シクロヘキシルヒドロペルオキシドの分解における溶媒およびナフテン酸金属塩の効果

(昭和 45 年 6 月 26 日 受理)

高光 永明・浜本 俊一・西 太一郎*

1 緒 言

著者らはシクロヘキサンの液相空気酸化の中間体として知られるシクロヘキシルヒドロペルオキシド (以下 CHP と略す) を速い分解速度および好収率でシクロヘキサノール (以下アノールと略す), シクロヘキサノン (以下アノンと略す) へ分解する条件の探索を目的として前報¹⁾に金属固体触媒による CHP の分解を報告した。CHP の溶媒中での分解については従来 Farkas²⁾らのシクロヘキサン溶媒についての報告があるにすぎないので, 本報では溶媒としてシクロヘキサン以外にベンゼン, トルエン, アノール, アノンなどを選び, CHP の分解速度および分解生成物におよぼす溶媒効果, さらにシクロヘキサンの液相空気酸化に使用されるナフテン酸コバルトその他のナフテン酸金属塩を分解触媒として適用し, その作用機構を検討して若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

実験装置, 操作ならびに CHP の合成法については前報¹⁾に記述したので省略する。

3 実験結果および考察

3.1 種々の溶媒中における CHP の分解

シクロヘキサン, トルエン, ベンゼン, シクロヘキサン+アノールおよびシクロヘキサン+アノンを溶媒とし CHP 0.037 mol/l 溶液について 160°C, 窒素気流中において分解反応を行ない分解

図 1 各種溶媒中における CHP の分解速度

○— シクロヘキサン △— ベンゼン
□— トルエン ●— シクロヘキサン+アノール
▲— シクロヘキサン+アノン

表 1 CHP の分解におよぼす溶媒の効果

No.	分解条件 溶媒種類	分解 時間 (min)	分 解 結 果					分解速度 定数 (min ⁻¹)
			アノール (mol %)	アノン (mol %)	酸 (mol %)	アノール+ アノン (mol %)	アノール / アノン	
D-1	シクロヘキサン 300 g	240	87.9	26.2	6.1	114.1	3.35	7.65×10 ⁻³
D-2	トルエン 300 g	240	36.1	43.7	8.8	79.8	0.83	6.33×10 ⁻³
D-3	ベンゼン 300 g	240	23.2	26.4	7.1	49.6	0.88	8.00×10 ⁻³
D-4	シクロヘキサン 290 g アノール 10 g	240	35.3	57.8	12.0	93.1	0.61	8.00×10 ⁻³
D-5	シクロヘキサン 290 g アノン 10 g	120	68.7	0	27.8	68.7	∞	2.85×10 ⁻²

共通反応条件: CHP 純度 98.8% (ヨード法), CHP 濃度 0.037 mol/l (反応温度), 溶媒仕込 300 g (466 ml at 160°C), 分解温度 160°C, 反応圧力 10 kg/cm² (ゲージ), 攪拌速度 500 rpm, 窒素気 N₂.

注 アノール, アノン, 酸などの生成物は仕込 CHP に対する分解収率として計算した。D-4, D-5 については反応後の分析値より仕込アノール, アノン量を差引いたものを分解生成物とした。

速度曲線 (CHP 濃度の対数と時間の関係) を図 1 に, 完全に分解したときの生成物を表 1 に示した。

3.1.1 分解速度 分解速度はいずれの溶媒についても CHP 濃度に関し 1 次の速度式に従い, 表 1 に示すようなみかけの速度定数を得たが, シクロヘキサン+アノンを除く他の溶媒では本分解条件下ではほとんど変わっていない。このことは溶媒ラジカルによる誘発分解は生起していないことを意味する。しかしシクロヘキサンにアノンを添加した溶媒では CHP の分解は著しく加速された。石本ら³⁾は CHP の分解による酸の生成を追跡し, 自己分解以外に (1) のような中間体を考えて説明しているが, この場合も同様の反応が起るとすれば理解できる。

3.1.2 分解生成物 分解生成物についてはどの溶媒中においてもアノール, アノンおよび少量の酸を生成するが, アノール+アノン収率に関してはシクロヘキサン溶媒で 114.1%, シクロヘキサン+アノール溶媒で 93.1% と高く, 他の溶媒ではかなり低い。このアノール+アノン収率とアノール/アノン比の関係からシクロヘキサン溶媒ではアノール/アノン比が 3.35 である事実より次式の反応が支配的である。

ベンゼン, トルエンではアノール/アノン比がほぼ 1 であることより, (3) 式のような不均化反応が主であると考えられる。

3) S. Chubachi, H. Matsui, K. Yamamoto, S. Ishimoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 789 (1969).

4) U. S. P. 2, 851, 496 (1958).

* Nagaaki TAKAMITSU, Toshikazu HAMAMOTO, Taichiro NISHI 宇部興産株式会社中央研究所: 宇部市大字小串。

1) 高光永明, 浜本俊一, 西 太一郎, 工化, 73, 2056(1970).

2) A. Farkas, E. Passaglia, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).

またシクロヘキサンにアノンを添加すると酸の生成が多くなるが、これは石本らも指摘しているように前述の(1)式の反応によってアノンと CHP の反応中間体が生成し、ついでラジカルに分解し Cage 内で再結合して酸を生成すると考えられる。

以上の結果からアノン添加の場合を除き、下記の分解機構を考えると分解速度の律速段階が(4)式の段階で、1次形式となり、(6)、(7)式の反応から溶媒種により生成物分布が変わってくることもうなずけよう。

(ただし SH は溶媒)

3・2 種々の温度による CHP のシクロヘキサン溶媒中の分解とナフテン酸金属塩触媒の添加効果

シクロヘキサン溶媒中 CHP を無触媒およびナフテン酸コバルトを添加して種々の温度で分解し、分解速度曲線を図 2, 3, その結果を表 2, 3 に示した。無触媒の場合、140~160°C の各温度で分解速度は CHP 濃度に関し 1 次であるが、ナフテン酸コバルトを添加すると 90~120°C の各温度で $\log c - \log (dc/dt)$ プロットが直線を示し、その傾きより、反応次数を求めると 90°C で 2.10, 110°C で 1.95, 120°C で 1.80 であった。

表 2 と表 3 を比較して明らかなようにナフテン酸コバルトの添

図 2 シクロヘキサン溶媒中における CHP の分解速度 (無触媒)

a: 140°C, b: 145°C, c: 155°C, d: 160°C

図 3 ナフテン酸 Co による CHP 分解速度

表 2 無触媒における CHP の分解速度定数

No.	分解温度 (°C)	1/T · 10 ³	k (min ⁻¹)	log k
D-11	140	2.421	1.44 × 10 ⁻³	-2.842
D-17	145	2.392	2.17 "	-2.664
D-16	155	2.336	5.33 "	-2.273
D-1	160	2.309	7.67 "	-2.115

表 3 ナフテン酸 Co 触媒における CHP の分解速度定数

No.	分解温度 (°C)	1/T · 10 ³	k (l · mol ⁻¹ · min ⁻¹)	log k
D-18	90	2.755	4.57 × 10 ⁻¹	-0.340
D-19	110	2.611	1.24	0.095
D-13	120	2.545	1.60	0.204

加により、分解速度は著しく加速され 2 次反応として進行することがわかる。無触媒で過酸化濃度のかかなり高い領域において、Bateman⁵⁾ あるいは Stannett⁶⁾ らによると (9) 式のような 2 分子分解を実測しているが、これは反応物の高濃度に帰せられよう。

著者らの結果では触媒存在下で 2 次反応となり、Eyring の速度式⁷⁾ より活性化エントロピーを計算した結果、 $\Delta S^\ddagger_{90^\circ} = -28.8$ eu が得られ、コバルトと CHP の活性錯体の形成により 2 分子的に CHP が分解したものと考える。

表 2, 3 の結果の Arrhenius プロット (図 4, 5) より、CHP の分解に関するみかけの活性化エネルギー (E) および 160°C での分解速度定数を表 4 に示した。無触媒では E=29.7 kcal/mol であるが、これに、ナフテン酸コバルトを添加すると E=12.8 kcal/mol となり CHP 2 分子とコバルトが錯体を形成し、活性化エネルギーの低下に寄与しているものと考えられる。最後に、シクロヘキサン溶媒中、CHP をナフテン酸金属塩触媒により完

図 4 シクロヘキサン溶媒 (無触媒) による Arrhenius プロット

図 5 ナフテン酸 Co 添加による Arrhenius プロット

5) Bateman, Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4595.

6) Stannett, Woodward, Mesrobian, *J. Phys. Chem.*, 61, 360 (1957).

7) Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 107 (1935).

表 4 CHP 分解に対する活性化エネルギーおよび 160°C における k の比較

No.	添 加 物	k_{160} (min^{-1})	E (kcal/mol)
D-1, 11, 16, 17	な し	7.67×10^{-3}	29.7
D-13, 19, 18	ナフテン酸 Co	$*18.11 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	12.8
Farkasらの実験	—	$*24.88 \times 10^{-3}$	34.0

注 *1 は 90~120°C の測定値より Arrhenius 式より推定, *2 は 130~150°C の文献値より同様に推定した。

表 5 ナフテン酸金属塩触媒による CHP の分解

No.	分 解 条 件		分 解 結 果				
	触 媒 種 類	半減時間 (min)	アノール (mol%)	アノン (mol%)	酸	アノール + アノン (mol%)	アノール / アノン
43	ナフテン酸 Mn	<5	113.0	25.3	trace	138.3	4.46
47	ナフテン酸 Mo	<5	95.4	32.4	//	127.8	2.95
50	ナフテン酸 Co	<5	70.1	45.7	//	115.8	1.54

共通反応条件 CHP 純度 98.8%, CHP 濃度 0.044 mol/l (反応温度), シクロヘキサン仕込 191 g, 解媒濃度 10 ppm, 分解温度 160°C, 反応圧力 10 kg/cm² (ゲージ), かくはん速度 500 rpm.

全に分解したときの結果を表5に示した。

いずれの触媒の場合も CHP の分解は半減期5分以内であり非常に早く, アノール+アノン収率も 100 mol% を越える。

一方, 生成物分布からみるとアノール/アノン比は各触媒で非常に異なっているが, それはラジカル生成後の連鎖反応にも触媒が寄与しているものと考えられるが, なお詳細な検討を必要とする。

ま と め

従来, シクロヘキサンの酸化機構に関連し CHP の分解が論じられていたが, 溶媒および触媒の効果を合成 CHP を反応物として用いることによって明確にした。その結果は機構的には検討すべき点が多いが, シクロヘキサンを含む溶媒中ではシクロヘキサンが反応系に関与し, 分解率以上にアノール, アノンが得られること, またナフテン酸金属塩触媒を用いた場合, いずれも同程度に加速されるが, 生成物分布は触媒によって異なることを明確にした。シクロヘキサン酸化の場合には上記の結果より, CHP からアノン選択性のある触媒が好ましいが, 今回の実験で触媒の選択に一つの指針を与えたことになるであろう。

本研究の発表を許可された会社当局, ならびに実験に協力された山中光男氏に深く感謝致します。