アクリロニトリルとアンモニア水の反応速度

(昭和43年4月11日受理)

尾上 弘・南 恭二*

アクリロニトリルとアンモニア水の反応により β -アミノプロピオニトリル, β, β' -イミノジプロピオニトリルが得られる。

この逐次競争反応をアクリロニトリルとアンモニアおよび β -アミノプロピオニトリルに関してそれぞれ1次として, アナログ計算機を用いて解析し, 見かけの速度定数 k_1, k_2 を求めた。使用したアンモニア水濃度は 6.0~28.7 重量% であり, 反応温度は 30~60°C の範囲で行なった。

得られた k_1, k_2 が反応液中の水濃度の影響をうけることを明らかにし, この原因として水が proton transfer agent の作用をし, 水和していないアンモニアおよび β -アミノプロピオニトリルがアクリロニトリルの β -炭素を親核的に攻撃する素反応を考え, これに定常状態法を適用して説明することができた。

またみかけの活性化エネルギーとしてそれぞれ $E_1=18.1$ kcal/mol, $E_2=12.4$ kcal/mol を得, 反応温度を上げると β -アミノプロピオニトリルの収率が向上することを明らかにした。

1 緒 言

β -アラニン, パントテン酸などの原料として重要な β -アミノプロピオニトリルは β -クロルプロピオニトリルとアンモニアの反応¹⁾, β -アルコキシプロピオニトリルとの反応²⁾ およびアクリロニトリルとアンモニアなどの反応により合成される。

現在工業原料として安価に得られるアクリロニトリルを用いる方法は古くより研究され, 下式に示す逐次競争反応であり, 反応生成物として β -アミノプロピオニトリルの他に, β, β' -イミノジプロピオニトリルと極少量の トリ- β -シアノエチルアミンが得られる。

β -アミノプロピオニトリルの収率におよぼすアンモニア水濃度, 反応温度, 反応時間などの影響についての研究は多数行なわれている。28% アンモニア水とアクリロニトリルを常温で反応させると収率は低い^{3,4)}, 予熱した 28% アンモニア水の表面下にアクリロニトリルを送入して反応させると収率が向上する^{5,6)}。

また液体アンモニアを用いる反応も報告されているが⁷⁾, アンモニア水の場合より収率は低い。Smolin, Beegle はパイプ型連続反応機を用いて, 反応時間, 反応温度, アンモニア水濃度およびアンモニアとアクリロニトリルのモル比の収率におよぼす影響について検討している⁸⁾。

しかし反応速度論的研究については, わずかに Lobkin らの報

告⁹⁾があるのみである。彼らは 0~20°C で 11.8 mol 濃度以上のアンモニア水とアクリロニトリルの反応を行ない, 式(1)のみを考えて反応速度がアクリロニトリル, アンモニアに関してそれぞれ1次であると報告している。しかし逐次競争反応として取扱われていないので, 反応温度, アンモニア水濃度による β -アミノプロピオニトリルの収率の変化を説明することができない。

そこで著者らは 6.0~28.6 重量%アンモニア水とアクリロニトリルの反応を 30~60°C にて行ない, アナログ計算機 (MELCOM・EA-7410 形) を用いて見かけの速度定数 k_1, k_2 を求めた。また式(3)は反応生成物を分析することにより無視できることが分った。 β -アミノプロピオニトリルの収率におよぼすアンモニア水濃度の影響について検討し, k_1, k_2 が反応液中の水濃度とともに変わることを明らかにした。反応温度を上げると収率が向上する理由はそれぞれの活性化エネルギーが違うことにより説明された。最後に反応機構についても考察し, 水が proton transfer agent として作用することを明らかにし, 見かけの速度定数におよぼす水濃度の影響を説明することができた。

2 実 験

2.1 試 料

アクリロニトリルは市販試薬を Bamford, Jenkins の方法¹⁰⁾に従い精製し, 使用前に蒸留した。アンモニア水は市販アンモニア水をイオン交換水で希釈した。反応速度の測定には 6.0, 12.3, 18.4, 28.7 重量% 水溶液を使用した。電位差滴定のためのアセトニトリルは市販アセトニトリルを単蒸留し, 0.5 N 過塩素酸-ジオキサン溶液は市販 70% 過塩素酸水溶液をジオキサンにて希釈した。

2.2 実験法

2.2.1 アクリロニトリルの減少速度の測定 ステンレス製内容積 30 ml のオートクレーブを外部より冷却し, アンモニア水溶

8) E.M. Smolin, L.C. Beegle, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1115 (1958).

9) V.V. Lobkina, S.L. Plaksunova, A.E. Portnyanskii, *J. Org. Chem. (U.S.S.R.)*, 2, 1010 (1966).

10) C.H. Bamford, A.D. Jenkins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 216, 515 (1953).

*1 Hiroshi ONOUE, Kyoji MINAMI 塩野義製薬株式会社研究所: 大阪市福島区鷺洲上2丁目。

1) O. W. Bauer, J. W. Teter, U.S.P., 2443292 (1945).

2) O. Stichnoth, L. Wolf, Ger. P., 1003740 (1957).

3) S. R. Buc, "Organic Syntheses", Vol. 27, 3 (1945).

4) F. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams, R. B. Taylor, E. C. Chapin, C. Weisel, W. Yanko, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 725 (1944).

5) J. H. Ford, S. R. Buc, J. W. Greiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 844 (1947).

6) S. R. Buc, J. H. Ford, U.S.P., 2448013 (1948).

7) U. Hoffmann, B. Jacobi, U.S.P., 1992615 (1935).

液 2 ml とアクリロニトリル 0.2 ml を仕込み、密閉し、これを振とう式恒温槽につけて反応させる。一定時間後に取り出し、急冷し、6 N 塩酸で反応を停止させてからエタノールで洗い出して残存アクリロニトリルを定量した。

アンモニア水中へのアクリロニトリルの溶解度は、恒温槽温度では反応がおり、また生成物が水溶性のために測定することができないので、ガラス封管中で観察したところ上記組成では低温においては 2 相にわかれて混合しないが、恒温槽温度 (30~60°C) ではすぐに均一相となり、均一相としての取り扱いができることを確認した。また冷却したオートクレーブを恒温槽中で振とうすると、約 1 分後には所定の温度に達することを確かめた。

2.2.2 反応生成物の組成 アンモニア水溶液 20 ml とアクリロニトリル 2 ml をアクリロニトリルの消失するまで反応させ、生成物を分析してアクリロニトリル基準の β -アミノプロピオニトリル、 β , β' -イミノジプロピオニトリルの収率を求めた。

2.2.3 ジオキサンを加えた系でのアクリロニトリルとアンモニアの反応速度の測定 アクリロニトリルとアンモニア水の反応速度を解析して得られる見かけの速度定数 k_1 , k_2 は後述するように、温度が同じでも水濃度あるいはアンモニア濃度により変化する。そこで k_1 に対する水およびアンモニア初濃度の影響を調べるために、非反応性のジオキサンを第 3 物質として加え、アクリロニトリルと水 (またはアンモニア) 濃度を一定としてアンモニア (または水) 濃度を変えて k_1 の変化をみた。たとえば水濃度の k_1 にあたえる影響を調べる実験は次のようにして行なった。

冷却した 200 ml メスフラスコにアンモニア水一定量、ジオキサン、水 (加える量を変える)、アクリロニトリルを加えて 200 ml とし、この中より一定量ずつガラス封管にとり、30°C 恒温槽中で反応させて 2.2.1 と同様にアクリロニトリルの減少を測定した。

2.3 分析方法

一定時間反応後の残存アクリロニトリルは n -ドデシルメルカプタン法¹¹⁾にて定量した。

β -アミノプロピオニトリルはアクリロニトリルの消失した反応液から減圧下アンモニアを留去したのち、一定量サンプリングして 3-メチルシクロヘキサノールを内部標準としてガスクロマトグラフィー (島津 GC-2 C, 30% シリコン DC 550, カラム 3 m×3 mm, カラム温度 120°C, ヘリウムキャリアー 50 ml/min) で定量した。

β , β' -イミノジプロピオニトリルは同様に一定量サンプリングして、アセトニ

トリル中 0.5 N 過塩素酸-ジオキサン溶液にて、日立-堀場 M-5 形 pH メーターを用いて電位差滴定を行ない定量した¹²⁾。

なお、トリ- β -シアノエチルアミンは Siggia らの方法¹³⁾にて定量した。

3 結果と考察

3.1 アクリロニトリルとアンモニアの反応生成物

一般にアミン類のシアノエチル化反応は可逆反応であり¹⁴⁾, β , β' -イミノジプロピオニトリルは高温に加熱すると式 (2) の逆反応により β -アミノプロピオニトリルを生成するが^{5, 15)}, 著者らの行なった温度範囲では逆反応は無視できることがわかった。またニトリロトリスプロピオニトリルの生成は 0.1% 以下であった。

逐次競争反応であるからアクリロニトリルに対するアンモニアのモル比を増すと β -アミノプロピオニトリルの収率は増す。

表 1 に実験条件と反応生成物の収率を示す。反応温度を高くすると β -アミノプロピオニトリルの収率が向上することがわかる。

また後述の式 (8) を用いて求めた $K=k_2/k_1$ の値より、温度は一定で、アンモニア水の濃度を増すと β -アミノプロピオニトリルの収率が向上することがわかる。

3.2 見かけの速度定数の算出

表 1 の実験条件でアンモニア水とアクリロニトリルを混合すると、体積はその和となり、反応中の体積変化は無視できるものとする。反応液中のアクリロニトリルの濃度および初濃度をそれぞれ A , A_0 , アンモニアを B , B_0 , β -アミノプロピオニトリルを C , C_0 , β , β' -イミノジプロピオニトリルを D , D_0 で表わすと、各成分の時間による濃度変化は次のようになる。

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 AB + k_2 AC \quad (4)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 AB \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 AB - k_2 AC \quad (6)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_2 AC \quad (7)$$

式 (4)~式 (7) において B , C は遊離のアンモニア (または

表 1 アクリロニトリルとアンモニア水の反応結果

Run No.	反 応 条 件 ^{a)}					反 応 結 果				
	反応温度 (°C)	A_0 ^{b)} (mol/l)	B_0 ^{c)} (mol/l)	H_2O ^{d)} (mol/l)	B_0/A_0	C ^{e)} (%)	D ^{f)} (%)	$K = k_2/k_1$	k_1 (l/mol·min)	k_2 (l/mol·min)
1	30	1.355	13.55	32.19	9.88	43.7	55.5	14.2	0.0050	0.0708
2	"	"	9.03	38.34	6.58	30.0	66.7	16.8	0.0038	0.0637
3	"	"	6.18	41.83	4.51	22.1	75.6	16.8	0.0030	0.0504
4	40	"	13.77	31.76	10.04	41.6	48.0	11.1	0.015	0.170
5	"	"	9.09	38.00	6.62	37.0	61.4	12.8	0.010	0.128
6	"	"	6.18	41.83	4.51	28.6	68.0	13.1	0.008	0.105
7	"	"	3.06	46.16	2.23	11.7	84.3	15.0	0.005	0.075
8	50	"	13.77	31.76	10.04	43.2	54.8	8.9	0.031	0.276
9	"	"	9.09	38.00	6.62	42.5	56.7	9.4	0.024	0.226
10	"	"	6.18	41.83	4.51	31.4	67.5	10.5	0.019	0.200
11	"	"	3.06	46.16	2.23	14.3	83.0	12.1	0.012	0.139
12	60	"	9.03	38.34	6.58	49.0	51.0	7.4	0.055	0.414
13	"	"	6.18	41.83	4.51	37.0	61.8	8.1	0.043	0.348
14	"	"	3.06	46.16	2.23	18.4	79.0	9.1	0.028	0.255

a) アクリロニトリル 0.2 ml と次の各濃度アンモニア水 2.0 ml を反応させてアクリロニトリルの減少を定量した。生成物の収率は上の 10 倍量を反応させて求めた。

Run 1, 4, 8: 28.7%, Run 2, 5, 9, 12: 18.4%, Run 3, 6, 10, 13: 12.3%, Run 7, 11, 14: 6.0%

b), c), d) 各 Run において、体積はアンモニア水とアクリロニトリルの和になるものとして計算したアクリロニトリル、アンモニアおよび水の各初濃度。

e), f) アクリロニトリルの消失するまで反応させたときの β -アミノプロピオニトリル, β , β' -イミノジプロピオニトリルの原料アクリロニトリルを基準とした収率。

11) D. W. Beesing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz, S. A. Harrison, *Anal. Chem.*, 21, 1073 (1949).

12) J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, 25, 407 (1953).

13) S. Siggia, J. G. Hanna, I. R. Kervenski, *Anal. Chem.*, 22, 1295 (1950).

14) S. M. McElvian, G. Stork, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1049 (1946).

15) King, U. S. P., 2401409 (1942).

β -アミノプロピオニトリル) と水和したアンモニア (または β -アミノプロピオニトリル) の和の濃度で表わしている*2。

式 (5), (6) より

$$\frac{C}{B_0} = \frac{1}{K-1} \left\{ \left(\frac{B}{B_0} \right) - \left(\frac{B}{B_0} \right)^K \right\} \quad (8)$$

ここで

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad (9)$$

表1に示した条件でのAの減少速度を図1~4に示した。図中の実線はアナログ計算機でトライアルした結果であり、それより得た k_1 , k_2 の値を表1に示した。

表1のRun 3を例として k_1 , k_2 の求め方を述べる。

12.3% アンモニア水溶液 2.0 ml とアクリロニトリル 0.2 ml を混ぜると反応開始前のそれぞれの濃度は, $A_0=1.355$, $B_0=6.183$, $C_0=D_0=0$ mol/l である。はじめ冷却しておき恒温槽 (30°C) につけて反応させるので, 1分後を反応開始時間としてそのときの定量値よりAの減少量だけCが生成したと近似し, 次の初期条件を得た。

$$A_0'=1.325, B_0'=6.153, C_0'=0.030, D_0'=0 \quad (10)$$

アクリロニトリルの減少速度を A_0' を基準として図5に示す。

図1 アクリロニトリルの減少速度

28.7% アンモニア 2 ml とアクリロニトリル 0.2 ml の反応 (Run 1, 4, 8)
 A_0' : 冷却した反応液を恒温槽中1分間反応させたときのアクリロニトリル濃度, A: 残存アクリロニトリル濃度

図2 アクリロニトリルの減少速度

18.4% アンモニア水 2.0 ml とアクリロニトリル 0.2 ml の反応 (Run 2, 5, 9, 12)

A_0' , A: 図1と同じ

図3 アクリロニトリルの減少速度

12.3% アンモニア水 2.0 ml とアクリロニトリル 0.2 ml の反応 (Run 3, 6, 10, 13)

A_0' , A: 図1と同じ

図4 アクリロニトリルの減少速度

6.0% アンモニア水 2.0 ml とアクリロニトリル 0.2 ml の反応 (Run 7, 11, 14)

A_0' , A: 図1と同じ

図5 アクリロニトリルの減少速度とアナログ計算機による演算結果

A_0' , A: 図1と同じ

B, C, D の変化は $k_1=0.0030$ のときの演算結果

*2 後述の式 (12), (13) を参照。

反応終了後の生成物の収率より式(8)を用いて計算し $K=16.3$ を得るので、式(4)~(7)を式(10)の初期条件のもとにアナログ計算機で k_1 をトライアルすると図中の実線のようになり $k_1=0.0030$ を得る。

3.3 速度定数に及ぼす水濃度の影響

一般にアミン類のシアノエチル化反応においては、水、アルコールのような proton transfer agent として作用する物質は反応を促進するといわれ¹⁶⁾、未反応アンモニアまたはアミン自身が同様の作用をすることも考えられる。

表1において一定温度にても水濃度またはアンモニア初濃度が変わると見かけの速度定数が変化することがわかる。アンモニア水とアクリロニトリルの反応ではアクリロニトリルと水（またはアンモニア）の濃度を一定にしてアンモニア（または水）濃度を覚えて実験を行なうことができないので、第3物質としてジオキサンを加えて k_1 におよぼす水とアンモニア初濃度の影響を初期反応速度^{*3}より調べた。表2と図6にアンモニア初濃度の影響を、

表2 k_1 におよぼすアンモニア初濃度の影響^{a)}

Run No.	温度 (°C)	アクリロニトリル初濃度 (mol/l) ^{b)}	H ₂ O 濃度 (mol/l)	NH ₃ 初濃度 (mol/l) ^{c)}	k_1 (l/mol·min)
15	30	0.358	15.71	0.340	0.0019
16	"	0.364	"	0.680	"
17	"	0.362	"	1.021	"
18	"	0.352	"	1.357	"

a) アンモニア水、アクリロニトリル、ジオキサン系での結果。

b) 恒温槽中から最初とり出したときの濃度を初濃度とした。

c) メチルレッドを指示薬として 0.5 N 塩酸で滴定して求めた。

図6 k_1 におよぼすアンモニア初濃度の影響

アンモニア水、アクリロニトリル、ジオキサン系での結果

反応条件 ○: Run 15, ●: Run 16, △: Run 17, □: Run 18
 A_0 : 恒温槽中から最初とり出したときのアクリロニトリル濃度, B : アクリロニトリルの減少だけ β -アミノプロピオニトリルが生成したとして計算したアンモニア濃度

表3 k_1 に及ぼす水濃度の影響^{a)}

Run No.	温度 (°C)	アクリロニトリル初濃度 (mol/l) ^{b)}	H ₂ O 初濃度 (mol/l)	NH ₃ 初濃度 (mol/l) ^{c)}	k_1 (l/mol·min)
19	30	0.367	3.50	1.488	0.00042
20	"	0.362	9.05	1.514	0.0013
21	"	0.362	14.60	1.518	0.0022
22	"	0.358	20.15	1.507	0.0028
23	"	0.354	25.70	1.509	0.0036

a), b), c) 表2と同じ。

図7 k_1 におよぼす水濃度の影響

アンモニア水、アクリロニトリル、ジオキサン系での結果

反応条件 ○: Run 19, ●: Run 20, ●: Run 21, ●: Run 22, ●: Run 23

A_0, B : 図6と同じ

表3と図7に水濃度の影響を示した。これらより k_1 はアンモニア初濃度の影響はうけず、水濃度とともに増加することがわかった。 k_2 についても k_1 と同様に水濃度の影響をうけると思われ、この原因については次に反応機構の面より考察する。

3.4 反応機構と反応速度式

3.3 においてジオキサンを加えた系では速度定数が水濃度により変化することを明らかにした。そこでジオキサンを加えない表1の条件で得られた速度定数と反応液中の水濃度をプロットすると図8、図9のようである。

図8 k_1 と水濃度の関係

△: 表3の実験結果

破線は式(20)の解析による k_1 の傾向を示す

図9 k_2 と水濃度の関係

破線は式(21)の解析による k_2 の傾向を示す

16) K. M. Taylor, W. H. Selcer, P. D. Hontogonerg, R. A. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5333 (1959).

*3 反応率が大きくなると逐次競争反応のため図7のように直線にのらない。

アンモニア水溶液では式 (11) の中間に水酸化アンモニウムが考えられていたが、赤外吸収スペクトル、X線解析の研究より、水酸化アンモニウムは否定され、アンモニアの水和物が考えられている¹⁷⁾。

したがって次の平衡が考えられる。

同様に β -アミノプロピオニトリルについても次の平衡を考える。

式 (4)~(7) においてアンモニアおよびアクリロニトリルの濃度を、遊離と水和したものの和の濃度で表わしたが、一般にアミンのシアノエチル化反応において認められている窒素の非共有電子対がアクリロニトリルの β -炭素を親核的に攻撃する機構¹⁸⁾ から考えて、遊離のものの濃度を考えるべきである。

また結合エネルギーから考えて、アンモニアより水を proton transfer agent と考えるのが適当と思われる⁹⁾。

以上の考察と、3・1 で述べたように逆反応を無視して、次の素反応を考えた。

式 (15) と式 (17) は中間に次の構造を考える。

定常状態法を用いて整理すると次式が導かれる。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1'k_2'[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1}'+k_2'[\text{H}_2\text{O}]} A[\text{NH}_3] - \frac{k_3'k_4'[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-3}'+k_4'[\text{H}_2\text{O}]} A[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}] \quad (18)$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_3'k_4'[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-3}'+k_4'[\text{H}_2\text{O}]} A[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}] \quad (19)$$

式 (6), (7) を式 (12), (13) の平衡を考えて書きかえると

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A\{[\text{NH}_3][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]\} - k_2 A\{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}] + [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}]\} \quad (6')$$

$$\frac{dD}{dt} = k_2 A\{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}] + [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}]\} \quad (7')$$

となる。ここで式 (6)' と式 (7)' は式 (18), (19) と同じであるから下の関係式が導かれる。

17) 井上 等編, “岩波理化学事典” 岩波書店 (1958) p. 66, p. 687.

18) 安東, 化学, 16, 935 (1961).

*4 式 (15), (17) では水が協奏反応的に proton transfer agent の役をすることを考えたが, まず水がプロトンを与えて OH^- となり, 次に窒素についたプロトンをとると考えても, 得られる式は式 (18), (19) を少し複雑にただけで同じ形をしている。

$$k_1 = \frac{k_1'k_2'[\text{H}_2\text{O}]}{(1+K_1[\text{H}_2\text{O}])(k_{-1}'+k_2'[\text{H}_2\text{O}])} \quad (20)$$

$$k_2 = \frac{k_3'k_4'[\text{H}_2\text{O}]}{(1+K_2[\text{H}_2\text{O}])(k_{-3}'+k_4'[\text{H}_2\text{O}])} \quad (21)$$

$$\therefore K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_3'k_4'(k_{-1}'+k_2'[\text{H}_2\text{O}])}{k_1'k_2'(k_{-3}'+k_4'[\text{H}_2\text{O}])} \frac{(1+K_1[\text{H}_2\text{O}])}{(1+K_2[\text{H}_2\text{O}])} \quad (22)$$

K_1, K_2 は式 (12), (13) の平衡定数である。

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (23)$$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (24)$$

式 (20), (21) のように見かけの速度定数 k_1, k_2 は水濃度の関数となり, これらの式を解析すると図 8, 9 の破線の傾向を示す。

すなわち, ジオキサンを加えて行なった表 3 の結果を含めて見かけの速度定数 k_1, k_2 におよぼす水濃度の影響を, 水が proton transfer agent として作用し, 水和していないアンモニアおよび β -アミノプロピオニトリルが反応に関与する機構により説明することができた。

また見かけの速度定数の比 (K) も式 (22) のように水濃度の関数となり, 表 1 の実験データを図 10 に示した。これよりアンモニア水の濃度を増すと, β -アミノプロピオニトリルの収率が向上することがわかる。

図 10 $K = k_2/k_1$ と水濃度の関係

図 11 k_1 の温度依存性

○: Run 1, 4, 8, ●: Run 2, 5, 9, 12, ◐: Run 3, 6, 10, 13, ●: Run 7, 11, 14

図 12 k_2 の温度依存性

記号については図 11 と同じ

3.5 見かけの速度定数におよぼす温度の影響

表 1 中の Run 1, 4, 8; Run 2, 5, 9, 12 のように, 反応液組成が同じで温度を変えて行なった実験より得た k_1 , k_2 に関してアレニウスプロットを行なうと図 11, 図 12 のように直線を得た。勾配より見かけの活性化エネルギーを計算すると次の値を得る。

$$\begin{cases} E_1 = 18.1 \text{ kcal/mol} \\ E_2 = 12.4 \text{ kcal/mol} \end{cases}$$

水濃度により速度定数の値は変化するが, それぞれの組成で求めた活性化エネルギーは同じであった。

おわりに本研究の発表を許可された当研究所所長武田健一博士, 御指導をいただいた研究員中川国夫博士, ならびにアナログ演算をしていただいた首藤昌義の諸氏に感謝いたします。

1,4-ジエン合成触媒による共役ジエンの選択水素添加

(昭和 43 年 5 月 9 日 受理)

岩 本 昌 夫*

1,4-ジエン合成に有効なコバルト系および鉄系触媒が, ブタジエン, イソプレンおよび 2,4-ヘキサジエンなどの直鎖共役ジエンを選択的にモノオレフィンまで水素添加する作用のあることを明らかにした。接触作用を, オレフィンの水素添加およびブタジエンの直鎖 2 量化に活性なコバルト(III)アセチルアセトナート〜トリエチルアルミニウム触媒と比較検討した。水素添加によりえられる生成物の構造と組成は, 1,4-ジエン合成において考察されたと同様の中間体コンプレックスの生成を示唆している。

1 緒 言

ブタジエンから直鎖オリゴマーを生成する反応¹⁾ およびブタジエンとエチレンとから 1,4-ヘキサジエンを生成する反応²⁾ では, 形式的にはオレフィンの水素原子のジエンへの移動が起こっている。著者らは 1,4-ジエンを選択的に生成するための触媒系について種々検討をかさねてきたが, その接触作用の本質は活性な金属-水素結合をもつ中間体の生成にあるとの考えを前提とした。そのような活性な金属-水素結合をもつものは, オレフィン類の 2 重結合の移動あるいはオレフィン類の水素添加にも活性があると考えられる。

遷移金属水素化物はオキシ反応, レッペ反応, 水素添加反応, オレフィン類の異性化反応における反応中間体と考えられることが多い³⁾。不飽和化合物は遷移金属に π -配位して活性化され, この配位オレフィンへの金属水素化物の付加がおこる。水素添加反応では, 金属水素化物の付加で生じた σ -コンプレックスが水素分解される。このような機構によって金属水素化物を触媒として共役ジエンを選択水素添加し, オレフィンを生成する反応として, Kwiatak ら⁴⁾ のペンタシアノコバルテート(II)アニオン水溶液中の反応が有名である。彼らは, 反応するモノマーの立体的制約およびブタジエンからブテンを生成するとき異性体組成が CN/Co 比によって変わることから中間状態として, π -アリル型コンプレックスと σ -コンプレックスの両者が生成し得ると考えている。

近藤らは, 最近新しい選択水素触媒としてシクロペンタジエンルクロムトリカルボニルダイマーを用いて共役ジエンをモノエンまで還元し, その機構を逐次付加反応で説明している⁵⁾。

*1 Masao IWAMOTO 東洋レーヨン(株)中央研究所: 大津市園山三丁目。

1) a) 大塚育之助, 武富敬直, 菊池竜彦, 工化, 66, 1094 (1963); b) 齊藤太郎, 大野辰弥, 内田安三, 御園生晃, 工化, 66, 1099 (1963); c) S. Tanaka, K. Mabuchi, N. Shimazaki, *J. Org. Chem.*, 29, 1636 (1964).

2) a) G. Hata, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3903 (1964); b) T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, Jr., *ibid.*, 87, 5638 (1965); c) M. Iwamoto, S. Yuguchi, *J. Org. Chem.*, 31, 4290 (1966); d) R. G. Miller, T. J. Kealy, A. L. Barney, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3756 (1967); e) M. Iwamoto, S. Yuguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 158 (1968).

3) R. L. Carlin edit., "Transition Metal Chemistry", Vol. 2, Chapter 1, Marcel Bekker, Inc., New York (1966).

4) J. Kwiatak, I. L. Mador, J. K. Seyler, *Advances in Chemistry Series*, No. 37, 201 (1963).

5) 近藤 寿, 三宅昭久, 有機金属化合物討論会講演要旨集, p. 160 (1967).