効果について述べたが、これによって、いわゆる誘導熱分解^{*8}の一般の原理の一部が明らかにされたものと考ええる。誘導熱分解のそのほかの要因についても、同種の研究によって明らかにされつ

^{*8} Aの熱分解が、Aよりも容易に熱分解するBの添加によって促進されることを、BによるAの誘導熱分解と称している。

つある。

本研究の発表にあたり、研究の全期間を通じ御討論をいただいた内山正夫助手、実験に御協力を下さった佐々木 勝および佐々木 晋の諸氏に感謝する。また本論文の一部の発表を許可された八幡化学工業株式会社吉田 尚副社長に感謝する。

シクロヘキセンの熱分解反応におけるブタジエンの2次的反応^{*1}

(昭和40年7月16日受理)

内山 正夫・天野 泉^{*2}

シクロヘキセンの熱分解反応 $C_6H_{10} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_6$ が2次的な反応 $2 C_4H_6 \rightleftharpoons C_8H_{12}$ をともなうものとして、種々の反応条件における生成物分布を電子計算機を用いて算出し、既報の実験結果と比較した。

計算の結果、エチレンとブタジエンの生成量の差は、反応温度が低いほど、シクロヘキセンの初圧が高いほど、またシクロヘキセンの転化率が大きいほど顕著になることがみいだされた。

実験結果はその傾向において上の計算に一致するが、実際に観測されるエチレンとブタジエンの生成量の差はきわめて大きい。したがってシクロヘキセンの熱分解においてブタジエンの生成量が少ないことは、ブタジエンの2量化反応だけでは説明できない。

1 緒 言

シクロヘキセンの熱分解反応が、ふつう炭化水素が熱分解されるような400~850°Cの温度範囲では、単純な単分子分解であり、主としてエチレンおよびブタジエンを生成することはよく知られている¹⁾。ただしこの反応の速度論的諸定数については、従来の文献値の間に実験誤差をはるかに越える不一致がみられた。著者らは前報²⁾において、425~640°Cの範囲での速度定数として $\log k(\text{sec}^{-1}) = 15.16 - 66,200/4.575 T$ を求め、これが逆反応に与えられている速度定数³⁾ $\log k(I \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) = 7.19 - 27,500/4.575 T$ および関係する諸物質の熱力学的数値と矛盾しないことを明らかにした。その後 Tsang⁴⁾ は単一パルス衝撃波管を用いる比較法によって、627~877°Cの範囲での速度定数として $\log k(\text{sec}^{-1}) = 15.02 - 66,700/4.575 T$ を求め、前述の著者らの数値を支持するとともに、シクロヘキセンの熱分解反応の速度論的諸定数はまったく確立されたものと述べている。

しかしながら、Tsangの報告⁴⁾がブタジエンの生成量を基準としているのに対して、著者らの速度定数がエチレンの生成量を基準として計算されたものである点に注意しなければならない。なぜならば、静置法によると流通法によるとを問わずいずれの報告においても^{1,2)}、程度の差はあってもブタジエンの生成量はエチレンのそれに比較してつねに小さくなっているからである。この点を明らかにすることが、シクロヘキセンの熱分解反応において残された課題と考えられる。

ブタジエンの生成量がエチレンのそれよりもつねに小さい理由として、前記の単分子分解反応のほかに、エチレンの発生もしくはブタジエンの消費をともなう副反応を考えなければならないことはいままでもない。このような副反応は複雑多岐であるから、前報²⁾ではとりあえず比較的明らかにされているブタジエンの二量化反応^{3,5)}をとりあげて簡単に考察し、Smithら^{1e)}によって報告されているブタジエンの不足量を二量化反応だけでは説明し得ないことを報告した。

本報告は、前報の結論をさらに明確にするために、同様の計算を種々の条件について行ない、実験結果との比較を試みたものである。

2 計 算 方 法

反応系内では、前報と同じく、次の2組のDiels-Alder型反応のみが起こるものと仮定する。

ここでシクロヘキセン濃度を(A)、またブタジエンの濃度を(B)とすれば、シクロヘキセンおよびブタジエンの変化量は、

5) G. B. Kistiakowsky, W. W. Ransom, *J. Chem. Phys.*, 7, 725 (1939).

^{*1} 本報を M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.*, 68, 1878 (1964) の続報とする。

^{*2} Masao UCHIYAMA, Akira AMANO 東北大学工学部応用化学科：仙台市桜小路。

- 1) (a) N. D. Zelinskiĭ, D. M. Mikhaĭlov, Yu. A. Arbuzov, *J. Gen. Chem. USSR*, 4, 856 (1934); (b) F. O. Rice, P. M. Ruoff, E. L. Rodowskas, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 955 (1938); (c) L. Küchler, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 874 (1939); (d) M. Kraus, M. Vavruška, V. Bazant, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 22, 484 (1957); (e) S. R. Smith, A. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 65, 1124 (1961).
- 2) M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.*, 68, 1878 (1964).
- 3) D. Rowley, H. Steiner, *Discussions Faraday Soc.*, 10, 198 (1951).
- 4) W. Tsang, *J. Chem. Phys.*, 42, 1805 (1965).

$$\frac{d(A)}{dt} = -k_1(A) + k_2(B)[(A)_0 - (A)]$$

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1(A) - k_2(B)[(A)_0 - (A)] - k_3(B)^2 + k_4[(A)_0 - (A) - (B)]$$

ただし $(A)_0$ はシクロヘキセンの初濃度を示す。上の両式を $k_1(A)_0$ で除して無次元化すれば、

$$\frac{dY(1)}{dX} = \alpha Y(2)[1 - Y(1)] - Y(1)$$

$$\frac{dY(2)}{dX} = Y(1) - \alpha Y(2)[1 - Y(1)] - \beta Y(2)^2 + \gamma[1 - Y(1) - Y(2)]$$

ただし、 $Y(1) = (A)/(A)_0$, $Y(2) = (B)/(A)_0$, $\alpha = k_2(A)_0/k_1$, $\beta = k_3(A)_0/k_1$, $\gamma = k_4/k_1$, $X = k_1 t$ である。上の連立微分方程式の数値解を、Runge-Kutta 法に基づいて、東北大学計算センターのデジタル計算機 NEAC 2230 を用いて求めた。計算に用いた速度定数は次の通りである。

$$\log k_1 (\text{sec}^{-1}) = 15.16 - 66,200/4,575 T^{(2)}$$

$$\log k_2 (l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) = 7.19 - 27,500/4,575 T^{(3)}$$

図1 プタジエン不足率とシクロヘキセン転化率との関係 (477°C)

図中の数字はシクロヘキセンの初圧 (mmHg) を示す

図2 プタジエン不足率とシクロヘキセン転化率との関係 (606°C)

図中の数字はシクロヘキセンの初圧 (mmHg) を示す

$$\log k_3 (l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) = 8.14 - 26,800/4,575 T^{(3)}$$

$$\log k_4 (\text{sec}^{-1}) = 15.70 - 61,800/4,575 T^{(6)}$$

ただしこれらのうち、 k_1 は 425~629°C, k_2 は 487~648°C, k_3 は 418~650°C における実測値からまとめられたものであり、 k_4 は熱力学的数値と k_3 とからの推算値⁶⁾ である。

3 結果および考察

シクロヘキセンの初圧をパラメーターとして 477 および 606°C におけるシクロヘキセンの転化率に対するブタジエンの不足率について計算し、結果をそれぞれ図1および図2に掲げた。計算結

図3 シクロヘキセンの初圧 55 mmHg におけるエチレン (実線) およびブタジエン (点線) 生成量の計算値

○: エチレン, ●: ブタジエンの実測値

図4 シクロヘキセンの初圧 25 mmHg におけるエチレンおよびブタジエン生成量の計算値 (実線)

○: エチレン, ●: ブタジエン

6) N. E. Duncan, G. J. Janz, *J. Chem. Phys.*, 20, 1644 (1952).

果は、低温ほど、初圧が高いほど、また転化率が大きいほど、エチレンとブタジエンの生成量の差が増大する傾向を示している。Smith ら¹⁾の実験条件に相当する、温度 477°C、初圧 56 mmHg では、ブタジエンの不足率はかなり顕著である。これに反して、Uchiyama ら²⁾の実験条件に近い 606°C では、ブタジエンの不足率はきわめて小さく、特に初圧 100 mmHg 以下では実質上まったく無視し得る程度にすぎない。

上に得られた計算結果は、量的にはかなり実際からはずれている。この点を明らかにするために、図 3 および図 4 には各実験に相応する初期条件を用いての計算結果を実線および点線で示し、実測のエチレンおよびブタジエンの生成量を図中にいれて比較した。図 3 は Smith ら¹⁾の実験と比較するためのものである。図中に計算によるエチレンおよびブタジエンの生成量をそれぞれ実線および点線で示し、また文献中の利用し得る二例の結果をいれてあるが、計算上の両者の差は実測における差よりもきわめて小

さくなっている。また図 4 は前報²⁾の実験と比較するためのものである。この場合にはもはや計算上ではエチレンとブタジエンの生成量に差はみられないのであるが、実験では明らかにこれらの間に有意の差が存在している。ここに挙げた実験例以外についても傾向は同様であり、ブタジエンの不足量を 2 次的なブタジエンの二量化反応で説明し得ないことは決定的と考えられる。したがってシクロヘキセンの熱反応では、単純な単分子分解のほかに、遊離基を介してエチレンを生成し、もしくはブタジエンを消費する複雑な反応が併発していると考えるのが妥当である。この種の遊離基反応の実態ははまだ明らかにされていないが、その影響がシクロヘキセンのメチル誘導体の熱分解に顕著にあらわれることが実験によって確かめられており⁷⁾、環状炭化水素の熱分解における重要な課題と考える。

7) 内山、園部、山田、日本化学会東北大会講演、1963 年 10 月。

フェノールカリと二酸化炭素の反応^{*1}

(昭和 40 年 7 月 5 日受理)

井本立也^{*2}・原納淑郎^{*2}・矢野元威^{*2}・古茂田瞭三^{*3}

静置循環法を用い、表題の反応をおこなった。固体試料としてフェノールカリの 0.5 水塩ならびに無水塩を用いた。二酸化炭素ガス初圧は 670~690 mmHg、反応温度 80~180°C、流速 3~12 ml/sec である。二酸化炭素ガスの圧力減少速度は、二酸化炭素ガス圧の 1 次に比例し、反応管壁に付着した試料の膜厚に無関係であり、界面化学過程に律速される。0.5 水塩と無水塩との間に大差は認められなかった。

1 緒 言

コルベシュミット反応は、近年フェノールおよびその同族体への酸基導入法として注目されている。従来より、フェノールカリ塩を用いるサリチル酸あるいは *o*-オキシ安息香酸の合成に関する研究¹⁻³⁾ は主として、オートクレーブによる二酸化炭素の加圧下で行なわれており、その速度論的報告は少ない。

著者らは静置循環系を用い転位のおこらない 180°C 以下の低温でフェノールカリと常圧二酸化炭素との反応を行ない、これを気-固不均一系の工業反応速度的立場より若干の検討を行なった。

2 実験装置および実験法

用いた実験装置は図 1 のようなものである。R は硬質ガラス製反応管で内径 2.75 cm、本体部分の長さ 24 cm である。蛇管は

循環二酸化炭素ガス予熱用のものである。この中に試料を入れ、エタノールに溶解した後反応管を回転しながら減圧にてエタノールを蒸発、除去することにより、試料を反応管内壁に一様に付着

図1 反応装置

G: ガスため、S: ガス循環ポンプ、O: オリフィス流量計、M: 水銀マノメーター、C: サーモカップル、F: 電気炉、R: 反応管、T: トラップ

*1 本報を「コルベシュミット反応によるサリチル酸生成反応 (第1報)」とする。

*2 Tatsuya IMOTO, Yoshio HARANO, Mototake YANO
大阪市立大学工学部応用化学教室：大阪市住吉区杉本町。

*3 Ryouzo Komota 現在 愛媛大学工学部生産機械工学科：
松山市文教町。

1) O. Baiore, G. F. Adamson, J. W. Barton, D. R. Swaympti, H. Jeskey, *J. Org. Chem.* 19, 510 (1954).

2) F. Wessely, K. Benedikt, H. Benger, G. Fredlich, Pri-llinger, *Monatsh.*, 81, 1071 (1950).

3) 上野隆三, 工化, 63, 517 (1960).