同様の傾向が認められる。

以上の結果から石炭類の吸着材料としての利用の可能性を考察してみると、低炭化度炭は活性炭と大差ない平衡吸着量を示す場合があるにもかかわらず、価格は活性炭の 30 ないし 100 分の 1 であり、また、吸着後も燃料としての価値はほとんど低下しない²⁾ ので使用後に燃料として利用すれば、再生あるいは後処理の問題もなくなる利点がある。したがって、石炭類をそのまま廃水処理などに吸着材料として利用することにも十分可能性があると考えられる。ただし、一般に石炭類の粒内拡散係数は活性炭のそ

れに比べて小さいから、粒径を相当小さくして吸着速度を早くするか、吸着液との接触時間を長くとれる装置を用いる必要がある。さらに、この石炭類の粒内拡散係数を大きくし、また、大きな吸着質の吸着量を増すためには、石炭類に比較的大きな細孔をもたせる必要があると考えられるのでこの方向で石炭の改質を研究し、続報に報告する予定である。

(1969 年 4 月、日本化学会第 22 年会で一部講演)

本研究を行なうにあたり、石炭試料を提供して下さいの方々に深く感謝致します。

アニオン界面活性剤水溶液中における天然および合成繊維の ζ ポテンシャルと表面吸着量^{*1}

(昭和 45 年 2 月 2 日 受理)

岩 垂 芳 男・佐々木 雅彦・須 沢 利 郎^{*2}

繊維へのアニオン界面活性剤の表面吸着性を研究するために、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液中における天然および合成繊維の ζ ポテンシャルを測定し、これより繊維表面の単位面積当りの活性剤の表面吸着量を求めた。

繊維の ζ ポテンシャルはすべて負であり、この値は CMC 以下では活性剤濃度の増加とともに急激に変化したが、CMC 以上では大体一定となった。さらに濃度が増すと ζ ポテンシャルは再び変化し極小ないし屈曲をへたのち再び大体一定となった。

CMC 以上での活性剤の表面吸着量を算出するために、つぎのような 4 とおりの仮定をもうけた。すなわち、(I) SDS は 1-1 強電解質であり、全濃度にあわせて完全に解離し、単一イオンとして存在する。(II) SDS 水溶液の活動度は CMC 以上では一定である。(III) CMC 以上の SDS 単一イオン濃度は電気伝導度の測定値から得られるそれに等しい。(IV) CMC 以上ではミセルと単一イオンが平衡関係にあり、単一イオン濃度は CMC に等しく、残りはミセル (解離度 0.168) として存在する。

その結果、えられた表面吸着量はいずれの場合も (I) > (III) > (IV) > (II) の順となり、また同じ計算方法では濃度に無関係に、パイレン > 6-ナイロン > カシミロン > ガラス > ビニロン > 木綿の順となった。

1 緒 言

界面活性剤の固体面一特に繊維表面への吸着は洗浄作用の機構を考える上で最も基礎的かつ重要な問題であり、著者らは以前からこの問題に注目して繊維と活性剤水溶液界面における ζ ポテンシャルを測定し、繊維表面における活性剤の吸着性について考察を加えてきた。その結果、陰性繊維へのアニオン活性剤の吸着には van der Waals 力が大きく関与すること、繊維表面の単位面積当りの活性剤の吸着量は活性剤濃度の増加とともに増加し、その値は疎水性繊維ほど大であること、したがってこれらの系における吸着では、繊維と活性剤の疎水基との間の分子間力が重要であることなどが示された¹⁾。

本報では活性剤として既報¹⁾と同様に最も一般的なアニオン活性剤の一つであるドデシル硫酸ナトリウムを用い、特に CMC 付近および CMC 以上の高濃度の活性剤水溶液中における天然 (木綿) および合成繊維 (パイレン、6-ナイロン、カシミロン、ビニロンなど) の ζ ポテンシャルを測定し、これより繊維表面にお

ける活性剤の表面吸着量を算出し、繊維に対する活性剤の表面吸着性について活性剤の CMC との関連において検討した。また活性剤の CMC 以上の高濃度における表面吸着量を ζ ポテンシャルの値から算出するに当たっては、あらかじめ濃度に関していくつかの仮定をもうけ、得られた結果を相互に比較検討した。さらに繊維の膨潤度と活性剤の表面吸着性についても考察した。

2 実 験

2.1 ζ ポテンシャルの測定法

従来と同様、流動電位法によった¹⁾。流動電位の測定には東芝製振動容量形電位計 UFE-26301 H 型を、比伝導度の測定には柳本製電気伝導度測定装置 MY-7 型を用いた。測定温度は $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 、測定溶液には常に塩化ナトリウムを 10^{-4} mol/l 添加した。流動電位 H (mV) と圧力 P (cmHg) との間の直線関係は用いたすべての繊維について、活性剤濃度に無関係に P の一定の範囲内において成立した。一例としてポリプロピレン系パイレン繊維の場合を図 1 に示した。

2.2 表面電荷密度および表面吸着量の算出

既報²⁾で得られた関係式

$$\sigma = \pm \left(\frac{kTD}{2\pi} \right)^{1/2} \left[\sum_j n_j \left\{ \exp \left(-\frac{e_j \zeta}{kT} \right) - 1 \right\} \right]^{1/2} \quad (1)$$

に ζ ポテンシャルの値を代入し、表面電荷密度 σ を計算した。ここで、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 D : 誘電率、 n_j : 単

*1 この報告を「繊維物質への界面活性剤の吸着性と ζ ポテンシャルに関する研究 (第 9 報)」とする。前報 (第 8 報), Y. Iwadare, T. Suzawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 2326 (1970)。

*2 Yoshio IWADARE, Masahiko SASAKI, Toshiro SUZAWA 広島大学工学部応用化学科：広島市千田町。

1) 須沢利郎, 工化, 66, 1002 (1963); 須沢利郎, 湯沢元康, 油化学, 15, 20 (1966)。

2) 須沢利郎, 工化, 63, 148 (1960)。

図1 圧力(P)と流動電位(H)の関係(パイレン)

SDS 濃度 (mol/l) × 10³, ○: 4, ◇: 10, △: 26

位体積当りの j -カチオンまたは j -アニオンの個数, $e_j = Z_j \cdot e$,
 e : 電子電荷, Z_j : j -カチオンまたは j -アニオンの原子価。

繊維表面の吸着量は従来と同様, 活性剤の存在する系の表面電荷密度と活性剤の存在しない系のそれとの差 $\Delta\sigma$ を求め, これより繊維表面の単位面積当りの活性剤の吸着個数を求め, さらに表面吸着量を算出した。ただし, 溶液中のイオン濃度 n_j としてどのような値をとるかが問題となるが, それについては 4・2 で述べる。

2・3 臨界ミセル濃度 (CMC) の測定法

活性剤水溶液の CMC は表面張力法, 伝導度法および粘度法により決定した (温度 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$, 塩化ナトリウム 10^{-4} mol/l 共存)。

2・3・1 表面張力法 表面張力は滴重法により測定した。

2・3・2 伝導度法 比伝導度は柳本製電気伝導度測定装置 MY-7 型で常法により測定した。

2・3・3 粘度法 活性剤水溶液の粘度はオストワルド型粘度計で測定した。詳細については既報³⁾ 参照。

2・4 膨潤度の測定法

ζ ポテンシャル測定後の試料について膨潤度を測定した。すなわち, 遠心分離器により 3000 rpm で 5 分間脱水後, 速やかに膨潤試料を秤量し, $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で 3 時間, 常圧で乾燥し, 絶乾重量を求め, 次式により膨潤度を算出した。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{膨潤試料重量}}{\text{絶乾試料重量}}$$

3 試 料

3・1 繊維

ポリアミド系 6-ナイロン繊維 (東レ製, 末延伸糸, この 4 倍延伸糸は 200 デニール, 30 フィラメントである), ポリビニルアルコール系ビニロン繊維 (倉レ製, 1.4 デニール, 単糸, ホル

ル 34%), ポリアクリロニトリル系カシミロン繊維 (旭

3) 岩垂芳男,

抽出 (室温) し, 脱イオン水で十分洗浄後

日化, 90, 1106 (1969)。

風乾した。木綿繊維 (鐘紡製, 30 番手, 単糸) はまず脱イオン水で洗浄し, つぎにエタノール, エタノールとベンゼン混合溶媒 (体積比で 1:1) で 24 時間室温で抽出し, 再びエタノール, 最後に脱イオン水で十分洗浄した。ガラスはガラス繊維の代りにハリオガラス管 (JIS K-250) を毛細管 (平均外径約 0.4 mm, 平均内径約 0.2 mm, 長さ 23 mm) にひいて用いた。毛細管は重クロム酸混液に浸漬後, 強く吸引しながら脱イオン水で十分洗浄した。

3・2 界面活性剤

アニオン活性剤ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) は, 日本油脂株式会社から提供を受けたものを用いた。アルキル基の組成は, C_{10} 0.9%, C_{12} 96.8%, C_{14} 2.0% である。このものの精製品の純分は 99.4%, 水分は 0.6% であった。表面張力-活性剤濃度 (対数目盛) 曲線に極小は認められなかった。得られた CMC 値を表 1 に示した。

表 1 SDS の CMC (25°C , NaCl: 10^{-4} mol/l)

測定方法	CMC (mol/l) × 10 ³
表面張力法	7.1
比伝導度法	7.6
粘度法	7.0

4 結果と考察

4・1 繊維の ζ ポテンシャルと表面吸着性

4・1・1 活性剤の存在しない場合 図 2 に示したように, 10^{-4} mol/l 塩化ナトリウム水溶液中における繊維の ζ ポテンシャルはいずれも負であり, その値はガラス > カシミロン > パイレン > ビニロン > 6-ナイロン > 木綿の順となった。

供試繊維が負の ζ ポテンシャルを示す原因についてはすでに既

図2 繊維の ζ ポテンシャルと SDS 濃度の関係

△: パイレン ○: 6-ナイロン ▲: カシミロン
 □: ガラス ◇: ビニロン ●: 木綿

報^{1,2,4)}において考察した。ガラスの場合は表面および内部構造について二つの説(不規則網目構造および微相説)があり議論が分れているが、その原子配列からみてガラス表面は酸素原子に富む確率が高く、しかも静電的に不飽和であること、水中においてはガラス表面に水酸イオンの吸着が生じ、これが Si-O-Si 結合を切ること⁵⁾などが負の ζ ポテンシャルを示す原因の一部と考えられる。

4・1・2 活性剤の存在する場合 各種繊維の ζ ポテンシャルと SDS 濃度の関係は図 2 にまとめて示した。

まず、パイレンおよび 6-ナイロン繊維の負の ζ ポテンシャルは、SDS 濃度の低いところでは濃度とともに急激に増大する。これは 4・1・1 で述べたように、繊維表面が負の電荷を帯びているにもかかわらず、SDS アニオンの吸着が濃度の増加とともに急激に増大していくことを示唆しているものと考えられる。このことはまたこれらの系における吸着には、繊維と SDS アニオンの疎水基間にはたらく van der Waals 力などの分子間力が重要であることを示唆するものであろう。

これに対してカシミロン繊維およびガラスでは、CMC 以下において負の ζ ポテンシャルが SDS 濃度の増加とともに逆に急激に低下する。これは繊維表面において、SDS アニオンの吸着による負の ζ ポテンシャルの増大効果よりもイオン強度の増加による電気二重層の圧縮効果の方がより顕著にあらわれたものと思われる。

ビニロン繊維の CMC 以下における ζ ポテンシャル変化はカシミロン繊維およびガラスのそれらによく類似しているが、 2×10^{-3} mol/l に極小が存在する点後二者と異なる。この極小は電気二重層の圧縮効果と SDS アニオンの吸着効果との相殺によって生じたものと思われるが、その成因については目下検討中である。

木綿繊維の負の ζ ポテンシャルは供試料のうちで最も小さく、かつその変化も小さい(SDS 濃度ゼロのときの ζ 値は -29 mV, CMC における値は -32 mV, この間で 3 mV の変化しか認められなかった)。このことは木綿繊維に対する SDS アニオンの表面吸着性が小さいことを示唆するのであろう。

つぎに、活性剤濃度が CMC 以上の高濃度になると、すべての繊維の負の ζ ポテンシャルはほとんど一定となる。この傾向はパイレン、6-ナイロンおよび木綿繊維では CMC の約 2 倍の濃度まで、またカシミロン、ガラスおよびビニロン繊維では約 3 倍の濃度まで認められる。このように、CMC 付近から CMC 以上の広い濃度範囲にわたって負の ζ ポテンシャルが一定であるということは、これらの繊維表面に対する SDS アニオンの吸着量がこの濃度範囲においてほとんど変化ないことを示唆するとも考えられ、またミセル表面への対イオンの固定が大となり、ミセルの解離が抑制されるため実質的なイオン強度の増加も小さく、したがって二重層の圧縮効果も顕著にあらわれないことを示唆するとも考えられる。

活性剤濃度がさらに高くなると、繊維の負の ζ ポテンシャルは再び変化し、極小(パイレンおよび 6-ナイロンの場合)ないし屈曲(カシミロン、ガラス、ビニロンおよび木綿の場合)をへることが認められる。この濃度は、繊維により多少異なるが、既報⁹⁾で明らかにしたように、SDS ミセルの構造変化が示唆される

濃度範囲に大体相当していることから、 ζ ポテンシャルにおけるこれらの変化は SDS ミセルの構造変化に密接な関連があるものと思われる。

さらに濃度が増すといずれの場合も負の ζ ポテンシャルの変化が小となり再び一定となる傾向を示す。この濃度も繊維によって多少異なるが(本研究においてはこの濃度範囲はパイレン、6-ナイロンおよび木綿で $(22-30) \times 10^{-3}$ mol/l, カシミロンおよびビニロンで $(25-30) \times 10^{-3}$ mol/l, ガラスで $(21-28) \times 10^{-3}$ mol/l であった)、その濃度は既報⁹⁾で得られた SDS ミセルの形と大きさが高濃度領域で再び一定となる濃度と大体一致している。

4・2 表面吸着量の算出とその結果

界面活性剤がその水溶液から固体面に吸着するときの吸着等温線において、CMC より高い濃度で一つの極大を認めた報告がいくつかあるが⁶⁻¹³⁾、そのような極大を認めない報告も多く¹⁴⁻²⁰⁾、極大の有無やその成因について未だ結論が得られず、議論されている。

しかし、いずれにしても繊維への界面活性剤の吸着において、その全吸着量と表面吸着量との間には当然密接な関係があるものと考えられるので、つぎに ζ ポテンシャルからえられる各繊維に対する SDS の表面吸着量と上述の文献の全吸着量の結果とを比較検討した。

まず、CMC 以上では式(1)で要求されるイオン濃度 n_j にいかなる値を用いるかによって、えられる結果は著しく相異なる。ここでは便宜上つぎのような 4 とおりの仮定をもうけてそれぞれの場合について表面吸着量を算出した。ただし、CMC 以下ではすべての SDS 分子は 1 価の単一イオンに完全解離しているものと仮定した。

(I) SDS は 1 価-1 価の強電解質であり、全濃度にわたって完全に解離し、単一イオンとして存在する。

(II) CMC 以上では SDS 水溶液の活動度はその濃度に関係に一定であり、その値は CMC に等しい。

- 6) M. L. Corrin, E. L. Lind, A. Roginsky, W. D. Harkins, *J. Colloid Sci.*, **4**, 485 (1949).
- 7) A. L. Meader, B. A. Fries, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1636 (1952).
- 8) R. D. Vold, A. K. Phansalkar, *Rec. trav. chim.*, **74**, 41 (1955).
- 9) A. Fava, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **60**, 890 (1956).
- 10) R. D. Vold, N. H. Sivaramakrishnan, *ibid.*, **62**, 984 (1958).
- 11) H. C. Evans, *J. Colloid Sci.*, **13**, 537 (1958).
- 12) F. H. Sexsmith, H. J. White, Jr., *ibid.*, **14**, 598, 630 (1959); Y. Gotshal, L. Rebenfeld, H. J. White, Jr., *ibid.*, **14**, 619 (1959).
- 13) F. Z. Saleeb, J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, 1965, 911.
- 14) A. S. Weatherburn, C. H. Bayley, *Text. Res. J.*, **22**, 797 (1952).
- 15) M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 1184 (1960).
- 16) 林 誠人, 中沢与四郎, *Radioisotopes*, **8**, 149 (1959).
- 17) 坂井史明, 小森三郎, *油化学*, **14**, 66 (1965).
- 18) J. A. Kitchener, *J. Photogr. Sci.*, **13**, 152 (1965).
- 19) B. E. Gordon, G. A. Gillies, W. T. Shebs, G. M. Hartwig, G. R. Edwards, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 232 (1966).
- 20) J. C. Griffith, A. E. Alexander, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 311, 317 (1967).

4) 須沢利郎, 工化, **64**, 573 (1961).

5) 渡辺宗男, 表面, **1**, 37 (1963).

図 3 $\kappa \sim C$ 曲線から仮定 (Ⅲ) の C_0' の求め方
 C_m : CMC

(Ⅲ) CMC 以上では溶液の電気伝導度に相当するだけ SDS 分子が、単一イオンとして存在する。すなわち、図 3 に示したように、2・3・2 で得られた $\kappa \sim C$ 曲線 (OPQ) の PQ 上の点 S (これは CMC 以上の任意の濃度 C_0 における比伝導度 κ_0 に相当) を通る横軸に平行な直線を引き、これと直線 OP の延長線上の交点 T を求める。この交点 T に相当する濃度 C_0' を C_0 の代りに用いるものとする。

(Ⅳ) CMC 以上ではミセルと単一イオンが平衡関係にあり、単一イオン濃度は CMC に等しく残りはミセルとして存在する。このミセルの解離度は 0.168²¹⁾ とする (ただし、ここではミセルを多価イオンとして扱わず、ミセルを構成している個々の活性剤分子が解離度 0.168 を有しているものと仮定した)。

以上のようにしてえられた結果のうち、6-ナイロン、カンミロンおよび木綿の場合を代表例として図 4~6 に示した。図において、曲線 I~Ⅳ は上述の仮定 (Ⅰ)~(Ⅳ) にそれぞれ対応している。

それによると、繊維表面の単位面積当りに吸着された SDS の量は、CMC まではいずれの場合も濃度の増加とともに漸次増加するが、CMC 以上では計算方法によってその傾向は異なる。しかし、全体的にみれば CMC 以上における表面吸着量の値は繊維の種類にかかわらず、(Ⅰ) > (Ⅲ) > (Ⅳ) > (Ⅱ) の順となった。

まず、図 4 の曲線 I、ⅢおよびⅣでは、表面吸着量が CMC 以上の高濃度で極小をへて、再び増加するが、このような傾向は、Evans¹¹⁾ のビスコースへのオレイン酸ナトリウムおよび酢酸セル

図 4 表面吸着量と SDS 濃度の関係 (6-ナイロン)

図 5 表面吸着量と SDS 濃度の関係 (カンミロン)

図 6 表面吸着量と SDS 濃度の関係 (木綿)

ロースへのアルキル硫酸ナトリウムの吸着において認められた。図 5 の曲線 I および Ⅲ では、表面吸着量が CMC 以上でも濃度の増加とともに漸次増大しているが、このような傾向は坂井ら¹⁷⁾の羊毛への SDS の吸着において認められた。曲線Ⅳでは、表面吸着量が CMC 以上で、濃度に無関係に大体一定値を示している。この傾向は Weatherburn 等¹⁴⁾、林等¹⁶⁾、Kitchener¹⁸⁾ および Griffith 等²⁰⁾の結果と大体同じである。図 6 の曲線 I、ⅢおよびⅣでは、表面吸着量が CMC 以上でも、いずれも濃度とともに漸次増加しており、図 5 の曲線 I とその傾向が類似している。しかし、図 4~6 の曲線Ⅱに類似した吸着等温線は文献の中に見当たらない。ただし、図 2 から明らかなように、CMC 以上での ζ -濃度曲線の形に最もよく対応しているのは、いずれの場合も曲線Ⅱである。曲線Ⅱで、パイレン、ガラス、ビニロンの場合も同様であった。

このように、えられた表面吸着量-SDS 濃度曲線は繊維により、また計算方法によりかなり相異し、従来から知られている吸着等温線の形と必ずしもよい対応を示していない。したがって、仮定 (Ⅰ)~(Ⅳ) のうち、どの仮定がこの場合最も妥当であるか否かの結論はこれらの結果からはえられず、さらに検討する必要がある。

4.3 繊維の膨潤度と表面吸着性

ζ ポテンシャル測定後の繊維試料について膨潤度を測定したところ、表 2 に示すような結果を得た。膨潤度は木綿 > ビニロン > カンミロン > 6-ナイロン > パイレンの順となった。この順序は繊維の垂直方向への毛管的ぬれの順序²²⁾とまったく同じである。

22) 佐貫治夫, 表面, 7, 316 (1969).

21) K. J. Mysels, L. H. Princen, *J. Phys. Chem.*, 63, 1696 (1959).

これに対して、これらの繊維に対する表面吸着量は濃度に無関係に、パイレン>6-ナイロン>カシミロン>ビニロン>木綿の順となった。一例として、表3に CMC における値を示した。

以上の結果から、CMC 以上においても CMC 以下の場合¹⁾と同様に、繊維に対する SDS の表面吸着性は繊維が疎水性であるほどすぐれていることが指摘できる。それ故に、これらの系における吸着には繊維と SDS 分子中の疎水基間にはたらく van der Waals 力などの分子間力が重要な役割を果たしていることが示唆される。

(1968 年 11 月, 第 21 回コロイドおよび界面化学討論会, 1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年会および 1969 年 11 月, 昭和 44 年度油化学研究発表会講演発表)

終りに、繊維を提供していただいた東レ、倉敷レイヨン、旭化成および鐘淵紡績の各社に、また界面活性剤を提供していただいた日本油脂株式会社に深く感謝いたします。

表 2 繊維の膨潤度 (25°C)

繊維	膨 潤 度 (平 均 値)		
	塩化ナトリウム (10^{-4} mol/l) 水溶液	SDS 水 溶 液	
		CMC 以下	CMC 以上
パイレン	1.05	1.04	1.04
6-ナイロン	1.18	1.16	1.15
カシミロン	1.23	1.20	1.14
ビニロン	1.57	1.47	1.41
木 綿	1.60	1.58	1.56

表 3 CMC における各繊維の SDS 表面吸着量 (25°C)

繊維	表面電荷密度 $-\sigma$ (esu/cm ²) $\times 10^{-2}$	$\Delta\sigma$ (電子単位/cm ²) $\times 10^{-11}$	表面吸着量 (mol/cm ² 繊維) $\times 10^{12}$
パイレン	135.0	268	44.5
6-ナイロン	95.9	191	31.7
カシミロン	49.0	79	13.1
ガラス	40.0	59	9.8
ビニロン	26.3	44	7.3
木 綿	19.9	37	6.1

トルエンの水素化におけるメチルシクロヘキセン生成の速度論的挙動^{*1}

(昭和 45 年 3 月 2 日 受理)

吉 田 俊 久・青 沼 孝 正^{*2}

ルテニウム黒触媒を用いてメタノール溶媒中で、トルエンの水素化反応を反応中間生成物の速度論的挙動に注目して検討した。トルエンの水素化反応中に、三種のメチルシクロヘキセン (1 $\gg$ 3 $\sim$ 4-メチルシクロヘキセン) が生成することを確認した。

おのおののメチルシクロヘキセンとトルエン水素化反応の速度を比較して、トルエンの水素化反応が上記の反応中間生成物生成に相当する三つの独立した経路で起ると推定した。

多量に生成する反応中間生成物、1-メチルシクロヘキセンへの初期選択率は水素圧の増大するにつれて減少し、約 20 気圧以上では一定値になる。この挙動を吸着水素と吸着中間体 (一級炭素、二級炭素、三級炭素で吸着している一部水素化された状態にある三種のもの) との間に起こる表面反応機構に基づいて考察した。

1 緒 言

白金族金属触媒は広くつかわれているニッケル、鉄に較べて水素化活性が高く、また特異な選択性をしめすものが多いので、近年、水素化触媒として注目されるようになった。

アニリン、フェノール、アルキルベンゼンなどの水素化反応において、白金族金属触媒を使用した場合、反応中間生成物としてオレフィンが検知されるが、これについては、Siegel¹⁾らによる立体化学的検討がなされている。アルキルベンゼンは、中間生成物、アルキルシクロオレフィンを經由する逐次反応で水素化される^{2,3)}。

本研究は、ルテニウム触媒によるトルエンの水素化反応を反応中間生成物に注目しつつ検討しようとするものである。

2 実 験

2.1 触媒と使用薬品

触媒：日本エンゲルハルト (株) 製の塩化ルテニウムを原料として通常のホルマリン還元法⁴⁾により調製したルテニウム黒を用いた。

トルエン：和光純薬工業 (株) 製特級品を精留し、110.7 $\sim$ 110.8 °C 留分を用いた。溶媒メタノール：和光純薬工業 (株) 製特級品をそのまま用いた。1- および 4-メチルシクロヘキセン：東京科学精機 (株) 製標準物質を用いた。3-メチルシクロヘキセンおよびメチレンシクロヘキサノール：アルドリッチ化学会社 (米国, ミルウォーキー) 製品をマイクロウィドマー精留器で精留したものをを用いた。

水素：低圧反応においては、加熱還元銅、液体窒素温度のアルミナ充填塔を通し精製したが、高圧反応においては、市販ボンベより直接、反応器内に導入した。

2.2 分 析

PEG 400 を 25 wt% 含む C-22 充填銅カラム (長さ 2 m, 内径 4 mm) および ODPN 25 wt% 添加, Celite 545 充填銅カラム (長さ 3 m, 内径 3 mm), 温度 70°C, H₂ キャリヤーガスの流速 50 ml/min, 熱伝導度型ガスクロマトグラフを用いて、反応溶

*1 吉田, 岩本, 慶伊, 工化, 71, 1779 (1968)。

*2 Toshihisa YOSHIDA, Takamasa AONUMA 東京工業大学工学部：東京都目黒区大岡山。

1) S. Siegel, G. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6082, 6087 (1960); *ibid.*, 84, 3132 (1962)。

2) F. Hartog, P. Zwietering, *J. Cat.*, 2, 79 (1963)。

3) S. Siegel, V. Ku, W. Halpern, *J. Cat.*, 2, 348 (1963)。

4) R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, *Ber.*, 54, 121 (1921)。