すなわち、誘電率中位の酢酸等は、アルデヒド基と水素結合を行ない、これをラジカル攻撃から部分的に保護し、二重結合の攻撃を間接的に助けていると推定される(式(3))。

ここに HA は溶媒分子である。

検討した溶媒の範囲内で、*n*-ヘプタンおよびシクロヘキサンは、特にすぐれたメタクリル酸選択率を与えたが、これら誘電率低位の溶媒は、メタクロレインの $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 基に親和性を持ち、これを保護し、ラジカル攻撃を部分的に阻止していることも考えられる。

5 結 論

メタクロレインを種々の溶媒中で常圧液相酸素酸化し、次の結

論を得た。

(1) 溶媒として、誘電率の小さい *n*-ヘプタン、シクロヘキサン等、および誘電率の大きいアセトニトリル等が比較的の高いメタクリル酸選択率を示した。酢酸等、誘電率が中位の溶媒では低いメタクリル酸選択率が得られた。

(2) しかしながら、最適の溶媒中においても、メタクリル酸選択率は 60% 以下(メタクロレイン変化率 20~40%)であった。

(3) メタクロレイン初濃度、かきまぜ速度、反応温度等の予備的検討結果から、これらの反応因子の変化によって、(1)~(2)の結論は左右されないものと考えられる。

本研究の発表を許可された三菱レイヨン株式会社、終始御指導を賜った中山幸雄博士に深く感謝致します。

ナフテン酸金属塩およびアセチルアセトナート錯塩を触媒とするアクロレインの液相空気酸化^{*1}

(昭和 41 年 3 月 31 日 受理)

御園生 晃・長 哲郎・大勝 靖一・武田 真^{*2}

種々の溶媒中において、ナフテン酸金属塩 M(Nap) およびアセチルアセトナート錯塩 M(acac) を触媒としてアクロレインを酸素酸化した。生成物はアクリル酸、過アクリル酸、アクロレインとアクリル酸の重合物などであり、アクリル酸はベンゼン溶媒中でかなり生成した。アクリル酸生成の誘導期間は一般に M(acac) の方が、M(Nap) より短かく、前者では $\text{Co} < \text{Mn} < \text{Fe} \approx \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Cr}$ 、後者では $\text{Co} < \text{Mn} \approx \text{Cr} < \text{Fe} \approx \text{Cu} < \text{Ni}$ の順に長くなった。アクリル酸の最高収率はベンゼン中 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を用いて得られ (20.5%)、その選択率は 52.5% であった。Co (Nap) を触媒とした場合の酸素吸収速度式 $-\text{dO}_2/\text{dt} = k(\text{触媒})^{0.5}$ (酸素圧)^{1,4} から連鎖開始反応が $\text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCO} + \text{Co}^{2+} + \text{H}^+$ であることを推定した。さらに反応中の Co-アセチルアセトナート系触媒の可視スペクトル、磁化率、分子量などから、触媒は配位子としてアセチルアセトナート以外にアクロレイン、アクリル酸、それらのオリゴマーを有する 6 配位型となっていることが考えられた。

1 緒 言

アクリル酸は重要な高分子原料であり、プロピレンの酸化による製造研究が数多く行なわれている。アクロレインはこの反応の中間体で、構造中に共役したビニル基とカルボニル基を有するため反応性大かつ複雑である。

アクロレインの選択酸化についての基礎的理論は、明らかでなく、また金属塩触媒による不飽和アルデヒドの液相空気酸化の研究^{1~3)}は、主にメタクロレインについてなされており、アクロレインは比較の意味で一部記載されているにすぎない。

Church ら¹⁾は、メタクロレインの酸化において、その転化率 61.6%、メタクリル酸の収率 95.5% を得たと報告しているが、Brill ら²⁾ および Kosheli³⁾ の追試によるとメタクリル酸単量体はほとんど得られず、Church らが生成物中のメタクリル酸の定量に用いたアルカリ滴定法では副生重合物中に含まれる酸基がアルカリを消費するため、これをメタクリル酸と誤認したものと指摘している。

著者らは各種不飽和アルデヒドの化学構造と酸化反応性との関係、対応する飽和アルデヒドの酸化反応性との差異、有機酸金属塩触媒および金属錯体触媒の作用機構、反応生成物の生成機構、溶媒効果などを明らかにするため、一連の不飽和アルデヒドの液相空気酸化について研究しているが、本報ではアクロレインの液相酸化について得た結果を報告する。

2 実験方法

2.1 反応試薬

2.1.1 アクロレイン Shell Chemical Co. 製品。主な不純物(アセトアルデヒド (0.7%), プロピオンアルデヒド (3.5%))を除くため理論段数約 30 段の精留塔で分留し、bp 52.5~52.9°C

*1 本報を「不飽和アルデヒドの液相空気酸化(第1報)」とする。

*2 Akira MISONO, Tetsuo OSA, Yasukazu OHKATSU, Makoto TAKEDA 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷。

1) J. M. Church, L. Lynn, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 768 (1950).

2) W. F. Brill, F. Lister, *J. Org. Chem.*, **26**, 565 (1961).

3) G. N. Koshel, et al., *Zh. Prikladnoi Khimii*, **37**, 2287 (1964).

留分を使用した。プロピオンアルデヒド 3.5% 以下。

酸化生成物確認実験用アクロレインはつぎの方法⁴⁾で得た。アクロレイン (純度 96.0% 以上) を脱水し、これにアルミニウムエトキシド 0.3 mol% を加え、20°C で3時間かきざした後、減圧蒸留して中間留分を集め、再蒸留して bp 52.5~52.9°C 留分をとり、ヒドロキノン約 0.1% を加えて冷暗所に保存した。プロピオンアルデヒド 0.1% 以下。アクロレイン 99.8% 以上。反応に際してはその直前にヒドロキノンを留去後使用した。

2・1・2 溶媒 市販品のベンゼン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサンおよび四塩化炭素を常法により精製して使用した。

2・1・3 触媒 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 触媒の各ナフテン酸塩および各アセチルアセトナート錯塩を使用した。ナフテン酸塩 (以下 M(Nap) と記す) は日本化学産業(株)製品。アセチルアセトナート錯塩 (以下 $M^{n+}(acac)_n$ と記す) は Bailar⁵⁾ の方法で製したものの。

2・2 反応操作および分析法

2・2・1 反応操作

常圧下での反応: 系全体を密封後、系内を酸素で置換し、反応容器の注入口からアクロレイン 10 ml, 溶媒 40 ml, 触媒 10^{-5} ~ 10^{-2} mol/mol アクロレインを入れる。反応容器を 20~45°C に保ち、マグネチックスターラーでかきまぜ (約 600 rpm) ながら気体循環ポンプで酸素 (200 ml/min) を反応溶液中にバブリングさせる。見かけの酸素吸収量に見合う酸素をガスビュレットから補充し、反応系内を常圧に保つとともにその消費量を測定し、一酸化炭素、炭酸ガスの補正を行なって酸素吸収量とした。

加圧下での反応: 内容積 150 ml の円筒型耐圧ガラス容器に酸素送入口、ガス試料採取口、液体試料採取口、カキマゼ機をとりつけ、常圧下の場合と同様に反応させた。酸素の溶解は気液接触法により、かきまぜは 900 rpm とした。酸素吸収量は反応器と同型耐圧ガラス製の酸素ホルダーの圧力降下からさらに一酸化炭素、炭酸ガスの補正を行なって求めた。

2・2・2 反応物の処理と分析 反応生成物の同定はガスクロマトグラフィー、IR スペクトル、NMR スペクトルおよび元素分析によった。反応中一定時間ごとに採取した気相および液相試料の定量分析には、主にガスクロマトグラフィー、化学分析を用いた。ただし、液相 (アクロレイン、アクリル酸、アセトアルデヒド、酢酸) はベンゼンを内部標準とする面積法、気相 (一酸化炭素、二酸化炭素) は一定容積を注入する面積法によった。カルボ

表 1 ガスクロマトグラフィーの条件^{a)}

分 析 物	担 体 (mesh)	固 定 液	カラム ^{b)} 長 (m)	カラム 温度 (°C)
液相 { 高沸点物 ^{c)}	Diasolid S ^{d)} 80~100	10% DOS	3	120
液相 { 低沸点物 ^{d)}	C-22 35~50	10% PPGA	2	50
気相 { 二酸化炭素	シリカゲル 30~60	—	1	室温
気相 { 一酸化炭素	モレキュラシーブ 5A	—	3	70

備考 a) 熱伝導式ガスクロマトグラフ、キャリアーガス: He: 30 ml/min。

b) 銅製カラム、内径 4 mm。

c) ベンゼン、酢酸、アクリル酸。

d) アセトアルデヒド、アクロレイン、ベンゼン。

e) 日本クロマト工業製担体。

4) U. S. P. 2,991,233.

5) J. C. Bailar, "Inorg. Synthesis Vol. 4", McGraw-Hill, (1957) p. 105~108.

6) F. P. Greenspan, *Anal. Chem.*, 20, 1061 (1948).

7) 御園生, 内田, 大勝, 日本化学会第 14 年会講演,

ン酸はアルカリ滴定、過酸は 0~5°C で、また必要の場合過酸化物はヨウ化カリウムと煮沸後室温でヨウ素滴定した⁶⁾。重合物は反応終了後 (酸素吸収がほぼ止まった時) の反応溶液から別して得た固体を 40°C, 10 時間真空乾燥して秤量し、ついでその一部を 100°C の熱水に溶解してアルカリ滴定し、その値をすべてアクリル酸セグメントによるものと仮定した。

定量のためのガスクロマトグラフィーの条件を表 1 に示す。

2・2・3 反応中の触媒の分離 反応溶液を約 5°C に冷却して吸引別した母液を 5°C で減圧濃縮し、得られる固体をベンゼンに再溶解し、不溶部分を除去する精製を 2 回繰り返したものを触媒の分析 (IR スペクトル, 可視スペクトル, 分子量測定, 磁化率測定) に供した。ここに生成した重合体は親水性の大きいアクリル酸セグメントを含むからポリアクロレイン (約 4 量体以上不溶)⁷⁾ よりベンゼンに溶解しにくくなる。さらに IR スペクトル (重合体起因の吸収が他の吸収より非常に弱い) も考慮すれば、上記のように分離した触媒はベンゼンに可溶性重合体を本質的に含有していないと考えられる。

3 結果および考察

3・1 反応生成物

反応生成物は大部分液相に、一部気相に存在する。ガスクロマトグラム (図 1) に示すピーク成分は、ガスクロマトグラフによる分取後の IR, NMR スペクトル, 元素分析および標準化合物との保持時間の一致によって、①アセトアルデヒド、④酢酸、⑤アクリル酸 (以上生成物)、②アクロレイン (原料)、③ベンゼン (溶媒) であることを認めた。成分①は低沸点用カラムでは少ないが、カラム温度の上昇および高沸点用カラムの使用によって増加するので、熱に不安定な生成物 (過アクリル酸、過酸化物) がカラム中で熱分解して生じたものと推定される。その他、液相部分には、ガスクロマトグラフで分析できない過アクリル酸、過酸化物および重合物が生成した。

気相部分からは、一酸化炭素および炭酸ガスを確認した。

図 1 アクロレイン酸化生成物のガスクロマトグラム

カラム: DOS-Diasolid S, カラム温度: 120°C,

入口温度: 200°C, キャリヤーガス: He 30 ml/min

1: アセトアルデヒド, 2: アクロレイン, 3: ベンゼン, 4: 酢酸, 5: アクリル酸

3・2 経時変化

典型的な反応の例として, $\text{Co(Nap)} \cdot 1 \times 10^{-4}$ mol/mol アクロ

レイン、ベンゼン溶媒、反応温度 40°C での酸素吸収量、アクロレイン転化率、各生成物収率（以下転化率収率は仕込みアクロレインに対する mol%。ただし重合物は wt% である）およびアクリル酸単量体（以下単にアクリル酸と記す）選択率（転化アクロレインに対する mol%）を図 2 に示す。酸素の吸収が始まる反応初期からアクロレインの消費およびアセトアルデヒド、一酸化炭素、二酸化炭素、アクリル酸の生成を認めた。反応中期には、アクリル酸は比較的順調に生成し、副反応は抑制された。反応後期には、反応溶液の濁りがはげしくなり、アクロレイン、アクリル酸などからなる重合物の生成が、急激に増加した。このためアクリル酸収率は、反応中期以後増加速度が遅くなり、選択率は反応後期で減少する。この傾向は他のほとんどの触媒に対しても認められた。ただし、重合物生成の多い系ではアクリル酸収率は後期で減少し、また触媒によってはアクリル酸の生成に誘導期間を認めた（図 4）。

図 2 ベンゼン溶媒中におけるアクロレインの酸化

溶媒：ベンゼン 40 ml, アクロレイン 10 ml, 40°C
触媒：Co (Nap) 1×10^{-4} mol/mol アクロレイン

○：酸素吸収量，○：アクロレイン転化率，●：アクリル酸収率，▽：アクリル酸選択率，▲：過酸収率，■：アセトアルデヒド収率，□：酢酸収率，●：二酸化炭素収率，△：一酸化炭素収率，◎：重合物収率

反応進行中ヒドロキノンの添加により酸素の吸収が停止することから、この反応は通常の自動酸化機構で進行すると考えられる。すなわちアルデヒド基からの水素引き抜きによって生じたケチルラジカルが、酸素と反応して過酸ラジカルとなり、これがアルデヒド水素を引き抜いて生ずる過アクリル酸は、アクロレインと反応し、またアクリル酸ラジカルを経てアクリル酸となる。こ

図 3 反応生成物の生成経路

のほか、アクリル酸はケチルラジカルからも生成するものと考えられる。なお一部分のケチルラジカル、過酸ラジカル、過酸は不安定な中間体を経て一酸化炭素、炭酸ガス、水、アセトアルデヒド、さらに酢酸となるものと推定される。生成物の推定生成経路を図 3 に示す。

3.3 反応因子

3.3.1 触媒種 前記各触媒を 1×10^{-3} mol/mol アクロレイン用い、ベンゼン中 40°C で酸化した場合のアクリル酸収率を、無触媒下の結果とともに図 4 に示した。アクリル酸生成反応の誘導期間は、一般に $M^{n+}(\text{acac})_n$ 触媒を用いた場合、M (Nap) 触媒の場合より短かく、さらに M (acac) 触媒では、

M (Nap) では、

の順であった。

図 4 各種触媒によるアクリル酸の収率

溶媒：ベンゼン 40 ml, アクロレイン 10 ml, 反応温度：40°C
触媒濃度： 1×10^{-3} mol/mol アクロレイン

○：Co (acac)₃, △：Mn (acac)₃, ×：Cu (acac)₂, ◇：Fe (acac)₃
○：Fe (Nap), ▽：Ni (acac)₂, ◎：無触媒, ●：Co (Nap),
▲：Mn (Nap), ■：Cr (Nap), ×：Cu (Nap), ▼：Ni (Nap)

これは酸素吸収のきわめて遅い Cr(acac)₃ を除けば、いずれも無触媒の場合より短かく、金属の標準酸化還元電位⁸⁾ の順と一致した。Cr(acac)₃ は、反応中可視および IR スペクトルの変化を示さないことから、荷数変化および配位子交換を行っていないと推定され、これは触媒が安定なため、または反応中その酸化還元電位が標準値からずれて小さくなったために起因し、誘導期間が長くなったと考えられる。

3.3.2 反応温度 Cu(Nap) 1×10^{-3} mol/mol アクロレインを触媒とし、ベンゼン中 25, 30, 35, 40, 45°C で反応を行なった場合のアクリル酸収率および反応終了時における重合物収率を図 5 に示す。一般に 25°C 以下では反応は遅く、一方高温では速いが、重合物の生成が著しいため、実際上適温は 30~35°C であった。

3.3.3 溶媒種 Co (acac)₃ 1×10^{-3} mol/mol アクロレイン、40°C、ベンゼン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、四塩化炭素中でのアクリル酸収率を図 6 に示す。シクロヘキサンおよび四塩化炭素中では、アクロレインは酸化反応よりも重合反応に消費

8) W. M. Latimer, "The Oxidation State of the Elements and Their Potential in Aqueous Solutions", Prentice-Hall, 2nd Ed. (1952).

図5 各反応温度におけるアクリル酸収率および重合物収率

溶媒：ベンゼン，
触媒：Cu (Nap) 1×10^{-3} mol/mol アクロレイン
○：45°C，□：40°C，△：35°C，
▽：30°C，◇：25°C } 各黒印は重合物収率

図6 各溶媒中でのアクリル酸収率

触媒：Co (acac)₃ 1×10^{-3} mol/mol アクロレイン，反応温度：40°C
○：ベンゼン，□：四塩化炭素，△：シクロヘキサン，△：テトラヒドロフラン

される量が多く，テトラヒドロフラン中では，溶媒自体も酸化され(アクロレインを添加しない空試験で確認)，ベンゼン中では他溶媒に比べて副反応が少なかった。したがって，アクリル酸収率は，ベンゼン，四塩化炭素，テトラヒドロフラン，シクロヘキサンの順に低下した。テトラヒドロフラン中では，アクリル酸生成量は酸素吸収量の数十分の一に相当する量で止まったが，アクロレイン消費量はアクリル酸生成量に相当するよりもかなり多く，生成物として，酸素含有量が高く，分子量の大きいもの(実験式 $C_3H_6O_2$ ，分子量 174，沸点約 170°C)が分離された。これはテトラヒドロフランの過酸化物とアクロレインの反応物と推定されるが，構造は未確認である。なおこれは熱に不安定で分離してアセトアルデヒドを生じた。

以上の反応から選択率の高い触媒は Mn(acac)₃，Co(acac)₃，Cr(Nap)，Mn(Nap) であり，ベンゼン中での最高選択率は，それぞれ 52.5，40.3，44.5，49.0% であった(図7)。またこれらの触媒は高いアクリル酸収率を与えた(図4)。

3・4 重合物

反応終了時における重合物生成量とそのアクリル酸セグメント含有量を表2に示す。重合物は淡黄色ないし白色を呈し，その生

表2 重合物生成量^{a)}

触媒種	触媒濃度 (mol/mol アクロレイン)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	アクロレイン 転化率 (mol%)	溶媒	重合物 (wt%)
Co (acac) ₃	1.0×10^{-3}	40	2.5	48.0	ベンゼン	5.7 ^{d)}
Co (acac) ₂	"	"	5.3	—	"	14.8 ^{c)}
Co(acac) ₂ ·2H ₂ O	"	"	3.0	—	"	18.0 ^{e)}
Mn (acac) ₃	"	"	4.0	44.2	"	2.6
Mn (acac) ₂	"	"	5.0	—	"	4.2
Mn(acac) ₂ ·2H ₂ O	"	"	4.5	—	"	4.8
Fe (acac) ₃	"	"	7.0	22.3	"	2.0
Cu (acac) ₂	"	"	6.0	17.2	"	0.9
Ni (acac) ₂	"	"	8.0	13.8	"	0.4
Cr (acac) ₃	"	"	36.0	trace	"	0.0
Co (Nap)	"	"	5.0	62.5	"	28.6
"	8.0×10^{-4}	"	5.5	61.2	"	24.8
"	1.2×10^{-4}	"	5.5	70.2	"	16.0
Cr (Nap)	1.0×10^{-3}	"	5.0	29.5	シクロヘキサン	25.0
"	"	"	5.0	28.7	四塩化炭素	24.0
Fe (Nap)	"	"	7.0	21.7	ベンゼン	1.4
Cu (Nap)	"	25	6.5	3.5	"	0.1
"	"	30	7.5	7.4	"	0.1
"	"	35	5.0	11.9	"	0.3
"	"	40	6.5	19.8	"	3.2
"	"	45	6.5	30.2	"	6.1
Co (Nap)	"	40	4.0	31.3	シクロヘキサン	27.0
"	"	"	11.0	—	ベンゼン	0.1

a) 溶媒 40 ml，アクロレイン 10 ml/min，O₂ 200 ml/min；
アクリル酸セグメント b) 34.9% c) 42.9% d) 34.7%

図7 アクリル酸の選択率

(反応条件：図6と同一)

○：Co (acac)₃，△：Mn (acac)₃，●：Co (Nap)，
▲：Mn (Nap)，■：Cr (Nap)

成量は Co 系，Mn 系のような酸化速度の速い触媒で多く，また触媒濃度増大，反応温度上昇と共に増加した。IR スペクトル(図8)における 1700 cm⁻¹ 付近のカルボニル結合の2本の吸収は別法のラジカル重合によるポリアクロレイン⁷⁾ およびポリアクリル酸⁹⁾ のそれらと吸収波数が異なる。この重合物は単なるアクリル酸重合体とアクロレイン重合体の混合物ではなく，主にそれらの共重合体であると考えられる。なお重合体鎖中ペルオキシおよびエーテル結合は，IR スペクトルでは認められず，その量は少ない。

酸化反応中酸素の吹き込みを止めると重合物の生成速度が急激に増加した。これは，酸素がラジカル重合禁止剤となる一般的事実から類推して，重合がラジカル機構で進むこと，またケチルラジカルは過酸ラジカルに比べて重合開始能力がかなり大きいこと

図 8 酸化反応中に生成した重合物，ポリアクロレインおよびポリアクリル酸の IR

- ①：酸化反応中に生成した重合物
 溶媒：テトラリン，触媒： $\text{Cu}(\text{Nap}) \cdot 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/mol}$ アクロレイン，
 反応温度：40℃，反応時間：8.5 hr
 ②：ポリアクロレイン⁹⁾
 溶媒：ベンゼン 50 ml，アクロレイン 100 ml，開始剤：BPO 3 g，
 反応温度：70℃，反応時間：6 hr
 ③：ポリアクリル酸⁹⁾

を示唆する。なお配位重合の可能性も確認した（後述）。

3.5 触媒の作用

ベンゼン中， $\text{Co}(\text{Nap})$ ， $\text{Cu}(\text{acac})_2$ をそれぞれ $4.50 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ ， $1.05 \times 10^{-4} \sim 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/mol}$ アクロレイン用い，酸素圧 1～5 atm，40℃ で反応を行なった場合の酸素吸収速度をプロットした両対数グラフ（図 9，図 10）から酸素吸収速度式を求めると次のとおりである。

図 9 触媒濃度と酸素吸収速度

溶媒：ベンゼン，酸素圧：1 atm，反応温度：40℃
 ○： $\text{Co}(\text{Nap})$ ，△： $\text{Cu}(\text{acac})_2$

$\text{Co}(\text{Nap})$ では，

$$-d[\text{O}_2]/dt = k[\text{触媒}]^{0.5}[\text{酸素圧}]^{1.04} \propto [\text{触媒}]^{0.5}$$

$\text{Cu}(\text{acac})_2$ では， $-d[\text{O}_2]/dt \propto [\text{触媒}]^{0.4}$

これは金属触媒によるアセトアルデヒド，ベンズアルデヒドの液相空気酸化における速度式 $-d[\text{O}_2]/dt \propto [\text{触媒}]^{0.5}$ と一致している。したがって，上記アルデヒドの酸化と同じく水素引き抜き反応

によってアクロレインの酸化が開始され，原子価の低下した金属塩は過酸を分解してふたたび高原子価に復すものと推定される。

ベンゼン 40 ml，アクロレイン 10 ml，25℃ で $\text{Co}(\text{acac})_2$ ， $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を触媒とする反応は，いずれも酸素吸収の誘導

期間を有するが，後者（10 分）は前者（24 分）よりも短かく，かつ誘導期直後に現われる最高酸素吸収速度は後者の方が大きく，明らかに結晶水を有する触媒の方が速やかに触媒作用を発揮して，酸化反応を促進させるのに適した形態をとりやすい。誘導期間直後，反応溶液は緑色ないし暗緑色に変化し，その触媒の磁化率は両者ともに $\beta=0.48$ となって $\text{Co}(\text{acac})_3$ を用い

図 10 酸素圧と酸素吸収速度

溶媒：ベンゼン，反応温度：40℃
 触媒濃度： $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$ アクロレイン
 ○： $\text{Co}(\text{Nap})$

た反応からの触媒と一致した。この値は $\text{Co}(\text{acac})_2$ および， $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の常磁性 ($\beta=4.0 \sim 5.0$) が反磁性に近くなり，6 配位の Co^{3+} となったことを示すとともに，高原子価の Co^{3+} が反応開始に重要な触媒であると考えられる（1）式を支持する。ここで結晶水は $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ の変化を速め，かつ酸化反応を促進するものと推定される。

反応溶液が緑変すると可視スペクトルにおいて， $\text{Co}(\text{acac})_2$ の特性吸収（495 mμ， $\epsilon=35.1$ ）が消失し，590～600 mμ に新しい吸収（ $\text{Co}(\text{acac})_3$ のそれと一致）が現われ，ともに ϵ は 185 に増加した。この現象は $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合も同様である。ただしその変化が結晶水を持たないものに比し早い時期に起こる。また $\text{Co}(\text{acac})_3$ の場合は当然最初から反応溶液は緑色で，その吸光係数 ϵ は 138 であるが，暗緑色化するとともに 185 になった。ここにいずれの触媒を用いても ϵ が最大のときに酸素吸収速度も最大となった。この結果からも，触媒は反応中 Co^{3+} となり，しかも ϵ の増大から，その配位状態を変えて配位子間の対称性を失い，活性な触媒の型をとっているものと考えられる。

反応溶液から分離した $\text{Co}(\text{acac})$ 系触媒の分子量はいずれも，約 400 で，使用前のそれら（ $\text{Co}(\text{acac})_3$ 356， $\text{Co}(\text{acac})_2$ 257， $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 293）より大きい。反応中触媒は 6 配位 Co^{3+} となり，また反応物との配位交換によって分子量の増加は期待されるが，400 にはなり得ない。また分子量を増加せしめるほど分子量の大きい生成重合体は分離触媒中に存在しない。しかしアクロレインはこれらの系で配位重合することも認めており^{*3}，一部アクロレイン，アクリル酸などのオリゴマーが中心金属に配位した触媒の生成を考えれば分子量の測定結果を説明できる。

以上の結果から，反応中の $\text{Co}(\text{acac})$ 系触媒はほとんど 3 価 6 配位となり，その配位子の一部はアクロレイン，過アクリル酸，それらのオリゴマー，水または水酸基が配位していると考えられる。すなわち次の形のものの存在が推定できる。

9) K. Matsuzaki et al., *J. Polymer. Sci.*, 1964, 1105.

*3 統報。