トルエンと一酸化炭素を原料とする

パラトルアルデヒドの合成

—フッ化水素-三フッ化ホウ素系における錯合体生成の

平衡ならびに合成反応の速度論的研究*—

竹崎嘉真**, 杉田信之**, 久保 浩**, 工藤 清**, 安富高志**, 湯浅幸雄**

Synthesis of *p*-Tolualdehyde from Toluene and Carbon Monoxide
—Studies on the Equilibrium of the Complex Formation and the
Kinetics of the Synthetic Reaction in the System of HF and BF₃*—

Yoshimasa Takezaki**, Nobuyuki Sugita**, Hiroshi Kubo**, Kiyoshi Kudo**,
Takashi Yasutomi** and Sachio Yuasa**

Summary : Studies have been made on the equilibrium of the complex formation reaction of toluene with hydrogen fluoride and boron trifluoride, and also on the kinetics of the formation of *p*-tolualdehyde from that complex with carbon monoxide in this system.

The existence of the complex (C₇H₇⁺•BF₄⁻) has already been proven by Olah et al., and they are believed to be in equilibrium with the dissociated ions C₇H₇⁺ and BF₄⁻. In this study equilibrium constants have been determined for the complex formation and also for the ionic dissociation, viz., 9×10^2 (mole fraction unit) at 0°C for the former and about 10^{-5} at 0°C for the latter.

As to the reaction of toluene with carbon monoxide, it has been found that, in the case of higher concentration of toluene (higher than 0.1 M/l) the gas-liquid contact is rate-determining, but below that concentration the reaction between the dissolved reactants becomes rate-determining. The rate of the liquid phase reaction is of the first order with regard to the dissolved carbon monoxide and to the salt-type complex, respectively. The rate constant of this reaction has been found to be 8.1×10^{-2} (kg/cm²)⁻¹ min⁻¹ at 0°C, and the activation energy roughly 13 kcal/mole.

緒 言

豊富に得られるトルエンと一酸化炭素とから、いわゆるガッターマンコッホ反応によりパラトルアルデヒドを合成し、さらにテレフタル酸を得るという経路は工業的に重要であり、かつ学問的にも興味深い。

本反応に用いられる触媒のうち、従来よく研究されているものは、HCl-AlCl₃, HBr-AlBr₃ などであり、ルイス酸としてはハロゲン化金属がその主たるものであるが、われわれは BF₃ を選び、HF-BF₃ 系を本研究の対象とした。

これまでに、McCaulay¹⁾ や Olah²⁾ らにより芳香族と HF-BF₃ との錯合体が生成することが明らかにされ、また種々の芳香族間の相対的塩基定数も求められているが、トルエンの HF-BF₃ 系における錯合体生成反応そのものに対する平衡定数はまだ明確でない。そこで、われわれは HF-BF₃-トルエン系の錯合体生成反応に関する基礎的研究を行ない、その平衡定数を求めることができた。

一方、この系における一酸化炭素とトルエンとの反応に関し

ては du Pont³⁾ の特許があるが、速度論的研究は皆無であるので、これについて研究を行ない、三フッ化ホウ素圧、一酸化炭素圧、反応温度等の諸因子の速度に及ぼす影響を定量的に説明しうる速度式を得た。

これらの結果について以下に報告する。

1 予備実験

錯合体生成実験において、BF₃ ガスの圧縮係数や BF₃ ガスの HF 中への溶解度等の基礎的数値を必要とするので、これらに関する予備実験を行ない以下に示す結果を得た。

1.1 BF₃ ガスの圧縮係数

内容 106.1 cc のステンレス製オートクレーブを真空にし、露出部分は圧力計のみであるように恒温槽に浸し、約 1 時間後に所定量の BF₃ をヒョウ量管 (風袋 500 g) より充テンし、一定圧を示すまで恒温槽に放置しておく。BF₃ の充テン量は、充テン前後のヒョウ量管の重量差より求めた。

このようにして、温度 20°C, 0°C, -20°C および BF₃ 圧 40 kg/cm² までの圧縮係数を測定し、表 1 および図 1 に示す結果を得た。圧縮係数 Z は次式により算出したものである。

$$Z = (MPV)/(WRT)$$

ただし、 P : BF₃ 圧 (kg/cm²), M : BF₃ の分子量

* 昭和 39 年 4 月 23 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)

表1 BF₃ ガスの圧縮係数

温度 (°C)	BF ₃ 圧 (kg/cm ²)	BF ₃ 量 (g)	圧縮係数 Z	BF ₃ 圧 (kg/cm ²)	BF ₃ 量 (g)	圧縮係数 Z
0	11.0	3.78	0.936	39.9	17.14	0.750
	13.0	4.38	0.949	47.0	20.68	0.694
	16.0	5.56	0.925	32.0	25.49	0.638
	20.0	7.24	0.889	59.0	32.36	0.557
	25.0	9.37	0.860	62.5	36.74	0.529
	25.9	9.90	0.844	66.2	46.46	0.436
	30.0	11.56	0.832	71.0	57.73	0.376
	38.7	15.94	0.756	71.0	57.30	0.380
-20	7.0	2.49	0.958	24.9	10.22	0.820
	17.0	6.43	0.980	35.8	18.22	0.685
20	14.9	4.57	0.940	34.8	11.65	0.866
	26.0	8.36	0.907	41.7	14.66	0.828

注: オートクレーブ内容積 106.1 cc

V: オートクレーブの内容積

W: 充テン BF₃ 量 (g)

図1 BF₃ ガスの圧縮係数

算にいなければならないので、これについて密度測定を行なった。

使用した密度計⁵⁾は、図2(B)に示したように耐圧容器(本体 76 cc)にスプリングバランスを仕込んだものである。下のテフロン錘 ($d=2.18$ g/cc)を被検定液中に全部浸し、浮力を受けて軽くなっただけのスプリングの縮みを連結してある軟鉄心の位置変位にかえ、その位置を差動変圧器によって検知した。この方法での再現性は、比重にして 0.01 以内であった。(A)は内容積約 300 cc の回転マグネット方式かくはんのステンレス製オートクレーブであり、これに HF または HF-トルエンを充テンしてデュワーびん中で氷冷し、拔出しパイプ側のバルブ V₂ より BF₃ を導入し、平衡圧に達してからバルブ V₃, V₄, V₅, V₇ を開いて氷冷下の密度計に被検定液を約 50 cc 導入する。この際 (B) は (A) の平衡圧と同一に BF₃ で予圧されており、また液の減少に伴う (A) の圧降下は、V₁ より BF₃ を導入し平衡圧に保持させる。

なお、(B) 内にはいった液の大略の量は、流動パラフィン入りのガスビューレット (C) に排出された BF₃ 量より知った。この方法により、0°C において BF₃ 加圧下での HF-BF₃-

図2 密度測定装置

図3 HF-BF₃ および Tol-HF-BF₃ 溶液の密度

トルエンおよび HF-BF₃ 液の密度を測定し、図3に示す結果を得た。後述するように、この範囲の BF₃ 加圧下において、HF/T > 30 (モル比) では均一液である。

1.3 HF 中への BF₃ の溶解度

回転マグネットかくはん方式の内容積約 100 および 300 cc のオートクレーブに所定量の HF を充テンし、恒温槽内で所定温

表2 HF 中への BF₃ の溶解度

測定条件 温度 (°C)	充テン		液密度 (g/cc)	圧縮 係数 Z	計算結果			オート クレーブ 内容積 (cc)
	BF ₃ 圧 (kg/cm ²)	HF (mol)	BF ₃ (mol)		溶解 BF ₃ (mol)	溶解度 (mol/mol)	体積 増加 (%)	
0	1.30	4.10	0.0483	—	1.00	0.0349	0.00852	321.3
	2.18	4.10	0.0798	—	0.995	0.0561	0.0137	"
	2.18	4.25	0.0821	—	0.995	0.0597	0.0140	"
	3.22	4.25	0.1161	1.040	0.994	0.0851	0.0200	2.8
	4.30	4.25	0.1570	1.042	0.990	0.1122	0.0264	5.0
	5.28	4.10	0.1876	1.044	0.990	0.1329	0.0324	6.3
	6.79	4.10	0.2451	1.047	0.982	0.1744	0.0425	10.5
	8.0	2.22	0.137	1.048	0.968	0.105	0.0473	13.5
	9.5	3.03	0.288	1.053	0.960	0.174	0.0545	15.1
	12.0	2.81	0.224	1.059	0.946	0.205	0.068	18.7
	19.7	3.03	0.590	1.077	0.896	0.356	0.106	32.1
	20.0	2.40	0.366	1.078	0.894	0.316	0.117	36.3
	24.0	2.81	0.434	1.087	0.864	0.407	0.127	38.4
	24.0	2.25	0.424	1.087	0.864	0.371	0.142	46.0
	24.4	3.24	0.768	1.088	0.860	0.480	0.130	46.2
	29.8	3.03	0.949	1.100	0.818	0.575	0.151	52.1
-20	30.0	2.40	0.549	1.102	0.817	0.496	0.171	55.6
	30.0	2.42	0.536	1.102	0.817	0.488	0.168	55.6
	8.2	2.42	0.229	—	0.952	0.203	0.078	112.2
	10.2	2.62	0.300	—	0.937	0.270	0.093	"
	14.2	2.60	0.431	—	0.910	0.387	0.130	"
	17.2	1.62	0.386	—	0.883	0.312	0.162	"
	19.7	2.55	0.650	—	0.863	0.608	0.192	"
	20.8	2.55	0.633	—	0.853	0.576	0.200	"
	22.3	2.73	0.588	—	0.838	0.490	0.221	"
	25.1	1.93	0.729	—	0.810	0.661	0.253	"
	25.4	2.83	0.742	—	0.807	0.711	0.201	"

度に到達後、BF₃ をヒューム管よりオートクレーブに導入し、平衡圧に達するまで十分かくはんを行なった。なお、5 kg/cm² 以下の場合、BF₃ の充テン量は一定容積の BF₃ 蓄圧器の圧降下より算出した。

図4 HF 中への BF₃ の溶解度

このようにして得た溶解度の測定値を表2および図4に示す。溶解量の算出に際しては、1.1および1.2の結果を用いて次式にしたがって計算した。以下において添字(d)は溶解状態を示す。

$$n_{BF_3(d)} = (PV\rho - n^{\circ}ZRT - Pn_{HF}M_{HF}) / (PM_{BF_3} - ZRT)$$

ただし、 P : BF_3 圧 (kg/cm^2)、 ρ : 液密度 (g/cc)

V : オートクレープ内容積

n° : 充テン BF_3 量 (mol)

n_{HF} : 充テン HF 量 (mol)

M_{HF} , M_{BF_3} : それぞれ HF, BF_3 の分子量

図4中○印で示したものは、 $0^{\circ}C$ の場合の体積増加を無視した時の値であり、溶解度0.1以下では数%以内の誤差である。したがって、 $-20^{\circ}C$ の場合の密度測定値がなく体積増加に対する補正をしていないが、 $10 kg/cm^2$ 以下では十分使用しうる値である。図4から BF_3 の溶解度はヘンリー法則にしたがい、また原点を通っていることから BF_3 の溶解は単なる物理溶解にすぎず、次に示すHFの自己プロトン化に基づく反応は起らないと考えられる。さらにこれを証明するために、HFに KBF_4 および KF を添加して検討した。

KBF_4 添加による検討: KBF_4 (一級品, $160^{\circ}C$ 乾燥) を添加した場合の BF_3 溶解量の測定結果は、表3および図4に示すとおりで、 BF_3 の溶解度に影響を及ぼさないことがわかる。

HF 中で完全に電離していると考えられる⁹⁾ KBF_4 を a モル添加した時、 BF_3 の吸収量が n_{ob} モル、 H_2F^+ を n_i モル生じたものとすれば、(c) の平衡式は

$$K = n_i(n_i + a) / [n_{of}(n_{ob} - n_i)]$$

ただし、 $n_{ob}/n_{of} < 0.06$ ゆえ全モル数 $\approx n_{of}$ (=充テン HF) したがって、

$$n_i = (n_{ob}/2) [- (a + Kn_{of}) + \sqrt{(a + Kn_{of})^2 + 4Kn_{ob}n_{of}}]$$

Kilpatrick⁹⁾ が電導度法で得ている $K = 10^{-3}$ (モル分率表示) を利用して n_i を求めると、 KBF_4 が溶解 BF_3 量の $10 \sim 80\%$ 添加してあるにもかかわらず、 n_i すなわち (c) は 10^{-5} 以下となつて無視しうるほど小さいことが計算でも証明される。

KF 添加による検討: 実験結果は表3および図4に示すとおりである。図の折点は $n_{KF}/n_{BF_3(d)} = 1$ に相当し、これ以上では

表3 KBF_4 および KF 添加の影響

温度 $0^{\circ}C$											
実験 番号	BF_3 圧 (kg/cm^2)	充 テ ン			液密度 (g/cc)	圧 縮 係 数 Z	計 算 結 果				
		HF (mol)	BF_3 (mol)	KBF_4 (mol)			V_l (cc)	n_{of} (mol)	n_i (mol)	n_i/n_{HF} (mol比)	ヘンリー定数 (kg/cm^2) ⁻¹
11	2.22	4.31	0.0808	0.0278	—	0.995	86.2	0.0224	0.0584	0.0136	0.00613
13	4.32	4.31	0.1584	0.0278	1.042	0.994	86.2	0.0444	0.1136	0.0264	0.00612
14	5.25	3.00	0.110	0.0160	1.043	0.980	63.8	0.0130	0.097	0.0323	0.00615
15	10.1	3.00	0.209	0.0160	1.054	0.957	69.3	0.0220	0.187	0.0623	0.00617
16	0.066	1.80	0.0655	添加 KF	—	1.00	36.0	0.0007	0.0649	0.0361	—
18	2.38	1.81	0.1358	0.079	—	0.996	36.0	0.0298	0.1060	0.0586	0.00622
19	4.20	1.81	0.1790	—	—	0.990	36.0	0.0527	0.1263	0.0697	0.00617

注: 1. V_l =液相容積, n_{of} =気相中 BF_3 , n_i =液相中 BF_3

2. 番号 11~15 に使用せるオートクレープ内容 108.9 cc

“ 16~19 “ “ “ “ 323.0 cc

3. 番号 18, 19 に示すヘンリー定数 $= (n_i - n_{KF}) / (n_{HF} \cdot P_{BF_3})$

純 HF に対する BF_3 の溶解直線に平行になっていることから、 KF が HF 中で完全に電離して生じた F^- と BF_3 とが反応して BF_4^- を生ずるものであり、HF の自己プロトン化による F^- はほとんど無視してよいほど小さいことがわかる。

以上の事実から、HF の自己プロトン化に基づく BF_3 との反応は無視して差しつかえなく、 BF_3 は HF 中に単に物理溶解するのみであると結論し、図より次式にしたがうヘンリー定数 H として $6.1 \times 10^{-3} (kg/cm^2)^{-1} (0^{\circ}C)$ および $9.5 \times 10^{-3} (kg/cm^2)^{-1} (-20^{\circ}C)$ を得る。これは、Mackor¹⁰⁾ の値 $5.99 \times 10^{-3} (kg/cm^2)^{-1} (0^{\circ}C)$ とよく一致している。

$$n_{ob} / (n_{of} + n_{ob}) = HP_{BF_3}$$

なお、表3中の実験番号 16 に示す結果より次の反応の平衡定数を求めることができる。

KF , HF をそれぞれ a モル、 n_{of} モル充テンしたとき、 BF_3 の吸収量が n_{ob} とすれば

$$K_2 = (n_{ob} - n_{of}HP) / [(a - n_{ob} + n_{of}HP)HP]$$

ただし、 P : BF_3 圧 (kg/cm^2)、 H : ヘンリー定数

$$6.1 \times 10^{-3} (kg/cm^2)^{-1}$$

全モル数 $\approx n_{of}$

上式に実験番号 16 の値を代入すれば、 $K_2 = 1.1 \times 10^4 (0^{\circ}C)$ を得、Kilpatrick⁹⁾ の値 $0.9 \sim 2 \times 10^4$ (ただし $20^{\circ}C$) とかなり一致している。

1.4 トルエン中への BF_3 の溶解度

$0^{\circ}C$ および $-20^{\circ}C$

における BF_3 のトルエン中の溶解度は図5に示すようにきわめて小さく、かつヘンリー法則にしたがっていることから、 BF_3 は単なる物理溶解であることがわかる。

1.5 トルエン-HF 中への BF_3 の溶解

$-20^{\circ}C$ において、 BF_3 圧 $3 kg/cm^2$ の範囲にわたってトルエン 0.2 mol-HF 1 mol に対する BF_3 の溶解度を検討し、図6に示す結果を得た。図中点線は 1.3, 1.4 の結果より求めた 0.2 mol のトルエンおよび 1

図5 BF_3 トルエン中への溶解度

トルエン 0.2 mol-HF 1 mol に対する BF_3 の溶解度を検討し、図6に示す結果を得た。図中点線は 1.3, 1.4 の結果より求めた 0.2 mol のトルエンおよび 1

図6 Tol-HF 中への BF_3 の溶解度

mol の HF に物理的に吸収されるべき BF_3 量の和を示すものであって、これの 2 倍以上もの BF_3 を実際には吸収していることより、トルエン-HF- BF_3 からなる錯合体を生成していることは明らかである。

2 錯合体生成反応

2.1 実験法

2.1.1 試薬

トルエン: 市販品(一級)を Na 存在下で数時間還流脱水したものを Na の下で蒸留精製。

BF_3 : 輸入品(Baker & Adamson Works, U.S.A.)

純度 99.5%

HF: (大阪金属工業(株)製) 電導度法により純度 99.7% 以上(比電導度 3×10^{-2} 以下)⁹⁾。

2.1.2 操作

錯合体抽出実験: 回転マグネットかくはん方式の内容約 300 cc のステンレス製オートクレーブを 0°C 以下に予冷しておいて所定量の HF およびトルエンを充テンし、氷もしくは一定温度のメタノール-ドライアイス冷媒中に浸し反応温度に達してから、ヒョウ量管より BF_3 の導入を開始した。 BF_3 の吸収初期においてかなり発熱するゆえ、一定温度、一定圧力を示すまで十分かくはんを継続した。しかる後に -70°C に予冷した一定量のメタノール(脚注 1)中に、抽出しパイプ(オートクレーブ内底に達す)より生成物を 20~30 g ずつ順次抜き取り正確にヒョウ量した。このときオートクレーブの液減少に伴う圧降下は、平衡圧の約 10% 以内であるように BF_3 を補った。このようにして得た試料は後述する分析法にしたがって HF および BF_3 量を決定し、採取重量よりこれらの重量を減じてトルエンの量とした。

2.1.3 BF_3 および HF の分析法¹⁰⁾

a) HF 過剰の場合

b) BF_3 過剰の場合

a), b) いずれの場合でも全 $\text{HF} = (\text{A} - 2\text{B})$ モル, 全 $\text{BF}_3 = \text{B}$ モルと算出される。

脚注 1) 試料採取に水を用いなかったのは次の理由による。水は液状で 0°C 以下に冷却することはできず、生成物の溶解熱のため、HF, BF_3 が逸散し取扱いが複雑となるが、メタノールの場合はこれを -70°C 以下に冷却しておくことができ、HF, BF_3 の逸散は認められない。

方法: $0.01 \sim 0.03$ mol の BF_3 に相当する試料をポリエチレンマイヤーに移し、大過剰の水で希釈し、これにメチルオレンジ指示薬ならびに中性 20% CaCl_2 50 cc を加えて 90°C の湯湯上で加熱し、15 min ごとに CO_2 を含まない N-NaOH をもって滴定し、滴定量が 0.1 cc 以下になるまで継続する。この滴定終了後、中性を確認したグリセリンを 25~50 cc 加えて N-NaOH でフェノールフタレン指示薬の下で滴定する。

2.2 実験結果

2.2.1 錯合体飽和 HF 溶液

トルエンの HF 中への溶解度は、後述するごとく 10^{-3} 小さいため、一般には両者はオートクレーブ内で二相に分離している。すなわち、錯合体でちょうど飽和された HF 相と、錯合体生成にあずからない余剰トルエン相からなる。この事実を 0°C , BF_3 圧 8 kg/cm² の下で HF 3.02 mol, トルエン 0.499 mol 充テンして錯合体生成実験を行なった例で示す。

実験法の項で述べた方法により、上記条件下での反応生成液を底部より少量ずつ抜き取り、その中に含有されている分析されたトルエンに対し HF および BF_3 を点テツすると図 7 のようになる。この図において、トルエン = $0 \sim 0.356$ mol, すなわ

図 7 実験例

ち下層部ではトルエン-HF, トルエン- BF_3 の間にはそれぞれ直線関係があることより、この相は一定比のトルエン, HF および BF_3 からなる錯合体飽和 HF 液であることがわかる。また、この相は赤カッ色をしており、捕集用メタノールに溶解する際かなり発熱をする。一方、トルエン 0.356 mol 以後に出てくる相すなわち上層は錯合体生成にあずからない余剰トルエンである。すなわち、この相は黄白色をしており、比重が 0.88 g/cc であってトルエンのそれに相当し、捕集用メタノールに溶解する際、発熱をしないことより、この相には HF の含まれていないことを示す。また、この余剰のトルエンに溶解している分析された BF_3 量 0.005 mol は、予備実験 1.5 の結果から算出される溶解量 0.0046 mol とほぼ一致し、物理的に溶解しているものである。

この方法により、 0°C および -20°C において 8~24 kg/cm² の BF_3 圧力範囲にわたって、錯合体飽和 HF 溶液のトルエン: HF: BF_3 の組成比を決定した結果は、表 4 の実験番号 1, 6, 11, 17 および 22 に示すとおりであり、 BF_3 圧の増大とともに錯合体飽和 HF 溶液の HF/トルエンは減少し、 BF_3 /トルエンは増加する。たとえば、 0°C , BF_3 圧 8 kg/cm² においては、HF/トルエン = 8.01, BF_3 /トルエン = 1.41 であるが、24 kg/cm² では HF/トルエン = 3.68, BF_3 /トルエン = 1.78 である。

2.2.2 錯合体の HF 希釈液に対する BF_3 の溶解量

次節で錯合体生成反応の平衡を計算するに必要となるため、

表4 均一溶液内でのBF₃溶解量および平衡計算

実験 番号	条 件		充 テ ン			液中BF ₃ 量		充 テ ン 比		計 算 結 果		
	温 度 (°C)	BF ₃ 圧 (kg/cm ²)	HF (mol)	Tol (mol)	BF ₃ (mol)	右による 補正なし	体積増加 による補 正	F (HF/Tol)	B (液中BF ₃ /Tol)	式(20)による 残留トル エン量*	(F+B-1) ² (F-1)(B-1)	K _d ² ×10 ⁻²
1	0	8	2.85	0.356	—	0.505	—	8.01	1.42	0.0272	24.1	(K _d ² =8.9)
2			2.06	0.076	0.235	0.212	0.212	27.1	2.78	0.0224	17.9	8.0
3			2.73	0.0768	0.268	0.268	0.268	35.6	3.26	0.0221	18.4	8.3
4			4.48	0.103	0.480	0.399	0.403	43.2	3.92	0.0219	17.2	7.9
5			4.59	0.0973	0.476	0.396	0.399	47.2	4.08	0.0218	17.4	8.0
6	0	16	0.306	1.48	—	0.505	—	4.83	1.65	0.0164	12.0	(K _d ² =7.3)
7			2.24	0.107	0.447	0.395	0.395	20.9	3.69	0.0113	10.4	9.1
8			2.06	0.076	0.398	0.339	0.339	27.1	4.46	0.0111	10.3	9.2
9			3.47	0.099	0.745	0.560	0.560	35.0	5.56	0.0111	10.1	9.3
10			4.48	0.103	0.836	0.661	0.661	43.2	6.40	0.0108	10.4	9.6
11	0	24	0.295	1.07	—	0.525	—	3.63	1.78	0.0123	9.5	(K _d ² =7.7)
12			3.02	0.0975	1.012	0.708	0.708	31.0	7.27	0.0070	7.3	10.6
13			3.47	0.0990	1.080	0.786	0.793	35.0	8.02	0.0069	7.4	10.7
14			3.50	0.0980	1.057	0.762	0.778	35.6	8.02	0.0069	7.5	10.9
15			4.48	0.103	1.220	0.932	0.954	43.2	9.25	0.0068	7.6	11.0
17	-20	4	0.125	0.884	—	0.154	—	7.01	1.27	0.0175	31.0	(K _d ² =17.7)
18			1.85	0.132	0.240	0.228	—	14.0	1.73	0.0148	22.9	15.4
19			1.94	0.0995	0.215	0.194	—	19.5	2.02	0.0142	22.2	16.0
20			2.13	0.0753	0.218	0.206	—	28.4	2.73	0.0138	19.1	13.9
21			2.09	0.0556	0.177	0.164	—	37.6	2.95	0.0135	22.2	16.3
22	-20	8	0.423	1.70	0.569	0.569	—	3.98	1.44	0.0097	14.6	(K _d ² =15.0)
23			1.29	0.171	0.388	0.361	—	7.54	2.12	0.0072	10.3	14.3
24			1.40	0.152	0.394	0.367	—	9.20	2.42	0.0069	9.8	14.2
25			1.89	0.153	0.439	0.414	—	12.4	2.70	0.0064	10.2	15.8
26			1.83	0.143	0.426	0.401	—	12.8	2.80	0.0064	10.1	15.8
27			1.86	0.137	0.439	0.416	—	13.6	3.04	0.0064	9.6	15.0
28			1.57	0.0994	0.358	0.330	—	15.7	3.32	0.0062	9.5	15.3
29			1.55	0.0724	0.314	0.285	—	21.4	3.94	0.0060	9.7	16.0
30			1.85	0.0745	0.344	0.317	—	24.9	4.26	0.0059	10.1	17.0
31			2.24	0.0759	0.378	0.353	—	26.2	4.26	0.0059	10.2	17.3
32	0	8	5.07	0.117	0.528	0.452	—	43.3	3.87	KBF ₄ 添加 0.0321 mol		

注：*印 残留トルエン量=(充テントルエン-錯合体)/充テントルエン

錯合体の均一液範囲内でのBF₃溶解量を0°Cおよび-20°CでBF₃圧4~24 kg/cm²の範囲にわたって求め、表4に示す結果を得た。表中F, Bは、それぞれ充テントルエンに対する充テンHFならびに液中BF₃とのモル比を表わす。-20°Cの場合の液密度の実測値はないが、0°Cの場合に密度の実測値に基づく補正を行ってもほとんど差が認められないので、そのまま信頼する値である。

2.3 考 察

以上の実験結果から、錯合体生成の平衡定数の計算を次のように行なう。

HF中にトルエンは塩基として溶解し、次式の酸塩基平衡関係の成立することは、Kilpatrick¹¹⁾, Mackor¹²⁾らにより示され、平衡定数(以後モル分率表示)は0~20°Cで2.7~5×10⁻⁷と報告されている。

トルエンのHF中への溶解度が後述するように10⁻³(モル比)ときわめて小さいにもかかわらず、BF₃圧の増大とともにこれが著しく大きくなることは、式(2)で示される平衡定数が既述のごとく0~20°Cで0.9~2×10⁻⁴と大きく、F⁻と溶解BF₃とによりBF₄⁻を生じ、式(1)の平衡を右に移動させるからで

あると説明されている。

予備実験の項で明らかにしたように、HFとBF₃とは反応しないから、HFおよびBF₃は錯合体生成反応にのみ関与していると考えてよい。また、McCaulay¹³⁾, Kilpatrick¹¹⁾, Olah⁹⁾によれば、錯合体は次図で示すようにHF:BF₃:トルエン=1:1:1なる組成を有し、[TH⁺·BF₄⁻]なる塩が一部解離しているとしているので、われわれもこの考えに従う。

以上から、

平衡式は以下に示すようになる。

平衡時において：

$$TH^+ = BF_4^- = n_{ei} \text{ (モル)}, [TH^+ \cdot BF_4^-] = n_{es} \text{ (モル)}$$

とすると、

$$\text{全錯合体のモル数} : n_{ec} = n_{ei} + n_{es}$$

$$\text{トルエン: } n_{ot} = n_{ot} - n_{ec}$$

$$\text{HF: } n_{ef} = n_{of} - n_{ec}$$

$$\text{BF}_3: n_{eb} = n_{ob} - n_{ec}$$

$$\text{全モル数 } N = n_{ot} + n_{of} + n_{ob} - n_{ec} - n_{es}$$

ただし, n_{ot} , n_{of} , n_{ob} はそれぞれトルエン, HF, BF_3 の分析値 (モル)

これらのモル分率表示をする際, 観測値である $F \equiv n_{of}/n_{ob}$, $B \equiv n_{ob}/n_{ot}$ と関連づけると

$$n_{ot}/N = (1-x-y)/N_0$$

$$n_{of}/N = (F-x-y)/N_0$$

$$n_{ob}/N = (B-x-y)/N_0$$

$$\text{ただし, } N_0 \equiv N/n_{ot} = F+B+1-x-z$$

$$x \equiv n_{es}/n_{ot}, y \equiv n_{ei}/n_{ot}, z \equiv n_{ec}/n_{ot}$$

したがって式 (3), (4) の平衡式は,

$$K_3 = (F+B+1-x-z)y^2 / [(1-x-y)(F-x-y)(B-x-y)] \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$K_4 = (F+B+1-x-z)x / [(1-x-y)(F-x-y)(B-x-y)] \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$K_d \equiv K_3/K_4 = y^2 / [(F+B+1-x-z)x] \quad \dots\dots\dots (7)$$

本項冒頭で示した K_1 および K_2 の値より得られる K_3 を利用して, 解離イオン $y (= n_{ei}/n_{ot})$ を求める手続きを以下に示す。

錯合体飽和溶液の場合は, 残留平衡トルエンもまた飽和である。そこで錯合体を含む HF 液に対するトルエンの溶解度が純 HF に対するものと同一であるとすると

$$(1-Z_s)/(F_s-Z_s) = \alpha \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$Z_s = (1-F_s\alpha)/(1-\alpha) \equiv 1-F_s\alpha \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし, α = 純 HF に対する溶解度¹³⁾

$$3.40 \times 10^{-3} \text{ (モル比) } (0^\circ\text{C})$$

$$2.44 \times 10^{-3} \text{ (モル比) } (-20^\circ\text{C})$$

Z_s, F_s : それぞれ飽和時の $n_{ec}/n_{ot}, n_{of}/n_{ot}$

HF 中に対するトルエンの溶解度はきわめて小さいので, 式 (5) の $(1-x-y) = (1-z)$ 以外の項には $z = x+y \approx 1$ を代入し, 残留トルエン項 $(1-z)$ には式 (9) を代入すると,

$$K_3 = (F_s+B_s-x_s)y_s^2 / [F_s\alpha(F_s-1)(B_s-1)] \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで, B_s, y_s, x_s はそれぞれ飽和時の $n_{ob}/n_{ot}, n_{ei}/n_{ot}, n_{es}/n_{ot}$

式 (10) より

$$y_s = \{F_s\alpha(F_s-1)(B_s-1)/(F_s+B_s-x_s)\}^{1/2} \cdot K_3^{1/2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで, $x_s < 1$ ゆえ $(F_s+B_s-x_s) > (F_s+B_s-1)$

したがって y_s は

$$y_s < \{F_s\alpha(F_s-1)(B_s-1)/(F_s+B_s-1)\}^{1/2} \cdot K_3^{1/2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

K_3 については先に示した K_1, K_2 の値より

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 \approx 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

この K_3 値およびトルエンの HF 中に対する溶解度 α の値を代入すると

$$y_s < 6 \times 10^{-3} \{F_s\alpha(F_s-1)(B_s-1)/(F_s+B_s-1)\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (14)$$

本実験において, $8 > F_s > 4, 1.8 > B_s > 1.4$ ゆえ式 (14) の右辺は高々 2×10^{-2} となることがわかり, 解離イオン $y_s (= n_{ei}/n_{ot})$ は全錯合体の 2% 以内であり, 飽和時の場合解離しているものは無視しうほど小さい。しかし, 錯合体を HF で希釈していくと通例解離度が增大するはずであるが, 表 3 最下行

に示すごとく KBF_4 をトルエンに対し 30% 添加しても BF_3 の溶解度が, これと比較されるべき番号 4 に示す溶解度とほとんど変わらないことより, 実験範囲の HF 希釈に対しては解離は無視しうほど小さいと考えてよい。このことから, 錯合体生成反応に対する平衡については式 (3) は考えず, 式 (4) のみを考えればよく, したがって平衡の計算は式 (6) のみでよい。

今, 式 (6) において $y \approx 0$, したがって $z \approx x \approx 1$ とし, 残留トルエン項に対しては式 (9) を代入し, K_4 の値を飽和時の実測値を用いて表わすとき (これを K_4^s と表わす)

$$K_4^s = (F_s+B_s-1)^2 / [F_s\alpha(F_s-1)(B_s-1)] \quad \dots\dots\dots (15)$$

式 (15) より K_4^s を算出すると表 4 中最後の列中に示す値となる。

次に一定 BF_3 圧下において錯合体飽和液を HF で希釈した場合, すなわち同一 BF_3 圧下で錯合体の均一 HF 溶液を与える充テンモル比 (HF/トルエン) を F_s から F に増加させたときの平衡定数 (K_4^F と記す) を求める。この K_4^F を求めるためには, 平衡時存在する残留トルエン量を知る必要があり, これの算出方法を以下に示す。

今, 本実験条件下での錯合体 HF 溶液は理想溶液であると考ええると, モル分率表示の平衡定数はモル比 F による影響を受けることはなく, 前記の K_4^s は式 (16) で表わされる K_4^F と等しい。

$$K_4^F = (F+B-1)^2 / [(1-x)(F-1)(B-1)] \quad \dots\dots\dots (16)$$

したがって式 (15), 式 (16) より

$$(1-x)/F_s\alpha = (F+B-1)^2 / (F_s-1)(B_s-1) / [(F_s+B_s-1)^2(F-1)(B-1)] \quad \dots\dots\dots (17)$$

一方, BF_3 の溶解度 $(B-1)/[(F-1)+(B-1)]$ は, 一定 BF_3 圧下では一定 ($= \alpha$) であるから, これを使って式 (17) の右辺を変形すると

$$\text{式 (17) の右辺} = \{(1-F^{-1})/(1-F_s^{-1})\}^2 \times \{[1+\alpha(1-a)^{-1}F_s^{-1}]/[1+\alpha(1-a)^{-1}F]\}^2 \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで, $a = HP_{\text{BF}_3}$, $H \approx 10^{-3}$, $P_{\text{BF}_3} < 24 \text{ kg/cm}^2$ ゆえ

$$1+\alpha(1-a)^{-1}F^{-1} \leq 1+10^{-1}F^{-1} \approx 1 \quad \dots\dots\dots (19)$$

式 (17), (18) および (19) より

$$(1-x) = \{(1-F_s^{-1})/(1-F^{-1})\}^2 F_s\alpha \quad \dots\dots\dots (20)$$

ここに得られた式 (20) は理想溶液の場合, 一定 BF_3 圧下においてトルエンと HF との充テンモル比 $F > F_s$ のときに存在する平衡時残留トルエンを算出する理論式である。この式 (20) により残留平衡トルエンを算出すると表中最後から 3 列目に示す値となり, この値と実測の F および B を式 (16) に代入して K_4^F を求め, その結果を表中最後列に示す。

本実験の条件下での最大 BF_3 圧 24 kg/cm^2 のとき K_4^F の不一致は最大で 30% 程度であり, これは理想溶液からのはずれがこの程度あって, 平衡定数は厳密にはモル分率表示の代りにアクティビティーを用いなければならないことを示唆するものと解される。しかし, BF_3 圧 8 kg/cm^2 以下では K_4 の不一致は 10% 以内であり, 後述する速度論の実験においては BF_3 圧 5 kg/cm^2 以下であるから, モル分率表示の K_4 を用いてさしつかえない。

K_4 の平均値として, 0°C で 9×10^2 , -20°C で 16×10^2 である。また, ここで得られた K_4 の値と式 (13) で示した K_3 の値から, 塩の形をした錯合体の解離定数 K_d は 10^{-5} のオー

ダーのものであることがわかる。

3 合成反応

3.1 実験法

3.1.1 操作法

かくはんを良好ならしめるために、邪魔板を設けた回転マグネットかくはん方式の内容積 100 cc のオートクレープを真空にし、所定量のトルエン、HF を充テンし、BF₃ を所定平衡圧まで充テンする。次いで、一定反応圧を保持するように CO を導入しつつ反応を行ない、所定反応時間後 CO および BF₃ を排出し、生成液を碎氷-ベンゼン中に採取した。これをベンゼンで抽出し分析試料とした。

3.1.2 バラトルアルデヒドの分析法

次に示すオキシム化法¹⁴⁾によった。

方法：一定の分析試料をブロムフェノールブルー指示薬の下であらかじめ中和しておき、この中に含有されているアルデヒドの予想量の約 2 倍の 0.5 N-NH₂OH·HCl (ブロムフェノールブルー指示薬の下で中性確認) を加え、還流冷却器をつけて湯浴上で約 1 hr 加熱したのちに冷却し、0.1 N-NaOH で滴定する。空試験による補正を行なう。

3.2 実験結果

均一溶液範囲内において、充テントルエンの高濃度 HF 溶液では、この反応は非常に速く進行し、速度論的研究ができないため、比較的低濃度で実験を行ない、その結果を以下に示す。

3.2.1 反応律速濃度の探究

回転数の影響：0°C, BF₃ 圧 3 kg/cm², CO 圧 3 kg/cm² トルエン初濃度 0.79 mol/l の一定条件で回転数の影響を検討し、

図 8 に示す結果を得た。図中黒丸は CO 圧降下量より計算したものであり、C₁₀ はトルエン初濃度を表わし、以後の図においてもこれと同様である。

回転数の増大とともに速度は著しく増大しており、特に 3.5 min までは 750

図 8 回転数の影響

rpm で反応させ、これ以後回転数を 1,350 rpm に増大させると、原料濃度がすでに低下しているにもかかわらず反応速度は前者の約 2 倍になっていることより、この濃度では CO の気液接触が律速であると推察される。

トルエン初濃度の影響：0°C, BF₃ 圧 3 kg/cm², CO 圧 4 kg/cm², 回転数 750 rpm の一定条件でトルエン初濃度を変えて実験を行ない、図 9 に示す結果を得た。気液接触が律速であるトルエン初濃

図 9 トルエン初濃度の影響

度を 0.79 mol/l の約半分の 0.31 mol/l に低下させても、70 mol% 付近までは時間に対して直線的に反応が進行しており、この濃度においてもなお、気液接触がほぼ支配的因子であることを推察させる。

0.31 mol/l の場合の時間的経過をみると、70 mol% 以降は曲線の変化を示し、液中反応速度の影響が現われ、これから濃度を 0.1 mol/l 付近にすれば反応律速濃度に到達することが期待される。そこで、トルエン初濃度を 0.08 mol/l にし、BF₃ 圧 1~5 kg/cm², CO 圧 1 kg/cm² で回転数の影響を調べ、表 5 に示すごとく反応速度が回転数によらず、この濃度以下では反応律速であると結論しう。

表 5 回転数の影響

温度 0°C, P_{CO} 1 kg/cm²

実験番号	反 応 条 件				結 果 収 率 (mol%)
	回 転 数 (rpm)	C ₁₀ (mol/l)	P _{BF₃} (kg/cm ²)	反応時間 (min)	
A-34	1,420	0.084	1	1.18	0.0274
A-35	780	0.084	1	1.33	0.0292
A-32	1,300	0.084	1	3.0	0.0441
A-33	780	0.084	1	3.0	0.0432
R-1	750	0.081	5	4.0	0.0119
R-2	1,500	0.081	5	4.0	0.0122

注：C₁₀ = トルエン初濃度

CO 圧の影響：0°C, BF₃ 圧 3 kg/cm², トルエン初濃度 0.79 mol/l および一定回転数 750 rpm の下で CO 圧 2~8 kg/cm² の範囲にわたって、CO 圧の速度に及ぼす影響を検討し図 10 に示す結果を得た。CO 圧 2 kg/cm² の場合 8 min で 30 mol%、8 kg/cm² の場合は同時間ではほぼ 90 mol% の収率を得る。

図 10 CO 圧の影響

初速度は CO 圧の 1 次になっていることが図 11 よりわかり、このように拡散律速濃度において速度が CO 圧の 1 次に比例することより、CO の液境膜内拡散が律速であると推察される。なお、本装置で用いられた最大総括拡散定数は $7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。

図 11 初速度に及ぼす CO 圧の影響

3.2.2 反応律速濃度での速度論的実験結果ならびに考察
3.2.1 で判明した反応律速濃度 0.08 mol/l で速度に及ぼす CO 圧, BF₃ 圧および温度の影響について検討し、その結果を以下に示す。

CO 圧の影響: 0°C, BF₃ 圧 1 kg/cm², トルエン初濃度 0.084 mol/l の一定条件で CO 圧 1~4 kg/cm² にわたって検討し, 図 12 に示す結果を得た。CO 圧の増大とともに速度は増大しており, 時間 6 min における収率は CO 圧 1 kg/cm² では約 30 mol%, 4 kg/cm² では約 80 mol% である。

BF₃ 圧の影響: 0°C, CO 圧 1 kg/cm², トルエン初濃度 0.081 mol/l の一定条件下において BF₃ 圧 36 mmHg~5 kg/cm² の範囲にわたって, この速度に及ぼす影響を検討し, その結果を図 13 に示す。BF₃ 圧 1 kg/cm² 以下では速度に及ぼす BF₃ 圧の影響の著しいのに比べ, 1 kg/cm² 以上ではあまり影響がない。

NaBF₄ 添加の影響: 0°C, BF₃ 圧 36 mmHg, CO 圧 1 kg/cm², トルエン初濃度 0.081 mol/l の一定条件でトルエンに対し NaBF₄ を 1.6~4.95 倍加えて速度に及ぼす影響を検討し, 表 6 に示す結果を得た。

表 6 NaBF₄ 添加の影響

温度 (°C)	反 応 条 件					結 果
	C _{to} (mol/l)	P _{co} (kg/cm ²)	P _{BF₃} (kg/cm ²)	NaBF ₄ Tol (mol/mol)	反応時間 (min)	収 率 (mol/l) × 10 ³
0	0.081	1	0.0475	0	10	9.40
				1.6	10	9.58
				3.76	10	9.53
				4.95	10	9.77
				0	33	2.02
				1.6	33	2.07

NaBF₄ を添加しても, この速度に及ぼす影響はほとんど認められない。

温度の影響: BF₃ 圧 1 kg/cm², CO 圧 1 kg/cm², トルエン初濃度 0.081 mol/l の一定条件で反応温度の速度に及ぼす影響を検討し, 図 14 に示す結果を得, -20°C のときの速度は 0°C のときの約 1/4 である。

3.3 解 析

回分式実験ゆえ, 時間の経過とともに液組成や BF₃ 圧の変

化等があるため, 時間を変数として含む速度式では解析が複雑となるので, 初速度をもって論議する。

反応は HF 中に溶解した CO と錯合体とにより進行し, 速度はそれぞれの濃度の 1 次であると仮定すると, 速度式は

$$(dC_{Ald}/dt)_0 = kP_{CO}(n_c/V) \quad (21)$$

ただし, n_c : 平衡時錯合体のモル数

V : 液相容積 (l) $\approx n_{of}V_{HF}$, n_{of} , V_{HF} はそれぞれ充テン HF のモル数および HF の分子容

P_{CO} : CO 圧 (kg/cm²)

C_{Ald} : 生成アルデヒド濃度 (mol/l)

t : 時間 (min)

トルエン-HF-BF₃ 錯合体は, 既述のごとくほとんどは [TH⁺·BF₃·] として存在していると考えられるが, CO の反応相手が塩の形として存在する [TH⁺·BF₃·] であるか, または微量ではあるが共存する TH⁺ であるかを決定する必要がある, このためには添加 NaBF₄ の影響について行なった実験結果を利用する。

ただし, K_1 , K_d はともにモル分率表示の平衡定数で 0°C でそれぞれ 9×10^{-2} および 10^{-3}

H はヘンリー定数で 0°C において $6.1 \times 10^{-3} (\text{kg/cm}^2)^{-1}$

今 0°C において, NaBF₄ の添加量 a モル, 充テントルエン t_0 モル, 充テン HF n_{of} モル, BF₃ 圧 P_{BF_3} なる条件での平衡時における [TH⁺·BF₃·] x モル, TH⁺ y モル生じているとすると

$$K_1 = x / [(t_0 - x - y)HP_{BF_3}] \quad (23)$$

$$K_d = y(y + a) / [n_{of} \cdot x] \quad (24)$$

ただし, 十分希薄溶液ゆえ全モル数 $\approx n_{of}$

式 (23), (24) より

$$x = (1/2) \{ (1 + K_1HP_{BF_3}) / (K_1HP_{BF_3}) \}^2 \times \{ [(1 + K_1^{-1}H^{-1}P_{BF_3}^{-1})(2t_0 + a) + K_d n_{of}] \pm \sqrt{[(1 + K_1^{-1}H^{-1}P_{BF_3}^{-1})(2t_0 + a) + K_d n_{of}]^2 - 4(1 + K_1^{-1}H^{-1}P_{BF_3}^{-1})t_0(t_0 + a)} \} \quad (25)$$

$1 + K_1^{-1}H^{-1}P_{BF_3}^{-1} > 1$, $2t_0 + a \approx 10^{-2}$, $n_{of}K_d \approx 10^{-3}$ なるゆえ, 他の項に比し ($K_d n_{of}$) は無視しうるから

$$x \approx (K_1HP_{BF_3}) / (1 + K_1HP_{BF_3}) \quad (25')$$

となり, 塩の形をした錯合体の量は NaBF₄ の添加量に無関係となる。

また, y については

$$y = \{ (K_d H n_{of} P_{BF_3}) / [2(1 + K_1HP_{BF_3})] \} \times \{ -[1 + a(1 + K_1HP_{BF_3})(K_d H n_{of} P_{BF_3})^{-1}] \pm \sqrt{[1 + a(1 + K_1HP_{BF_3})(K_d H n_{of} P_{BF_3})^{-1}]^2 + 4(1 + K_1HP_{BF_3})t_0(K_d H n_{of} P_{BF_3})^{-1}} \} \quad (26)$$

$P_{BF_3} = 5.15 \times 10^{-2} (\text{kg/cm}^2)$, $a \approx 10^{-2}$, $t_0 = 5.65 \times 10^{-3}$ (モル) であるから

$$a(1 + K_1HP_{BF_3}) / (K_d H n_{of} P_{BF_3}) \approx 10^0,$$

$$4(1 + K_1HP_{BF_3})t_0 / (K_d n_{of} HP_{BF_3}) \approx 10^2$$

表7 実験結果に対する検討

	条 件			結 果				塩としての錯 合体初濃度の 計算値 (mol/l) × 10 ⁴	速度定数 k (kg/cm ³) ⁻¹ · min ⁻¹
	温度 (°C)	P_{BF_3} (kg/cm ²)	P_{CO} (kg/cm ²)	$-a \times 10^4$	$b \times 10^3$	$v_0 \times 10^3$	適用範囲		
CO 圧の 影響	0	1	1	2.1	5.50	5.50	10 min まで	6.81	図15のヨウ配 Co. compl. = 8.1×10^{-2}
			2	6.3	1.15	1.15	10 "		
			3	1.3	1.58	1.58	5 "		
			4	2.4	2.18	2.18	5 "		
BF ₃ 圧の 影響	0	0.0475	1	0.12	1.15	1.15	40 min まで	1.77	図16のヨウ配 P_{CO} = 8.1×10^{-2}
		0.0860		0.56	2.28	2.28	20 "	2.49	
		0.203		0.95	3.41	3.41	20 "	4.27	
		1.0		2.10	5.50	5.50	20 "	6.81	
		5.0		2.14	6.15	6.15	20 "	7.80	
温度	-20	1	1	—	—	1.20	接線法	7.57	1.57×10^{-2}

注: 実験式 $\eta = at^2 + bt$, η = 生成アルデヒド (mol) / 液相容積 (l), t = 時間 (min),
 $v_0 = (d\eta/dt)_0$ (mol/l-min)

したがって、根号内の第1項は 10^{12} となり次の近似式を得る。

$$y = [(K_d H n_{of} P_{BF_3}) / (1 + K_f H P_{BF_3})] (t_0/a) \dots (26')$$

$a=0$ のときの y を y_0 とすると (26) から

$$y_0 = \sqrt{(K_d H n_{of} P_{BF_3} t_0) / (1 + K_f H P_{BF_3})} \dots (26'')$$

BF₃ 圧 P_{BF_3} , HF 量 n_{of} , トルエン量 t_0 は一定という条件と、式 (26'), (26'') とから

$$y/y_0 = \sqrt{(K_d H n_{of} P_{BF_3}) / [(1 + K_f H P_{BF_3}) t_0]} (t_0/a) \\ = \text{const.} (t_0/a) \dots (26''')$$

したがって、式 (26''') より TH⁺ が反応体ならば $a/t_0 = 1.6, 3.75, 4.95$ に対し、 $y/y_0 = 1/1.6, 1/3.75, 1/4.95$ となり、NaBF₄ の添加により速度を著しく低下させるべきであるが、既述のごとく (表 6), NaBF₄ の影響のないことより TH⁺ は反応体ではなく、塩の形をした錯合体 [TH⁺·BF₃]⁻ が反応体と考えてよい。

そこで式 (21) と式 (25') とにより、本反応の初速度式は

$$(dC_{Ald}/dt)_0 = k P_{CO} [(K_f H P_{BF_3} C_{t_0}) / (1 + K_f H P_{BF_3})] \dots (27)$$

ここで、 $C_{t_0} = n_{t_0}/V$: トルエン初濃度

この初速度式 (27) によって実験結果を検討する。初速度の求め方は、収率-時間曲線を表わす実験式を作り、これの時間 0 における微係数より求めた。この結果を表 7 に示す。

CO 圧の影響に対する検討: 0°C, BF₃ 圧 1 kg/cm², トルエン初濃度 0.084 mol/l の条件における CO 圧と初速度との関係は、図 15 に示すごとく両者間には直線関係があり、かつ原点を通っていることより式 (27) の CO 圧に関する表現は正しい。

BF₃ 圧の影響に対する検討: 0°C, トルエン初濃度 0.081 mol/l, CO 圧 1 kg/cm² における BF₃ 圧の影響に対する検討の結果について述べる。各 BF₃ 圧下における塩としての錯合体 [TH⁺·BF₃]⁻ の初濃度 (= Co. compl.) を式 (25') によって計

図 15 初速度に及ぼす CO 圧の影響

算すると、表 7 中 BF₃ 圧の影響のところに示す値となり、この錯合体初濃度と初速度との間には図 16 に示すごとく直線関係がある。すなわち、初速度は錯合体初濃度に関して 1 次であることがわかる。

また、表中の錯合体初濃度の計算値から、BF₃ 圧 1 kg/cm² ですでに充テントルエンの 85% が錯合体となっており、5 kg/cm² でのそれは 96% で、圧が 5 倍になっているにもかかわらず、錯合体の濃度はわずか 10% の増加にすぎず、1 kg/cm² 以上の BF₃ 圧の影響が小さいという実験事実と一致する。

図 16 錯合体初濃度の初速度に及ぼす影響

図 17

図 15 および図 16 から、0°C における速度定数 (kg⁻¹ · cm⁻² · min⁻¹) は表中最後の列に示すように計算され、 8.1×10^{-2} なる値を得る。また -20°C では表中最下行に示すごとく 1.57×10^{-2} なる値を得る。0°C および -20°C の速度定数より本反応の活性化エネルギーとして約 13 kcal · mol⁻¹ を得る。

なお、Olah^{3), 10)} らは、それぞれ図 17 の (1), (2) で示されるトルエン-HF-BF₃ 錯合体ならびにアルデヒド-HF-BF₃ 錯合体を単離しており、一方 CO は HCl 中で HCOCl を生成するものと考えられていること¹⁾、および他の方法によって HCOF を合成しうることが示されていること¹⁰⁾ から HF 中でも CO は HC⁺O を生成するものと推察されるので、以上で述べた実験事実は上の経路をたどるものとしていちおう説明される。しかし HCOF と錯合体との反応機構に関しては、たとえ

ばホルミルカチオン HC^+O による置換反応や (A) のような活性錯合体を経由する等の可能性が考えられるが、これについては目下検討中である。

4 総 括

錯合体生成ならびにパラトルアルデヒドの合成反応に関し、次の諸点を明らかにした。

i) トルエンは HF , BF_3 とともに錯合体 $[\text{TH}^+\text{BF}_4^-]$ を生成し、その平衡定数は 0°C で 9×10^3 , -20°C で 16×10^3 である。
ii) $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系中での一酸化炭素との反応においては、トルエンの濃度 0.1 mol/l 以上では気液接触が律速であって、液境膜内の一酸化炭素の拡散が反応を支配する。本実験で用いられた装置によって得られた最大総括拡散定数は $7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。

また、トルエン濃度 0.08 mol/l 以下ならば反応律速であって、速度は一酸化炭素圧および塩の形をした錯合体の濃度に関してそれぞれの1次である。得られた速度定数 $k(\text{kg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$ は 0°C で 8.1×10^{-2} , -20°C で 1.57×10^{-2} であり、きわめて速い反応である。なお、本反応の活性化エネルギーとして約 $13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。

本研究は日本瓦斯化学工業(株)との共同の下に行なわれたことを付記する。

引 用 文 献

- 1) Dilke, M.H., Eley, D.D., *J. Org. Chem.*, 2601 (1949); Brown, H.C., Pearsol, H.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 191 (1952); *ibid.*, 75, 6265 (1953).
- 2) McCaulay, D.A., Lien, A.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2013 (1951).
- 3) Olah, G.A., Kuhn, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6535 (1958).
- 4) Gresham, W.F., Tabet, G.E., (Du Pont) U.S. 2,485,237 (1949).
- 5) 竹崎嘉真, 高圧ガス協会誌, 27, (1), 16 (1963).
- 6) Kilpatrick, M., Luborsky, F.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5865 (1954).
- 7) Mackor, E.L., Hofstra, A., Van der Waals, J.H., *Trans. Faraday Soc.*, 66 (1957).
- 8) Kilpatrick, M., Luborsky, F.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5863 (1954).
- 9) Fredhagen, K., Cadenbach, G., *Z. Physik. Chem.*, 148, 245 (1930).
- 10) Booth, H.S., Martin, D.R., "Boron Trifluoride and Its Derivatives", (1949) John Wiley & Sons, Inc.
- 11) Kilpatrick, M., Luborsky, F.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 577 (1953).
- 12) Mackor, E.L., Hofstra, A., Van der Waals, I.H., *Trans. Faraday Soc.*, 188 (1957).
- 13) Klatt, K., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 234, 189 (1937).
- 14) Mitchell, J., "Organic Analysis", Vol. 1, 245 (1953) Interscience Publishers, New York.
- 15) Olah, G.A., Kuhn, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6541 (1958).
- 16) Olah, G.A., Kuhn, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2380 (1960).

国内 ニュース

石油連盟 7~9 月 5.3% の減産を決定 石油連盟は 24 日、需給委員会を開き、7~9 月の生産を原油処理量で当初供給計画日産 102 万 bbl に対して、55,000 bbl, 5.3% の減産をすることを決めた。これは主力製品のガソリン市況の建直しがかばかしくないため、市況対策として数量規制を実施、側面的に効果をあげることをねらいとしている。需給委員会が加盟各社に対して、ガソリンの生産を当初計画 223 万 kl から 8% 程度減産するために、①原油処理量を減らす、②ガソリンの得率を落とす——などの措置を求めた結果、原油処理量としては全体で 5.3% 落とすことで決着がついたもの。このため減産率は会社によってまちまちで、なかにはガソリンの得率を減らし、処理量では減らさないところもある。連盟としては近日中に、アウトサイダーの出光興産に対しても同様の措置をとるよう要請する方針。この減産が実現すれば、9 月末のガソリン在庫(元売り)は供給計画 77 万 kl の

水準に落ち着く見込みで、重油、灯油 など全油種合計でも 465 万 kl となって、供給計画 483 万 kl を下回る。

(日本経済 6/25)

カフジ原油塩分過多で紛糾 カフジ原油に多量の塩分があり、引取り精製側で問題となっていたが、アラビア石油が現地に対策を講じ一時的問題として収拾された。5 月に入港した興亜、日石、ゼネ石、九石、亜細亜の各カフジ原油が、規定の塩分 BPM 20 に対し、80~100 と 4~5 倍の量が含まれていることが指摘され、もし今後も続くと製油所によっては精製装置に影響を生じるのではと懸念された。このためアラビア石油は現地鉱業所で原因を調べた結果、掘サクの際の泥が油層にはいって塩分を増しているものとして対策を講じ、その後は正常に復したといわれる。したがってこのため引取量は配給繰りを変更するようなことはないと思われる。これについてアラビアでは「確かに御指摘どおりの事態があり、各社に御迷惑をかけたが、一時的なもので今後は問題は起らないと思う」と語っている。(石油経済 6/24)