過酢酸によるアリルアルコールのエポキシ化反応機作の速度論的研究^{*1}

(昭和40年9月6日受理)

鈴木 邁・水村 裕^{*2}

オレフィン系炭化水素の常圧液相酸化反応の機作を解明するため速度論的な考察を行なった。

In-situ 法下の酸化反応において、過酸生成反応、エポキシ化反応、ヒドロキシ化反応の3つの反応を想定し各速度定数を理論式に従いアナログ電子計算機に演算させ各素反応の速度を検討した結果、過酸生成反応が律速過程であることを明らかにした。

過酢酸生成反応には無機酸触媒の添加が必要であるが、この際添加した硫酸量と過酸生成速度定数間には直線関係が成立すると共に、エポキシ化速度定数との間にも硫酸量の増加にともない定数値の増加現象が認められた。また preforming 法により調製した過酸を使用してアリルアルコールのエポキシ化を行ない、in-situ 法の結果と比較し検討を加えた。

1 緒 言

有機過酸を利用してオレフィン二重結合を攻撃しオキシラン化合物を生成する試みは、従来よりかなりの報告¹⁻⁴⁾ がなされている。しかしながら過酸の開発の歴史が比較的に新しいので酸化反応の細部の機作は未だ明瞭とはいえず、反応を動力学的にとりあげた報告は少ない。

著者らはさきに過酸生成機作の速度論的解析を行なった⁵⁻⁸⁾。これに加えて過酸による酸化反応を動力学的に検討し、in-situ 法酸化反応の機作を明らかにする目的で本研究を行なった。また in-situ 法エポキシ化反応と並行して、preforming 法によるエポキシ化反応を同一条件で行ないそれらの得失を論じた。

前報⁹⁾で in-situ 法におけるクロル過酢酸類によるプロピレンの液相酸化反応を報告し、反応の律速段階は過酸の生成反応にあることを述べたが、本研究の過酢酸によるアリルアルコールのエポキシ化反応の場合も同様に過酸の生成反応が律速であることが明らかになった。しかるに過酢酸生成反応はプロトンを容易に放出する無機酸触媒を共存させないと反応は進行しない。そこで過酸の生成が律速であるアリルアルコールの in-situ 法エポキシ化反応において上記の酸触媒が過酸生成速度定数にいかなる影響をあたえ、またエポキシ化反応速度定数にどのような寄与をするかを検討することにした。

2 実 験

2.1 使用試薬

過酸化水素：三菱江戸川化学株式会社提供の安定剤の入らない 70.86%, 89.80% のもので、各実験に使用する前に 0.1N 過マンガン酸カリウム標準液で分析を行なった。

硫酸：市販特級をそのまま使用した。

アリルアルコール } 市販試薬特級をそのまま使用した。ガスク
酢 酸 } ロマトグラフィーの結果該当物以外のピー
グリンドール } クは認められなかった。

2.2 実験装置および操作と分析法

装置は図1に示した。

図1 装置図

A: ガスクロマトグラフ, B: ガスビュレット, C: 水水トラップ, D: コンデンサー, E: ゴム球, F: 温度計, G: 恒温槽, H: マグネチックスターラー

反応溶液の攪拌は恒温槽攪拌のマグネットを共用しテフロンシールした攪拌子により行なった。発生ガスは水水トラップに連結された倒立ビュレットに導き水中置換法により採取した。反応容器は過酸化水素の異相系分解を防止するためクロム硫酸液に約二週間浸漬し良く洗浄した後 30% 過酸化水素を導入してエージングを行ない器壁の影響が無視しうる状態になってから使用した。

In-situ 法エポキシ化反応においては実験温度より少し高めに加温したアリルアルコールおよび酢酸を反応器に導入した後、すばやく濃度を確認した過酸化水素の所定量を加え、液温度がほぼ

*1 前報 (工化, 68, 481, (1965)) を「有機過酸類によるオレフィンのエポキシ化反応 (第1報)」とし、本報をその第2報とする。

*2 Tsutomu SUZUKI, Yutaka MIZUMURA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

- 1) D. Swern, "Organic Reactions", Vol. VII, John Wiley & Sons, Inc. (1953) p. 379.
- 2) W. A. Waters, "Organic Chemistry", Vol. IV, John Wiley & Sons, Inc. (1953) p. 1165.
- 3) B. M. Lynch et al., *J. Chem. Soc.*, 1955, 1525.
- 4) 須原, 東工試報, 7, 27 (1962).
- 5) 鈴木, 岩本, 鈴木, 日化, 83, 1212 (1962).
- 6) 鈴木, 須山, 鈴木, 日化, 85, 802 (1964).
- 7) 鈴木, 日化第17年会報告要旨集, 31 F 18, p. 120 (1964) 鈴木, 日化, 86, 1318 (1965).
- 8) 鈴木, 三井, 鈴木, 日化第18年会報告要旨集, 10324 (1965).
- 9) 鈴木, 山辺, 鈴木, 工化, 68, 481 (1965).

実験温度になるように管理する。最後に触媒である硫酸をタッピングし完全に混合した時を反応時間 0 として実験を開始する。

Preforming 法によるエポキシ化反応はアリルアルコール導入の際急激な発熱をとまなうので氷で反応器を冷却しながらアリルアルコールを導入した。したがって反応速度定数を求める場合反応開始時より 15 分間ほど液温が一定でないことを考慮して外挿法による補正を行なった。

残存過酸化水素の定量にはアリルアルコールが共存するため、D'Ans の方法¹⁰⁾ は使用できない。初めアルコールと過酸化水素に対する過マンガン酸カリウムの反応速度の差違より分析が可能になるのではないかと考え補正表を作成して試験したが、再現性が得られないので断念した。したがって過酸生成反応の各速度定数は Preforming 法より求めて、これを式(15)に代入して in-situ 法エポキシ化速度定数 k_2 を求めた。この計算にあたっては有効活性酸素の減少量を基準とした。

ヒドロキシル化反応速度定数はグリンドール、水、触媒としての硫酸を混合し、残存グリンドールをガスクロマトグラフで追跡して求めた。なお減少グリンドールと生成グリセリンは量論的關係を十分に満足することを確認した。以上各単独反応で求めた各速度定数値と in-situ 法で求めた速度定数をアナログ電子計算機に演算させ最適の定数値を検討した。

生成過酢酸の分解による酸素の発生は予備実験の結果、平衡到達までに 150 ml 程度しか発生しないのでこの量は無視できる。溶液体積も試料採取で極くわずかに変化するが、その程度は最大の場合でも 3~4% なので無視した。

分析試料は約 0.3 ml 程度で、図示したゴム球を使用して吸上げ滴定法およびガスクロマトグラフで分析した。

各成分の分析は次の手段で行なった。

アリルアルコ ール	ガスクロマト グラフ分析	カラム PEG 400(2 m)	カラム温度 75°C
グリンドール	"	PEG 20M(")	" 215°C
グリセリン	"	"	" "

In-situ 法下での有効活性酸素量（過酸化水素および過酢酸の活性酸素量の和）は通常のヨードメトリーで分析した。過酸単味の生成実験では D'Ans¹⁰⁾ の方法で分析した。

3 反応式および速度式

In-situ 法エポキシ化反応はつぎの三つの素反応よりなり逐次的に進行すると想定した。すなわち

(1), (2), (3) の素反応の k_1 , k_2 , k_3 の各速度定数を求め、どの反応が律速であるかを動力学的に検討する。

まず過酸生成反応とヒドロキシル化反応の各単味の反応について速度式を導出する。

・過酸生成反応

10) J. D'Ans, W. Frey, Z. Anorg. Chem., 84, 145 (1914).

$$-\frac{dc_H}{dt} = -\frac{d(c_{H_0}-x)}{dt} = k_1 c_H \cdot c_a - k_1' c_P \cdot c_w$$

化学量論的に考えれば

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_{H_0}-x)(c_{a_0}-x) - k_1' \cdot x(c_{w_0}+x) \quad (4)$$

$$= (k_1 - k_1')x^2 - (k_1 c_{a_0} + k_1' c_{w_0} + k_1' c_{w_0})x + k_1 c_{H_0} c_{a_0} \quad (5)$$

(5) 式は平衡時には $\frac{dx}{dt} = 0$ となりその時の反応量は実数であるから、

$$\frac{dx}{dt} = \alpha(\beta-x)(\gamma-x) \quad (6)$$

の形に書くことができる。したがって (5), (6) より

$$\alpha = k_1 - k_1' = k_1'(K-1)$$

$$\beta + \gamma = \frac{k_1 c_{a_0} + k_1 c_{H_0} + k_1' c_{w_0}}{k_1 - k_1'} = \frac{K(c_{a_0} + c_{H_0}) + c_{w_0}}{(K-1)}$$

$$\beta\gamma = \frac{k_1 c_{H_0} \cdot c_{a_0}}{k_1 - k_1'} = \frac{K c_{H_0} \cdot c_{a_0}}{K-1}$$

(6) 式より

$$dt = \frac{dx}{\alpha(\beta-x)(\gamma-x)}$$

積分すれば

$$t = \frac{1}{\alpha(\gamma-\beta)} \ln \frac{\beta(\gamma-x)}{\gamma(\beta-x)} \quad (7)$$

式が得られる。これが過酸生成の理論式である。

・グリンドールのヒドロキシル化反応

$$-\frac{dc_g}{dt} = -\frac{d(c_{g_0}-z)}{dt} = k_3 c_g \cdot c_w$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3(c_{g_0}-z)(c_{w_0}-z)$$

$$dt = \frac{1}{k_3(c_{g_0}-z)(c_{w_0}-z)} dz$$

積分すれば

$$t = \frac{1}{k_3(c_{w_0}-c_{g_0})} \ln \frac{c_{g_0}(c_{w_0}-z)}{c_{w_0}(c_{g_0}-z)} \quad (8)$$

(8) 式はヒドロキシル化反応の理論式である。

つぎに in-situ 法エポキシ化反応の速度式を導出すると下記のようになる。

$$-\frac{dc_H}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(c_{H_0}-x)(c_{a_0}-x+y) - k_1'(c_{w_0}+x)(x-y) \quad (9)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2(x-y)(c_{A_0}-y) \quad (10)$$

(10) より

$$x = y + \frac{1}{k_2(c_{A_0}-y)} \cdot \frac{dy}{dt} \quad (11)$$

(10) 式を t で全微分すると、

$$\frac{1}{k_2} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = (c_{A_0}-y) \frac{dx}{dt} - (c_{A_0}+x-2y) \frac{dy}{dt} \quad (12)$$

(11) を (12) 式に代入すれば、

$$\frac{1}{k_2} \cdot \frac{d^2y}{dt^2} = (c_{A_0}-y) \frac{dx}{dt} - \left\{ c_{A_0}-y + \frac{1}{k_2(c_{A_0}-y)} \frac{dy}{dt} \right\} \frac{dy}{dt} \quad (13)$$

(11) 式を (9) 式へ代入すると、

$$(c_{A_0}-y) \frac{dx}{dt} = k_1(c_{H_0}-y)(c_{A_0}-y)c_{a_0} - \frac{k_1'}{k_2} \left\{ K(c_{a_0}+c_{H_0}-y) + c_{w_0}+y \right\} \frac{dy}{dt} + \frac{k_1'(K-1)}{k_2^2(c_{A_0}-y)} \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \quad (14)$$

(14) 式を (13) 式へ代入して dx/dt を消去すると,

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{(k_1 - k_1' - k_2)}{k_2(c_{A0} - y)} \cdot \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \{k_1(c_{a0} + c_{H0} - y) + k_1'(c_{w0} + y) + k_2(c_{A0} - y)\} \frac{dy}{dt} - k_1k_2(c_{H0} - y)(c_{A0} - y)c_{a0} = 0 \quad (15)$$

(15) 式が in-situ 法エポキシ化反応の理論式で、実験より得られたアリルアルコールの経時変化を示したグラフを関微分して $dy/dt, d^2y/dt^2$ を求め上記の (15) 式に代入して k_2 を求めたが preforming 法より得られた値とほぼ同じ結果が得られた。

ただし上記の記号は次のとおりである。

x : 過酸化水素の反応量 (mol/l), y : アリルアルコールの反応量 (mol/l), z : グリンドールの反応量 (mol/l), k_1, k_1', k_2, k_3 : 各反応速度定数 (l/mol·min), t : 反応時間 (min), K : 平衡定数 ($=k_1/k_1'$), c_H : 過酸化水素の濃度 (mol/l), c_a : 酢酸の濃度 (mol/l), c_{H0} : 過酸化水素の初濃度 (mol/l), c_{a0} : 酢酸の初濃度 (mol/l), c_A : アリルアルコールの濃度 (mol/l), c_W : 水の濃度 (mol/l), c_{A0} : アリルアルコールの初濃度 (mol/l), c_{W0} : 水の初濃度 (mol/l), c_g : グリンドールの濃度 (mol/l), c_P : 生成過酢酸濃度 (mol/l), c_{g0} : グリンドールの初濃度 (mol/l)

つぎにアナログ電子計算機の演算回路を示せば図2のようである。In-situ 法 60, 48, 40°C の実験結果から関微分により k_1, k_1', k_2 を近似的に求め演算誤差が小さくなるようにスケール変換をつぎのように行なった。

$$T = \frac{1}{360}t, \quad c_{H0} = c_{H0} \times \frac{1}{10}, \quad c_{a0} = c_{a0} \times \frac{1}{10}, \quad c_{W0} = c_{W0} \times \frac{1}{20}, \\ c_{A0} = c_{A0} \times \frac{1}{10}, \quad X = \frac{1}{10}x, \quad Y = \frac{1}{10}y, \quad K_1 = 3600k_1, \quad K_2 = 3600k_2, \quad K' = 2 \times 3600k_1'$$

使用した計算機は日立高速アナログ電子計算機である。 K_1, K_2, K' の値を係数ポテンシオメーターに設定し、記録計に X, Y の解を記録させ実験結果と一致するよう試行錯誤法により K_1, K_2, K' の値の組合せを決定した。演算時間は 80 秒であった。

図2における記号表示はつぎのとおりである。

▷: 積分器, ▷: 加算器, ◻: サーボ乗算器, ○: 係数ポテンシオメーター, ≡: 符号変換器, REC: 記録計

図2 アナログ電子計算機演算回路

4 実験結果

4.1 過酸生成反応、逆反応の速度定数および平衡定数の評価

過酸生成反応を単独で行なった時の結果を示すと次のようである。すなわち酸触媒としての硫酸を重量パーセントで 1.1% 添加

し、20, 30, 40°C の各温度における過酸化水素量、生成過酸量の経時変化を図3に示した。

つぎに温度を 40°C に固定し硫酸濃度を各々 0.64, 1.1, 1.85 % と変化させた時の経時変化を図4に示した。求めた実験値から前述した (7) 式により触媒硫酸濃度 1.1% における各速度定数の温度依存性および温度 40°C における速度定数の酸触媒濃度に対する依存性を示すと表1、表2のようになる。

4.2 Preforming 法によるエポキシ化反応速度定数の評価

過酸を preforming 法により調製しエポキシ化反応を進めた場

図3 20.0, 30.0, 40.0°C における過酸化水素、過酢酸の経時変化 (H_2SO_4 濃度 1.10 wt%)

●: 40°C, ○: 30°C, ◐: 20°C

図4 H_2SO_4 濃度 0.64, 1.10, 1.85 wt% における過酸化水素、過酢酸の経時変化 (温度 40.0°C)

H_2SO_4 濃度 ●: 0.64%, ○: 1.10%, ◐: 1.85%

表1 過酸生成速度定数と逆反応速度定数および平衡定数の温度依存性 (H_2SO_4 濃度 1.1 wt%)

温度 (°C)	k_1 (生成速度定数) [l/mol·min]	k_1' (逆反応速度定数) [l/mol·min]	K (平衡定数)
20.0	8.16×10^{-5}	2.60×10^{-5}	3.14
30.0	2.19×10^{-4}	7.45×10^{-5}	2.94
40.0	5.18×10^{-4}	1.85×10^{-4}	2.80

表2 過酸生成速度定数と逆反応速度定数および平衡定数の硫酸濃度依存性 (温度 40.0°C)

硫酸濃度 (wt%)	k_1 (生成速度定数) [l/mol·min]	k_1' (逆反応速度定数) [l/mol·min]	K (平衡定数)
0.64	2.94×10^{-4}	1.09×10^{-4}	2.70
1.10	5.18×10^{-4}	1.85×10^{-4}	2.80
1.85	9.20×10^{-4}	3.17×10^{-4}	2.90

図5 Preforming 法エポキシ化反応におけるアリルアルコール濃度の経時変化 (H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

●: 40°C, ○: 30°C, ●: 20°C

合は前述したように急激な発熱をとまなうのでこの補正を行ない、硫酸濃度 0.64% の時のアリルアルコールの経時変化を図示したものが図5である。この補正法は反応温度が一定になったと見なせる時間より外挿法によって時間のずれを求め、これを0時間に平行移動してプロットしたものである。補正時間は40°Cの時40分、30°Cの時33分、20°Cの時0分である。

表3 Preforming 法によるエポキシ化速度定数 k_2 の温度依存性 (H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

温度 (°C)	速度定数 k_2 (l/mol·min)
20.0	9.33×10^{-4}
30.0	2.54×10^{-3}
40.0	4.06×10^{-3}

4.3 ヒドロキシル化速度定数の評価

20, 30, 40°C におけるヒドロキシル化反応速度定数 k_3 を求めるため市販特級グリンドールに所定量の水および酢酸（これは in-situ 法の実験の際に存在する量）を混じ、これに触媒硫酸を重量パーセントで 0.64% 添加し所定温度で実験を行なった。こ

図6 各温度におけるグリンドールの経時変化 (H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

●: 40°C, ○: 30°C, ●: 20°C

れを図6に示した。ただ表4 ヒドロキシル化速度定数の温度依存性 (H_2SO_4 濃度 0.64%) ため in-situ 法の実験の際存在する過酸化水素に相当する量だけ水量を増やした。

各速度定数の温度依存性は表4の通りである。

4.4 In-situ 法エポキシ化反応速度定数の評価

In-situ 法によるエポキシ化反応は比較的長時間を要するので硫酸濃度を 0.64% とした時、反応温度を 40, 48, 60°C に設定して実験を行なった。結果は表5, 表6, 表7のようになる。

表5 反応温度 40.0°C における各成分濃度の経時変化 (H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

反応時間 (min)	$\{\text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_3\text{COOOH}\}$ 濃度 [mol/l]	アリルアルコール濃度 [mol/l]
0.0	5.62	6.93
88.0	5.48	6.59
178.0	5.10	6.43
312.0	4.90	5.92
462.0	4.67	—
540.0	—	5.62
795.0	—	5.30
907.0	4.29	—
1190.0	3.95	4.72

表6 反応温度 48.0°C における各成分濃度の経時変化 (H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

反応時間 (min)	$\{\text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_3\text{COOOH}\}$ 濃度 [mol/l]	アリルアルコール濃度 [mol/l]
0.0	5.73	6.86
45.0	5.67	6.80
100.0	5.45	—
155.0	5.16	6.48
220.0	4.80	—
274.0	—	5.95
305.0	4.54	5.92
362.0	4.42	5.66
500.0	4.17	5.14
665.0	3.91	4.70

表7 反応温度 60.0°C における各成分濃度の経時変化 (H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

反応時間 (min)	$\{\text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_3\text{COOOH}\}$ 濃度 [mol/l]	アリルアルコール濃度 [mol/l]
0.0	5.95	6.84
20.0	5.63	—
50.0	—	6.58
100.0	5.39	6.38
155.0	—	5.95
220.0	4.49	5.48
290.0	—	5.18
350.0	4.10	4.97
420.0	3.83	4.76
490.0	—	4.24

以上得られた実験結果の有効活性酸素量の経時変化より (13) 式を用いて k_2 を求めると表8のようである。

表8 In-situ 法エポキシ化反応速度定数の温度依存性 (H_2SO_4 0.64 wt%)

温度 (°C)	エポキシ化反応速度定数 k_2 (l/mol·min)
40.0	2.82×10^{-3}
48.0	3.93×10^{-3}
60.0	6.30×10^{-3}

つぎに温度を 40.0°C とし硫酸濃度をそれぞれ 0.64, 1.10 および 1.57% と変化させた場合を示すと前記表5, 表9および表10となる。

表9 硫酸濃度 1.10 wt% における各成分濃度の経時変化
(反応温度 40.0°C)

反応時間 (min)	$\{ \text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_3\text{COOOH} \}$ 濃度 [mol/l]	アリルアルコール 濃度 [mol/l]
0.0	5.78	6.75
30.0	5.73	6.43
70.0	5.56	—
95.0	—	5.87
180.0	4.96	5.31
240.0	4.78	5.10
375.0	4.43	4.70
460.0	4.22	4.41
585.0	3.70	4.21

表10 硫酸濃度 15.7 wt% における各成分濃度の経時変化
(反応温度 40.0°C)

反応時間 (min)	$\{ \text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_3\text{COOOH} \}$ 濃度 [mol/l]	アリルアルコール 濃度 [mol/l]
0.0	5.78	6.76
25.0	—	6.52
40.0	5.55	—
80.0	5.30	—
120.0	5.10	—
180.0	4.85	5.66
240.0	4.65	5.16
300.0	4.50	5.02
360.0	4.31	4.79

前の時と同様に (13) 式を使用して有効酸素の減少量より k_2 を評価すると表 11 のようになる。

表11 In-situ 法エポキシ化反応速度定数の硫酸濃度依存性 (反応温度 40.0°C)

硫酸濃度 (wt%)	エポキシ化速度定数 k_2 (l/mol·min)
0.64	2.82×10^{-3}
1.10	3.76×10^{-3}
1.57	3.90×10^{-3}

5 考 察

アナログ電子計算機に演算させた1例を図7に示した。硫酸濃度 0.64 wt%, 48.0°C の in-situ 法エポキシ化反応における k_1 , k_1' , k_2 を前述した速度式 (11), (12) に代入しアナログ電子計算機によって演算させ理論曲線を導出した。実測値はこの理論曲線に良くあい、理論式の妥当性を裏付けている。

さらに興味のあることは滴定の困難な過酸化水素の経時変化が理論的に追跡できることである。すなわち数種の成分のうちの実測不能成分が理論的に追求可能となるわけで今後実験解析のうえでアナログ電子計算機は大きな役割を持つことになると思われる。

図8は各素反応の速度定数の対数と $1/T$ をプロットしたもので、これより各反応の活性化エネルギーを求めると、過酸生成反応については16 kcal/mol, その逆反応は17 kcal/mol, エポキシ化反応の活性化エネルギーは8.5 kcal/mol, ヒドロキシル化反応では11 kcal/mol とそれぞれの値が得られた。過酸生成の反応熱が1 kcal/mol であるという実験結果は既報の結果⁵⁾とよく一致し、D'Ans ら¹⁰⁾の計算した結果にもよく合致し、合理的な値であると思われる。

以上の結果より、60°C 以下の in-situ 法反応の律速段階は過酸生成反応にあることが明らかになった。しかしながら過酸生成反応の活性化エネルギーはエポキシ化、ヒドロキシル化反応のそれらと比較すると大きいので、図8の外挿から 80°C 以上 ($1/T \times 10^3 = 2.83$ 以下) では k_1 は k_2 よりも大きくなると推定される。

図7 実測値とアナログ電子計算機演算理論値の比較
(In-situ 法 48.0°C, H_2SO_4 濃度 0.64 wt%)

○: 有効活性酸素実測値
—: アナログ電子計算機演算理論曲線 (有効活性酸素)
---: 過酸化水素のアナログ電子計算機演算理論曲線

図8 各反応における反応速度定数と温度との関係

●: Preforming 法エポキシ化反応速度定数 k_2 , ○: In-situ 法エポキシ化反応速度定数 k_2 , ○: ヒドロキシル化反応速度定数 k_3 , ●: 過酸生成反応速度定数 k_1 , ●: 逆反応速度定数 k_1'

図9 触媒量の k_1 , k_1' におよぼす影響
(反応温度 40.0°C)

●: 過酸生成反応速度定数 k_1 , ○: 逆反応速度定数 k_1'

それゆえ、いちがいに、律速段階が過酸生成反応にあるとは結論できなくなる。

つぎに触媒酸の過酸生成に対する影響を検討したものが図9で、過酸生成速度定数 k_1 および逆反応速度定数 k_1' は触媒量に対し1次の増加関数になっている。このことは過酸生成にプロトンが大きく寄与していることを示すものである。すなわち有機酸のカルボキシル基のカルボニル結合がプロトン攻撃を受けカルボニウム・カチオンの6隅子が生成し、これに過酸化水素が配位結合す

図10 触媒酸量の k_2 におよぼす影響 (40.0°C)

ると同時に水素分子の分子内転位がおこり脱水反応によって過酸が生成するとした Bunton¹¹⁾ 機作を支持する結果であると考えられる。

図10はエポキシ化反応速度定数 k_2 に触媒酸量がいかに影響しているかを表わしたものでかなりのバラツキが見られるが、酸量の増加にともない k_2 が大きくなる傾向を示している。しかしながら k_2 に対する過硫酸（カロー酸を含む）の影響の度合は未検討であるので、今後さらにこの点の解明をする必要があると思われる。

表5, 9, 10に示したように有効活性酸素の減少量よりもアリルアルコールの減少量が多くなっている。また本報告には具体的な実験結果を述べなかったが、触媒硫酸量1.1%の60°Cにおけるグリセリン、グリシドールの和の収率はアリルアルコール、有効活性酸素に対しそれぞれ69.3%, 93.2%と得られ、硫酸量1.1%の50°Cでは、76.4%, 89.0%の結果が得られた。この差がでる理由については未だ明らかではないが、多分液相中に存在するプロトンの動的感応効果によってアリルアルコールの二重結合に電子のシフト現象が促進される結果、アリルアルコールの二量体、三量体等の重合物生成反応が副反応としておこるためではないかと推定される。

(日本化学会第18年会講演)

最後に終始御指導を頂いた鈴木貞雄助教授、有益な御助言を賜った森川清教授、越後谷悦郎助教授に深く感謝を致します。またアナログ電子計算機の演算に助力して頂いた古尾谷修士および高濃度過酸化水素の提供を頂いた三菱江戸川化学株式会社に深く謝意を表します。

11) C. A. Bunton, et al., *J. Chem. Soc.*, 1956, 1226.