reaction Temperature

3.2.3 BF_3 圧の検討

充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=48$, CO 圧 300 kg/cm^2 , 反応温度 40°C , 時間 90 分の一定条件下で BF_3 圧 $0 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にわたって検討した結果 (Fig. 5), BF_3 が存在しなくてもアルデヒドの生成がおこるがその量は非常に少なく (全アルデヒド収率 6%), 2 kg/cm^2 付近までは順次収率は増してくるがそれ以上ではその効果は漸減してくる。

本反応の生成アルデヒドは, 水蒸気蒸留によって分離確認した結果, 各生成物の融点および誘導体の融点を文献値と対比させ Table 2 に示すごとく, オルトおよびパラヒドロキシベンズアルデヒドである。

$P_{\text{CO}}=300 \text{ kg/cm}^2$, $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=48$, 40°C , 90 min

Fig. 5 Effect of BF_3 Charge Amount

Table 2 Identification of Produced Aldehydes

	Aldehyde MP ($^\circ\text{C}$)	2,4-Dinitrophenyl- hydrazone MP ($^\circ\text{C}$)	Phenyl- hydrazone MP ($^\circ\text{C}$)
Observed (Separated by Steam Distillation)			
Distilled Aldehyde	-1~2	248~250	137~140
Residual Aldehyde	113~116	258~262	172~176
Literature			
<i>o</i> -Aldehyde	1~2	248~250	142~143
<i>p</i> -Aldehyde	115~116	260	177~178
<i>m</i> -Aldehyde	106~108	260	130~132

3.3 反応律速条件の探索

充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=50$, BF_3 圧 3 kg/cm^2 , CO 圧 300 kg/cm^2 , 反応温度 40°C , 時間 15 分の一定条件下でかくはん翼の回転数を 600, 1,200 および 1,600 rpm と変えて反応を行なった結果, アルデヒド収率はそれぞれの回転数において, 35.7, 43.3 および 44.6% となり 1,200 rpm 以上では回転数の効果はほとんど変わらないことから, 本実験で使用するオートクレーブの内部形状, かくはん装置ならびにこの反応条件下では 1,200 rpm 付近以上の回転数では反応律速であると言える。したがって以後の速度論的実験では 1,200 rpm 付近で行なった。

4 速度論的解析

前節の予備実験の結果より本反応の最適条件を選んで均一溶液, 反応律速下で本反応に及ぼす CO 圧ならびに反応温度の影響について検討を行ない, その結果を速度論的に解析する。

4.1 実験結果

4.1.1 CO 圧の影響

反応温度 40°C , BF_3 圧 3.4 kg/cm^2 , 充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=48$ の一定条件下で CO 圧 100, 200 および 300 kg/cm^2 について実験を行ない Fig. 6 の結果を得た。

$P_{\text{BF}_3}=3.4 \text{ kg/cm}^2$, $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=48$, 40°C

Fig. 6 Effect of CO Pressure

4.1.2 反応温度の影響

BF_3 圧 3.4 kg/cm^2 , CO 圧 300 kg/cm^2 , 充てんモル比 $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=50$ の一定条件下で温度 17, 30, 40 および 50°C について実験を行ない Fig. 7 の結果を得た。ここでオルト:パラアルデヒドの生成モル比は温度によらずほぼ 1:3 である。な

おオルト-パラアルデヒドの異性化を検討した結果, $\text{BF}_3\text{-HF}$ 中 40°C , 90 分でオルトアルデヒドからパラアルデヒドへの異性化率は約 1.5% 以下にすぎないことからいったん生成したアルデヒドの異性化は起っていないとして取り扱うことにする。

$P_{\text{CO}}=300 \text{ kg/cm}^2$, $P_{\text{BF}_3}=3.4 \text{ kg/cm}^2$, $(\text{HF})^0/(\text{Ph})^0=48$
Fig. 7 Effect of Reaction Temperature

4.2 考 察

本実験は回分式で行っており時間的変化の解析は困難であるので初速度をもって解析を行なう。

生成するアルデヒドは $\text{BF}_3\text{-HF}$ の存在下で異性化を起さないで HF 溶液中で Ph と HF および BF_3 とからまずパラおよびオルト両者の σ 錯合体が生成され液相中に溶解し、ついでこの錯合体と CO とが反応してパラおよびオルトアルデヒドが生成されると考えることは妥当であろう。

ここで、錯合体と CO との反応が律速であると、反応初

速度は錯合体および溶解 CO の各初濃度に関して 1 次であるとする、初速度式は次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dy_o}{dt} \right)_{t=0} &= v_o = k_o H_{\text{CO}} f_{\text{CO}} \frac{(n_o)^0}{(\text{Ph})^0} \\ \left(\frac{dy_p}{dt} \right)_{t=0} &= v_p = k_p H_{\text{CO}} f_{\text{CO}} \frac{(n_p)^0}{(\text{Ph})^0} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

ここで、 y_o, y_p : 充てん Ph に対する生成オルトおよびパラアルデヒドのモル比, t : 時間 (min), k_o, k_p : オルトおよびパラアルデヒドの速度定数 (min^{-1}), H_{CO} : HF への CO のヘンリー定数 (kg/cm^2) $^{-1}$, f_{CO} : CO のフガシチ (kg/cm^2), $(n)^0$: 錯合体初量 (モル) とする。

錯合体生成量は前述の平衡式 (8), (9) から求められ、したがって式 (12) は、

$$\left. \begin{aligned} v_o &= k_o H_{\text{CO}} f_{\text{CO}} K_o \left[1 - \frac{(n_o)^0}{(\text{Ph})^0} \right] H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3} \\ v_p &= k_p H_{\text{CO}} f_{\text{CO}} K_p \left[1 - \frac{(n_p)^0}{(\text{Ph})^0} \right] H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

同様に全アルデヒドの初速度 v_t は

$$\begin{aligned} v_t &= k_t H_{\text{CO}} f_{\text{CO}} K_t \left[1 - \frac{(n)^0}{(\text{Ph})^0} \right] H_{\text{BF}_3} \cdot P_{\text{BF}_3} \\ &= k_t H_{\text{CO}} f_{\text{CO}} \frac{K_t H_{\text{BF}_3} P_{\text{BF}_3}}{1 + K_t H_{\text{BF}_3} P_{\text{BF}_3}} \end{aligned} \quad (14)$$

かくして得た速度式を実験結果と比較して検討するにあたり、まずアルデヒドの収率 (y) と反応時間との関係について測定の結果を再現しうる実験式 $y = At^2 + Bt$ の係数 A, B を

Fig. 8 Effect of CO Pressure on the Initial Rate

Table 3 Experimental Results

Temp. (°C)	f_{co} (kg/cm ²)	$v \times 10^2$ (mole ratio to charge/min)			K_t	$1-n/(\text{Ph})^0$	$kH_{\text{Co}}K \times 10^2$ (kg/cm ² ·min) ⁻¹			$k_tH_{\text{Co}} \times 10^4$ (kg/cm ² ·min) ⁻¹	k_t (min) ⁻¹
		v_t	v_o	v_p			$k_tH_{\text{Co}}K_t$	$k_oH_{\text{Co}}K_o$	$k_pH_{\text{Co}}K_p$		
17	300	0.496	0.196	0.300	42.1	0.660	0.198	0.078	0.120	0.471	0.104
30	308	1.422	0.302	1.120	32.7	0.736	0.660	0.140	0.519	1.750	0.397
40	100	1.313	0.281	1.032	34.7	0.774	2.020	0.433	1.595	5.820	1.330
	201	2.464	0.634	1.830			1.893	0.486	1.401	5.450	1.247
	312	3.669	0.847	2.822			1.839	0.424	1.425	5.295	1.210
	Mean value			1.917			0.448	1.474	5.522	1.262	
50	318	8.900	2.020	6.880	32.6	0.819	5.210	1.190	4.060	16.005	3.740
Activation Energy (kcal/mol)							20.9	21.5	21.2	22.4	22.8

$H_{\text{CO}}(\text{kg/cm}^2)$: $4.570 \times 10^{-4}(17^\circ\text{C})$, $4.410 \times 10^{-4}(30^\circ\text{C})$, $4.371 \times 10^{-4}(40^\circ\text{C})$, $4.280 \times 10^{-4}(50^\circ\text{C})$, Exp. eq. of initial rate: $y = At^2 + Bt$, y : (Produced aldehyde)/ $(\text{Ph})^0$ (mole ratio), t : min, A, B : Const., Initial rate: $(dy/dt)_0 = B = v$

求め、この実験式の時間 $t=0$ における微係数より初速度を算出すると、Table 3 に示すごとくなる。この初速度を CO フガシチに対して図示したものが Fig. 8 で、 v_0, v_p, v_t の値はいずれも CO フガシチとの間に直線的な関係があり、かつ原点を通っていることから、CO に関しては上の速度式は正しい。

なお、BF₃ 圧に関する検討は行っていないが、著者らの行ったトルエン³⁾、メタキシレン⁴⁾、アニソール⁵⁾らの場合、それらに相当する各アルデヒド生成速度と各錯合体初量との間にそれぞれ満足する直線関係が得られていることから、Ph の場合も同様であると類推してもよいであろうが、今、上に導いた速度式に従って各反応温度における測定値から、真の速度定数 k_t を求めると Table 3 に示す結果となり、このアレニウスプロット (Fig. 9) は直線となり錯合体初濃度すなわち P_{BF_3}

Fig. 9 Arrhenius Plot

に関する上記仮定に矛盾は生じない。さらに活性化エネルギーは、 $k_t H_{CO} K_t$ に関して 20.9 kcal/mol, $k_t H_{CO}$ に関しては 22.4 kcal/mol, k_t に関しては 22.8 kcal/mol となり、それぞれの差は、錯合体生成の反応熱 1.5 kcal/mol、および HF への CO の溶解熱 0.4 kcal/mol (著者らの実測値) とよく合っている。

本研究の遂行にあたり、日本瓦斯化学工業 (株) の御援助を得た。記して謝意を表わす。

文 献

- 1) Dilke, M.H., Eley, D.D., *J. Chem. Soc.*, 2601 (1949); Holloway, J.H., Krase, N.W., *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 497 (1933); Brown, H.C., Pearsall, H.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 191 (1952); **75**, 6265 (1953).
- 2) U.S. 2,485,237 (1949).
- 3) 竹崎嘉真, 杉田信之, 久保 浩, 工藤 清, 安富高志, 湯浅幸雄, 石油誌, **7**, (8), 564 (1964).
- 4) 竹崎嘉真, 寺岡 直, 杉田信之, 寺西 博, 工藤 清, 工化, **69**, (5), 907 (1966).
- 5) Takezaki, Y., Inoue, A., Sugita, N., Teranishi, H., Kudo, K., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **9**, 45 (1967).
- 6) Mitchell, J., "Organic Analysis", Vol. 1, 245 (1953) Interscience Pub. Inc., New York.
- 7) Treadwell, F.P., "Analytical Chemistry", Vol. II, 591 (1924).
- 8) Booth, H.S., Martin, D.R., "Boron Trifluoride and its Derivatives", 228 (1949).
- 9) Sowa, Hinton, H.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3402 (1933).
- 10) Olah, G.A., Kuhn, S.T., *ibid.*, **80**, 6535 (1958).
- 11) Mccaulay, D.A., Lien, A.P., *ibid.*, **73**, 2013 (1951).
- 12) Russanow, A., *Ber. Dtsch. Ges.*, **22**, 1944 (1889).
- 13) Olah, G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1103 (1965).
- 14) Francis, A.W., Hill, A.J., *ibid.*, **46**, 2498 (1924).
- 15) Windaus, A., Schiele, H., *Ber. Dtsch. Ges.*, **56**, 846 (1923).
- 16) Adams, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1126 (1922).

国内ニュース

世界最大の 31 万 t タンカー試運転航海 世界最大のタンカー「ユニバース・アイルランド号」(312,000 重量 t) が 25 日、横浜の石川島播磨重工業横浜第二工場から試運転航海に出発した。同船は、41 年 9 月、石播と三菱重工業がアメリカのナショナル・バルク・キャリアーズ (NBC) 社から 6 隻受注したうちの第一船で、8 月 24 日船主に引き渡される。初めは 276,000 重量 t の予定で設計されたが、建設中に船の効率を高めるため設計変更となり、312,000 t の超大型タンカーとなって誕生したもの。現在の世界最大のタンカー「出光丸」(209,000 重量 t) より 10 t 万以上も大きく、船体の長さは 346 m と東京タワーより 13 m も長い。甲板の広さはサッカーコートの 2 面分に相当し、1 回に運ぶ原油の量は約 38 万 kl と石油かんにして 2,111 万かん分になるという。また同船の建造には、小型乗用車なら 15 万台つくられる 45,000 t の鋼材が使われており、溶接の長さは 80 m 万に達するというまさにオバケタンカー。総工費は 72 億円。

(日本経済 7/26)

石油から砂糖つくる、協和酸酵が試作に成功 協和酸酵工業はこのほど、世界でも珍しい、糖分を石油から発酵生産することに成功した。これは同社が発見したアースロバクター、パラフィネウスという石油質性菌に石油成分のノルマルパラフィンを食べさせると、体外にブドウ糖や、その重合体のトレハロースなどの糖分を排出させることができるというものである。石油を原料とした発酵生産物はこれまで、アミノ酸、核酸、ビタミン類、たんぱく質などが知られているが、糖分の製造は世界的にみても、例がほとんどなく、わが国では大阪大学産業科学研究所の原田篤也教授の研究がある程度。ノルマルパラフィンの価格はいまのところ、1 l 当たり 30 円程度でペニシリンを添加して糖分の収量をふやしても 10~15 g、かりに 15 g の糖分を得ても kg 当たり 2,000 円となり、現在の砂糖相場の kg 当たり 100 円強に比較してはるかに割高で、当面工業化はとてむりである。しかし同社では、①菌を人工的に変異させたり、培養条件を改良すれば、糖分の収率も高まる、②アミノ酸など糖とは別のものをつくる際に副産物として糖も生産できれば効率が上がる、③トレハロースの用途開発が開ければ、石油発酵法がかなり有利になる——などを考えて、近い将来きっと工業化できるといっている。

(日本経済 7/28)