イソプレンモノスルホンの合成に関する速度論的知見*

南 部 昌 生**

Kinetic Study on Isoprene Monosulfone Synthesis*

by Masao Nambu**

Summary: The addition reaction of isoprene and sulfur dioxide in *n*-heptane solution was studied kinetically in liquid phase. It was observed that the rate of reaction was of the second-order with activation energy of 11 kcal/mol and an entropy factor of 8×10^5 (l/mol, hr.).

Upon investigating the equilibrium constant at temperatures ranging from 100°C to 140°C, the heat of reaction was calculated to be -20 kcal/mol, showing that the reaction was exothermic.

On observing the thermal dissociation rate of the addition product, i.e. monosulfone, its half-life was determined to be 3 hr. at 120°C, 30 min. at 140°C, and less than 2 min. at 200°C. It was also confirmed that pure isoprene could be separated easily quantitatively from the dissociation products.

1 緒 論

共役ジオレフィンと無水亜硫酸 (SO_2) との付加反応による環状モノスルホンの合成は古くから知られ¹⁾, イソプレンの場合, その実験室的精製法に利用されている²⁾。この付加反応は, 共役ジオレフィンに対する SO_2 の求電子反応性に基づく式 (1) の機構が推定されている³⁾, これについての速度論的または平衡論的研究はきわめて少ない。

すなわちわずかに逆反応であるモノスルホンの熱分解反応がブタジエン, インプレン, ピペリレン (1,3-ペンタジエン) およびジメチルブタジエンの場合について若干速度論的に検討され^{4),5)}, またこの反応の平衡論的検討としてはブタジエンおよびピペリレンの場合についての L.R. Drake らの研究⁶⁾がある程度にすぎない。本研究はイソプレンと SO_2 との付加反応速度式と化学平衡関係を初めて詳細に検討したものである。

2 実験 法

イソプレン (純度 92.3 wt%, イソプレン以外の共役ジオレフィンに含まれていない) の *n*-ヘプタン溶液 (濃度 2 mol/l) と SO_2 との自圧液相付加反応を, 電磁かきまぜ式オートクレープ (容量 100 cc) を用い, 反応温度 40~140°C, SO_2 とイソプレンのモル比 1~5 の条件で実施した。 SO_2 とイソプレン溶液をオートクレープに採取する方法としては, ドライアイス-メタノール浴で -30°C 程度に冷却したガストラップへ市販の亜硫酸ガスを導入して得られる液状の SO_2 と, あらかじめ -30°C 程度に冷却したイソプレン溶液をそれぞれ所定量採取し, 同様に冷却したオートクレープに注入する方式によった。

* 昭和 36 年 10 月 20 日受理 石油学会第 4 回研究発表会 (昭和 36 年 9 月 26 日) にて発表

** 日本石油株式会社 中央技術研究所 Nippon Oil Co., Ltd. Central Technical Research Laboratory

あらかじめ反応系に少量の酸化防止剤 (フェニル-β-ナフチルアミン: イソプレン溶液に対して 1 wt%) を添加することにより, ラジカル連鎖共重合機構に基づくポリスルホンの副生^{7),8)} が防止され, モノスルホンが選択的に得られるので, モノスルホンの生成量から反応速度を求めた。また 100°C 以上の高温における化学平衡関係についても考察し, 反応熱を算出した。

イソプレンの定量法としては, すでに本誌⁹⁾で報告した酢酸第二水銀との呈色付加反応に基づく光電比色定量法を採用した。

3 実験結果と考察

3.1 モノスルホンの合成に関する速度論的検討

40°C×3 hr と 100°C×1 hr の反応におけるモノスルホンの生成速度と電磁かきまぜ回数との関係をあらかじめ検討した結果を表 1 に示す。モノスルホンの収率は SO_2 とイソプレンの

表 1 モノスルホンの合成におけるかきまぜ効果

実験 番号	反応条件 温度 × 時間	かきまぜ回数 /min	採取量		SO_2 と イソプレンの モル比	モノスル ホンの生 成量 g (mol)	モノスル ホンの収 率 (%)	初濃度 (mol/l)		反応終了時 の濃度 (mol/l)		速度定 数 (<i>k</i>)
			g (cc)	mol				SO_2	イソ プレン	SO_2	イソ モノ スル ホン	
1	100°C	0	22.2 (15.5)	0.35	2.9	11.9 (0.090)	75	4.64	1.59	3.45	0.40	1.19
2	×	77	23.0 (16.1)	0.36	3.0	12.4 (0.094)	78	4.72	1.60	3.49	0.37	1.23
3	1 hr	120	22.3 (15.6)	0.35	2.9	11.9 (0.090)	75	4.64	1.59	3.45	0.40	1.19
4	40°C	0	24.0 (16.8)	0.38	3.2	3.2 (0.024)	20	4.94	1.56	4.62	1.24	0.32
5	×	77	20.0 (14.0)	0.31	2.6	2.4 (0.018)	15	4.19	1.62	3.95	1.38	0.24
6	3 hr	120	33.0 (23.0)	0.52	4.3	4.7 (0.036)	30	6.26	1.45	5.83	1.02	0.43

* *n*-ヘプタン溶液の採取量は常に 60 cc (イソプレンとして 0.12 mol)

** *k* [l/mol, hr]

注 反応圧力 (kg/cm²) は 40°C: 5, 100°C: 9~13

モル比ならびに反応温度に著しく影響されるが, かきまぜ回数の影響は認められない。後述のようにこの反応は 2 次反応速度式に従うことから, 速度定数 (*k*) を算出して比較すると, *k* は各反応温度についてかきまぜの有無と無関係にほぼ一定値を示し, 見かけ上均一反応としてこの反応を取り扱うことができる。

表 2 モノスルホンの合成に関する速度論的検討

実験 番号	反応条件		採 取 量		SO ₂ と イソブ レンの mol比	モノスル ホンの生 成量 g (mol)	モノスル ホンの収 率 (mol %)	初濃度 (mol/l)	反応終了時の 濃度 (mol/l)			速 度 定 数 (k)	
	温度 (°C)	時間 (hr)	SO ₂ *						イソブ レン	SO ₂	モノス ルホン		
			g (cc)	mol									
6	40	3	33.0 (23.0)	0.52	4.3	4.7 (0.036)	30	6.26	1.45	5.83	1.02	0.43	0.02
7		6	36.5 (25.5)	0.57	4.8	9.8 (0.074)	62	6.66	1.40	5.80	0.54	0.86	0.03
8	60	1.2	29.0 (20.2)	0.45	3.7	4.2 (0.032)	27	5.60	1.50	5.20	1.10	0.40	0.05
9		4	38.5 (25.9)	0.60	5.0	12.7 (0.096)	80	6.90	1.38	5.80	0.28	1.10	0.06
10	80	1	18.5 (12.9)	0.29	2.4	4.2 (0.032)	27	3.98	1.65	3.54	1.21	0.44	0.1
11		6	14.0 (9.8)	0.22	1.8	12.0 (0.091)	76	3.16	1.72	1.85	0.41	1.31	0.1
2	100	1	23.0 (16.1)	0.36	3.0	12.4 (0.094)	78	4.72	1.60	3.49	0.37	1.23	0.4
3		1	22.3 (15.6)	0.35	2.9	11.9 (0.090)	75	4.64	1.59	3.45	0.40	1.19	0.4
12		1	10.0 (7.0)	0.16	1.3	6.8 (0.052)	43	2.38	1.79	1.60	1.01	0.78	0.3
13		2	16.0 (11.2)	0.25	2.1	12.3 (0.093)	78	3.50	1.69	2.19	0.38	1.31	0.3
14	110	1	22.0 (15.4)	0.34	2.8	11.8 (0.090)	74	4.51	1.59	3.32	0.40	1.19	0.4

* 表 1 参照

注 反応圧力 (kg/cm²) は 40°C: 5~6, 60°C: 5~8, 80°C: 4~7, 100°C: 7~13, 110°C: 12~14

また反応温度 40~110°C, 反応時間 1~6 hr, SO₂ とイソブレンのモル比 1.3~5.0 におけるモノスルホンの生成速度を検討して表 2 の結果を得た。モノスルホンの単位時間あたり生成量は反応温度の上昇とともに増大し, SO₂ とイソブレンのモル比によっても著しく影響される。

各実験の 2 次反応速度定数 (k) を求めて比較検討すると, k は各反応温度につきそれぞれ一定値を示し, また k と反応温度

図 1 速度定数と反応温度との関係

表 3 モノスルホンの合成に関する平衡論的検討

実験 番号	反 応 条 件		採 取 量		SO ₂ と イソブ レンの モル比	モノスルホ ンの生成量 g (mol)	モノスルホ ンの収 率 (mol%)	初 濃 度		反 応 終 了 時 の 濃 度						速 度 定 数 (k)	K _m **
	温 度 (°C)	時 間 (hr)	SO ₂ *					(mol/l)		mol/l			モ ル 分 率				
			g (cc)	mol				SO ₂	イソブレ ン	SO ₂	イソブレ ン	モノスル ホン	SO ₂	イソブレ ン	モノスル ホン		
12	100	1	10.0 (7.0)	0.16	1.3	6.8 (0.052)	43	2.38	1.79	1.60	1.01	0.78	0.20	0.13	0.095	0.3	4
13		2	16.0 (11.2)	0.25	2.1	12.3 (0.093)	78	3.50	1.69	2.19	0.38	1.31	0.27	0.045	0.15	0.3	12
15		4	28.0 (19.6)	0.44	3.7	13.8 (0.105)	87	5.53	1.51	4.21	0.19	1.32	0.43	0.019	0.14	0.1	17
16		6	40.0 (28.0)	0.63	5.2	14.1 (0.107)	89	7.10	1.36	5.88	0.14	1.22	0.54	0.013	0.11	0.06	16
14	110	1	22.0 (15.4)	0.34	2.8	11.8 (0.090)	74	4.51	1.59	3.32	0.40	1.19	0.36	0.044	0.13	0.4	8
17		2	26.0 (18.5)	0.41	3.5	12.1 (0.092)	77	5.22	1.53	4.05	0.36	1.17	0.42	0.037	0.12	0.2	8
18		2	18.0 (12.6)	0.28	2.3	11.1 (0.084)	70	3.86	1.67	2.70	0.49	1.16	0.31	0.057	0.13	0.2	7
19		2	24.0 (16.8)	0.38	3.1	11.9 (0.090)	75	4.95	1.56	3.77	0.38	1.18	0.40	0.041	0.12	0.2	7
20	120	1	14.0 (9.8)	0.22	1.8	7.9 (0.060)	50	3.16	1.72	2.30	0.86	0.86	0.27	0.10	0.10	0.2	4
21	140	1	19.0 (13.3)	0.30	2.5	6.3 (0.048)	40	4.08	1.64	3.42	0.98	0.66	0.36	0.14	0.070	0.1	1.4

* 表 1 参照

** 単位モル分率

との関係は図 1 に示すように Arrhenius の式にしたがう。したがってこの反応は 2 次反応であり, 活性化エネルギーは図 1 から 11 kcal/mol, またはエントロピー項は 8×10^5 (l/mol, hr) と求められ, 反応速度 (V) は,

$$V = 8 \times 10^5 \exp(-11,000/RT) [\text{SO}_2] [\text{イソブレン}] \quad (\text{mol/l, hr})$$

で示されることを見いだした。

表 2 に示した 110°C × 1 hr における k は, 100°C の場合と同程度にすぎないが, これは後述のように逆反応であるモノスルホンの熱分解がかなり著しくなるためである。

以上の実験結果によると, この反応のエントロピー項が小さく, したがって立体因子の特に小さいことが注目される。またイソブレンはブタジエンやピペリレンよりも反応性に富むといわれている⁷⁾が速度論的に対比すべき資料は知られていない。イソブレンが比較的反応性に富むのは 2-メチル基の電子供与効果によるものと考えられるが, この解明のためにはイソブレン以外の各種共役ジオレフィンについての構造論的ならびに速度論的な検討をも同時に必要とする問題と思われる。

3.2 モノスルホンの合成に関する平衡論的検討

イソブレンモノスルホンが 120~140°C で熱分解することはよく知られており^{3), 4), 9)}イソブレンと SO₂ との付加反応には当然化学平衡関係が存在するが, 定量的に検討した報告はない。この化学平衡関係を明らかにするため, 100°C × 1~6 hr, 110~140°C × 1~2 hr の反応を実施して表 3 の結果を得た。

表 2 の場合に準じて 2 次反応速度定数 (k) を算出したところ, 反応時間が長くなると k は見かけ上著しく減少する傾向にあるが, 各実験について反応終了時の $K_m \equiv [\text{モノスルホン}] / [\text{SO}_2][\text{イソブレン}]$ (単位: モル分率) を求めて比較すると, 100°C × 4~6 hr ではほぼ一定値を示し, 110°C × 1~2 hr においてもやはり, SO₂ とイソブレンのモル比, イソブレンの反応率等と無関係にほぼ一定値を示している。また表 3 実験番号 14 (110°C × 1 hr) がすでに平衡状態に到達していることから, 実験番号 20 (120°C × 1 hr) および実験番号 21 (140°C × 1 hr) においてもほぼ平衡状態にあると推定され, これらの K_m と反応温度との関係は図 2 に示すように, $\ln K_m = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ の式に適合し,

図2 平衡定数と反応温度との関係

$$\log K_m = 4.17 \times 1,000/T - 10.0$$

で示され、反応熱 (ΔH) は -20 kcal/mol と算出される。

イソブレンモノスルホンの合成に関するこのような平衡論的検討は従来知られていないが、ブタジエンおよびピペリレン (シス-, トランス-等量混合物) の場合については L.R. Drake らの報告⁹⁾があり、本研究のイソブレンの場合と比較すると表4のとおりである。しかしながらこれらの平衡定数およびさき

表4 モノスルホンの合成における平衡定数と反応熱

項目 区分	K_m				$-\Delta H$ (cal/mol)	備 考	
	80°C	100°C	120°C	140°C			
ブタジエン	303 (90°C)	175	20.4	5.3	26,600	なし	L.R. Drake, et al. ⁹⁾
ピペリレン	8~9	2.8~2.9	0.98~1.0	0.35~0.41	14,900	n-ペンタン	
イソブレン	85	17	4	1.4	20,000	n-ヘプタン	南部昌生

に述べた反応速度式が溶媒および反応系の組成によって影響される場合も予想され⁹⁾、この反応における溶媒効果については別途検討を要する問題である。

図1で求めた活性化エネルギーと図2から得た反応熱に基づき、逆反応の活性化エネルギーは 31 kcal/mol 程度と考えられるが、これは O. Grummitt⁹⁾, L.R. Drake⁹⁾ らの実測値 $32.9 \sim 34.6 \text{ kcal/mol}$ とかなりよく一致している。

3.3 モノスルホンの熱分解に関する検討

表1~3で得たモノスルホンを熱水により再結晶したものは純白の結晶で、その融点は文献値⁹⁾ (64°C) と全く一致している。このモノスルホンを $120 \sim 200^\circ\text{C}$ で熱分解し、アルカリ洗浄法²⁾により SO_2 を除去して得られるイソブレンは、コハク酸ジエチルエステル 6m を固定液相とするガスクロマト分析¹⁰⁾の結果、不純物の共存はまったく認められず、ほとんど純粋であることを確認した。

イソブレンモノスルホンを熱分解して生成する SO_2 とイソブレンを連続的に反応系外へ留去する場合の反応速度を検討して表5の結果を得た。熱分解速度は熱分解温度の上昇とともに著しく増大し、モノスルホンの半減期は $120^\circ\text{C} : 3 \text{ hr}$, $140^\circ\text{C} :$

表5 イソブレンモノスルホンの熱分解速度

実験 番号	熱分解 温度 (°C)	反応時間 (hr)	モノスルホン				半減期
			採取量 (cc)	分解量 (g)	分解率 (%)	単位時間あたりの分解率 %/min	
22	120	1	9.87 (8.73)	1.95	19.8	0.4	3 hr
23		2	9.86 (8.72)	3.87	39.3	0.4	
24		4	9.74 (8.62)	6.30	64.7	0.4	
25		6	9.69 (8.57)	6.93	71.5	0.4	
26		8	10.07 (8.92)	8.33	82.7	0.4	
27	140	0.5	9.82 (8.68)	4.92	50.1	2.4	0.5 hr
28		1	9.81 (8.67)	7.66	78.1	2.5	
29	160	<0.3	9.82 (8.68)	6.21	63.2	>5	<7~ 13 min
30		<0.6	9.96 (8.82)	9.69	97.3	>9	
31	180	<0.1	9.81 (8.67)	4.64	47.3	>10	<4~ 7 min
32		<0.2	9.79 (8.65)	8.70	88.9	>17	
33	200	<0.1	9.69 (8.54)	7.57	78.2	>22	<2 min
34		<0.2	9.61 (8.47)	9.56	99.5	>36	

0.5 hr , $200^\circ\text{C} : <2 \text{ min}$ である。

4 結 論

n-ヘプタンを溶媒とするイソブレンと無水亜硫酸との付加反応は2次反応速度式に従い、その活性化エネルギーとして 11 kcal/mol , またエントロピー項は $8 \times 10^5 (\text{l/mol, hr})$ であることを見いだした。

$100 \sim 140^\circ\text{C}$ における平衡定数を求め、その温度変化から反応熱 -20 kcal/mol の発熱反応であることを明らかにした。このようにして合成したイソブレンモノスルホンの熱分解速度を検討した結果、その半減期は $120^\circ\text{C} : 3 \text{ hr}$, $140^\circ\text{C} : 0.5 \text{ hr}$, $200^\circ\text{C} : <2 \text{ min}$ であること、ならびに熱分解生成物からほとんど純粋のイソブレンが定量的に容易に得られることを確認した。

引 用 文 献

- 1) Badische Anilin- & Soda-Fabrik; Ger. 236,386 (1911); H. Staudinger and B. Ritzenthaler, *Chem. Ber.*, **68**, 455 (1935).
- 2) H.C. Horning, "Organic Syntheses", III, 499 (1955); O.W. Burke, et al., "Light Hydrocarbon Analysis", 323 (1951); H.G. Williams and W.J. Johnes, *J. Chem. Soc.*, 1934, 829; R.L. Frank, C.E. Adams, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 887 (1947).
- 3) O. Grummitt, A.E. Ardis and J. Pick, *J.A.C.S.*, **72**, 5167 (1950).
- 4) L.R. Drake, S.C. Stowe and A.M. Partansky, *J.A.C.S.*, **68**, 2521 (1946).
- 5) C. Walling, "Free Radicals in Solution", 223 (1957).
- 6) 南部, 与口, 野口, 石油誌, **4**, 363 (1961).
- 7) R.C. Morris and H. de V. Finch (to Shell Develop. Co.), U.S. 2,373,329 (1945).
- 8) D. Craig, *J.A.C.S.*, **65**, 1006 (1943); R.L. Frank, et al., *ibid.*, **69**, 2313 (1947).
- 9) O. Grummitt and A.L. Endrey, *ibid.*, **82**, 3614 (1960).
- 10) G. Scharfe, *Erdöl. u. Kohle*, **12**, 723 (1959).