極性非プロトン溶媒中のナトリウムアマルガムによる
アクリロニトリルの水素化二量化反応^{*1,*2}

(昭和46年2月12日受理)

川 又 元 夫^{*3}

各種溶媒中のナトリウムアマルガムによるアクリロニトリルの水素化二量化反応を検討した。二酸化炭素ガスで反応液の pH を調節しながら、各種溶媒中のアクリロニトリル水溶液とナトリウムアマルガムを槽型の装置内で接触させて反応をおこなった。

各種の溶媒のうち極性非プロトン溶媒の多くはアクリロニトリルの水素化二量化反応に対し促進作用を示したが、溶媒のプロトン非供与性のみではこの種の化合物の作用を説明できず、溶媒の塩基度も考慮しなければいけないことが明らかになった。

極性非プロトン溶媒として *N,N*-ジメチルホルムアミドを使用した場合、アマルガム中のナトリウムの反応速度はナトリウム濃度が約 0.05 wt% 以上ではナトリウム濃度に関係しない 0 次反応であり、それ以下の濃度ではナトリウム濃度に比例する一次反応であった。

アマルガムのかくはん効果に影響を与えるかくはん回転速度、アマルガム深さはいずれも反応速度に大きな影響を与えた。アマルガムと反応液の界面積は反応速度に比例する関係をもつが、アマルガム中のナトリウム濃度の低い側では、アマルガムのかくはん効果のためみかけ上界面積の二乗に比例する速度式を示した。

一定のかくはん効果を示す条件下で測定した反応のみかけの活性化エネルギーは 10°C 付近を境として大きく異なり、低温側では約 20 kcal/mol Na 以上、高温側では 7~9 kcal/mol Na であり、*N,N*-ジメチルホルムアミドの作用は第四アンモニウム塩の作用と異なり、反応液中のアクリロニトリルの拡散にも関係があることを示唆する結果が得られた。

1 緒 言

1,4-ジオキサン (DO) 溶媒中でのアクリロニトリルのナトリウムアマルガムによる水素化二量化反応についてはすでに報告したように、アマルガム中のナトリウムの反応速度はナトリウムの濃度に一次の関係であり、また第四アンモニウム塩触媒の構造の反応成績に対する影響は大きい¹⁾。アクリロニトリルの水素化二量化反応の触媒としては上記第四アンモニウム塩など有機カチオンを有する物質が有効であるが²⁾、さらに二量化促進の作用をもつ物質として、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、*N,N'*-ジメチルスルホキシド (DMSO)、*N*-メチル-2-ピロリドン (*N*-MP)、トリス (ジメチルアミノ) ホスフィンオキシド (HMPA) などの極性非プロトン溶媒がある^{3~6)}。これら極性非プロトン溶媒は大量に使用しなければ二量化反応促進への効果はあらわれないが、その性質から反応の溶媒を兼ねるので都合が多い。

しかし、この種の二量化促進の作用機構はいまだに明らかにされておらず、そのプロトン非供与性のみで説明するにはいくつかの疑問が残っている。そこで、まず基礎的な実験として各種溶媒中での反応を検討した。代表的な極性非プロトン溶媒 DMF を用いた場合の結果は前報⁷⁾に示したように、安全接触をさせる方式、すなわち反応液中へアマルガムを滴下させる塔型反応方式においても、アマルガム粒子内の流動を考慮しなければ、得られた

反応速度を充分に説明するのが困難であったので、本報告ではアマルガム内部のかくはん効果の影響を主に槽型の反応装置を用いてアマルガム中のナトリウム濃度、アマルガムと反応液との界面の面積、かくはん速度、反応温度などの因子の反応速度にあたる影響を測定する方法で実験をおこない、DMF など極性非プロトン溶媒類の二量化促進の作用機構の解明への一歩とした。

2 実 験

2.1 溶媒および反応試薬

反応溶媒は市販の試薬一級品を通常の方法で蒸留精製して用いた。反応に使用した水はイオン交換水を蒸留精製して用いた。アクリロニトリルは三井東圧化学製で、重合防止剤パラヒドロキノンモノメチルエーテル約 25 ppm 含有のものをそのまま用いた。

反応液の pH 調節用の二酸化炭素は昭和炭酸製のボンベ入りのものをそのまま用いた。

ナトリウムアマルガムの調製は既報の方法¹⁾と同じである。

2.2 実験操作

反応器は図1に示したような平底のセパラブルフラスコを用い、反応器内のナトリウムアマルガムと反応液とを接触させて反応をおこなった。アマルガムのかくはんは回転数可変のかくはん機を用いた。かくはん羽根はガラス製で直径 60 mm、厚さ 5 mm、幅 10 mm でフラスコの底から 5 mm の位置にその下端がくるように固定した。反応液のかくはんは特にはおこなわなかったが、反応液の pH 調節のために吹き込む二酸化炭素により充分かくはんされていることを、反応槽各部分の液をサンプリングし、その成分を分析することにより確認した。反応温度の調節は反应用フラスコを水浴に入れ、浴温を調節することによっておこなった。

なお、反応液の組成は特に記さない場合には DMF : アクリロニトリル : 水 = 65 : 15 : 20 (重量比) で実験をおこなった。

2.3 分 析

反応中のナトリウムの反応率は、一定時間ごとにアマルガムをサンプリングし、1 N 硫酸を過剰に加え、ナトリウム分を全量反

*1 この報文を「アクリロニトリルの水素化二量化反応の研究 (第5報)」とする。

*2 前報(第4報)、川又元夫、工化、74、2063 (1971)。

*3 Motoo KAWAMATA 三井東圧化学株式会社大船中央研究所：横浜市戸塚区桂町。

1) 川又元夫、工化、74、912 (1971)。

2) Belg. P., 662661。

3) Belg. P., 672783。

4) Belg. P., 683485。

5) Belg. P., 684829。

6) F. Matsuda, *Tetrahedron Lett.* 49, 6193 (1966)。

7) 川又元夫、工化、74、2063 (1971)。

図 1 水素化二量化反応装置

①: アマルガム, ②: 反応液, ③: 炭酸ガス吹込み口, ④: 排ガス出口 (コンデンサーへ), ⑤: かくはん棒, ⑥: 温度計, ⑦: アマルガムサンプリング口または添加口, ⑧: ウォーターバス

応させ、消費された硫酸を 1 N 水酸化ナトリウムで逆滴定してもとめた。

反応により生成したアジポニトリルおよびプロピオニトリルの分析は島津 GC-1 C 型ガスクロマトグラフィーによった¹⁾。

3 結果および考察

3.1 各種溶媒の促進効果

アクリロニトリルの水素化二量化反応を促進する作用をもつ各種の物質は、第四アンモニウム塩などの有機カチオンを有する物質のグループ²⁾と、DMF などの極性非プロトン溶媒のグループ³⁻⁶⁾に大別される。第四アンモニウム塩などについては、先に速度論的な検討¹⁾、および反応生成物からの検討⁸⁾をおこなった

表 1 各種溶媒の二量化促進効果

溶媒の種類	反応液組成 (g)				反応温度 ^{a,b} (°C)	ナトリウム基準の 効率 (%) ^{a,c}		(PN/ ADN) 重量比
	アクリロ ニトリル	水	溶媒	触媒 ^a		PN	ADN	
DMF	30	20	50	0.33	27	11	78	0.07
DMSO	30	20	50	0.33	28	7.7	80	0.05
N,N-ジメチルアセトアミド	30	30	40	0.33	26	26	58	0.23
N-MP	20	30	50	0.30	28	16	65	0.13
HMPA	25	25	50	0.32	26	3.4	73	0.02
アセトニトリル	25	15	60	1.0	28	72	2.8	13.3
アセトン	25	15	60	1.0	23	52	21	1.4
メチルアルコール	50	10	40	1.0	26	27	18	0.78
イソプロピルアルコール	35	15	50	0.30	25	89	4.8	9.7
tert-ブチルアルコール	20	10	70	1.0	20	57	23	1.4
エチレングリコールジメチル エーテル	20	20	60	0.31	29	75	20	1.9
テトラヒドロフラン	20	10	70	0.30	23	70	20	1.8
1,4-ジオキサン	20	20	60	0.29	24	83	3.4	12
〃	25	5	70	1.0	21	48	11	2.2

^a ヨウ化テトラエチルアルソニウム

^b ±2°C 程度の変動がある。

^c ナトリウムの添加速度は約 2.5 mmol/min, ナトリウム使用全量は 50 mmol。

ので、ここでは極性非プロトン溶媒類がどの程度の効果をもち、また溶媒のどの種の性質が二量化促進効果と関連があるかを知る目的で実験をおこなった。

反応は図 1 の装置で、反応開始時にナトリウムを含まない純水銀を装置内に添加しておき、一定速度でナトリウムアマルガムを添加する方式でおこなった。効果の差を判断しやすくするために反応液中には約 0.3 または 1.0 wt % のヨウ化テトラエチルアルソニウム⁴⁾を添加して反応をおこなった。溶媒はアクリロニトリルと水とを均一に溶解する各種溶媒を用い、特に極性非プロトン溶媒に限定しなかった。それぞれの溶媒によって反応に最適の液組成は異なると考えられるが、定性的な傾向として不均一相の液ではプロピオニトリルの生成が異常に増加する以外は、極性非プロトン溶媒とその他の溶媒との間にはあきらかにその二量化促進効果に差があるので、液組成の規制は厳密にはおこなわなかった。反応成績は生成したプロピオニトリル (PN) とアジポニトリル (ADN) の重量比率 (PN/ADN) とナトリウム基準の選択率で比較した。

結果は表 1 に示したように、極性非プロトン溶媒類があきらかに強い二量化反応促進の効果をあらわし、PN/ADN の値が小さい。アルコール、エーテル、ケトン類はどの種の構造をとっても二量化反応を促進する作用はないと考えられる。しかし、プロトン非依与性の極性溶媒中でもアセトニトリルはほとんど効果がないと判断され、プロトン非供与性のみでこの種の溶媒の作用を説明することはできない。

なお、表 1 中ナトリウム基準の選択率の 100 に満たない部分の大半は水素ガスとして消費されていることが、反応中に得られる排ガスのガスクロマトグラフィー分析などで判明した。

表 2 は使用した各種溶媒の極性と関連をもつ物性値：双極子能率、誘電率^{9,10)}、および塩基度^{11,12)}の文献値を参考までに示したものである。アセトニトリルの効果の低い点からみると、各種溶媒の塩基度と二量化反応促進の効果の強さの間に関連があること

がうかがわれる。この塩基度は NMR 測定によるクロロホルムプロトンの化学シフト (δ 値) の不活性溶媒 (シクロヘキサノ) 中と当溶媒中との差であり、求核的置換反応の速度などと関連のあることが知られている¹²⁾。以上のことから、極性非プロトン溶媒によるアクリロニトリルの二量化反応の促進作用は、反応中間体の生成するといわれているアクリロニトリルのアニオンまたはジアニオン類 ([I] または [II])¹³⁾ と他のアクリロニトリルとが反応する段階 (式 (1) また

8) 川又元夫, 工化, 74, 1364 (1971)。

⁴ 合成法は引用文献 1) を参照。

9) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 II)”, 丸善 (1966), p. 1006, 1227。

10) I. Mellan, “Industrial Solvents Handbook”, Noyes Data Corp., New Jersey, U. S. A. (1970)。

11) T. Cuvigny, H. Normant, *Bull. Soc. chim. France*, 1964, 2001。

12) J. J. Delpuech, *Tetrahedron Letters*, 1965 (No. 25), 2111。

13) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 215 (1964)。

表 2 各種溶媒の物性値

溶媒の種類	双極子能率 (デバイ単位)	誘電率	塩基度* (ppm)
DMF	3.8	39	1.30 (0.78)
DMSO	4.3	49	1.34 (1.05)
<i>N,N</i> -ジメチルアセトアミド	3.8	38	—
<i>N</i> -MP	—	—	—
HMPA	4.3	34	2.03 (1.89)
アセトニトリル	4.0	38	(0.31)
アセトン	2.9	22	0.94
メチルアルコール	1.7	31	—
イソプロピルアルコール	—	19	—
<i>tert</i> -ブチルアルコール	1.7	11	—
エチレングリコールジメチル エーテル	—	—	—
テトラヒドロフラン	—	7.6	0.80
1,4-ジオキサン	0.45	2	0.64

* () 内は文献 11), () 外は文献 10) より。

は (2)) にそれぞれの溶媒が関与していることが推測される。

3.2 アマルガム中のナトリウム濃度

DO 溶媒を使用した塔型の反応においては、アマルガム中のナトリウムの反応速度はナトリウムの濃度に比例する関係にあった。DMF はそれ自体に水素化二量化反応を促進する作用があるが、DO 系における第四アンモニウム塩類とは異なり、反応物のアクリロニトリルに対し等モル程度使用しなければ充分な反応成績が得られない。すなわち、DO 系における第四アンモニウム塩と、DMF との作用は異なり、反応の機構も異なっている可能性がある。よって、DO-第四アンモニウム塩系と比較する意味で、反応速度に対するナトリウム濃度の影響を、各種の初期ナトリウム濃度について検討した。

結果は図 2, 3 に示したように、ナトリウム濃度の高いところと、低いところで反応速度に対する影響の内容が異なる。ナトリ

図 2 高ナトリウム濃度側における反応時間とナトリウム濃度

反応条件 アマルガム表面積：55.13 cm²，アマルガム深さ：2.32 cm
反応温度：36±1℃

図 3 低ナトリウム濃度側における反応時間とナトリウム濃度

反応条件 アマルガム表面積：55.13 cm²，アマルガム深さ：2.32 cm
反応温度：36±1℃

ウム濃度約 0.05 wt% 以上ではナトリウム濃度と時間がほぼ直線関係にあり、反応が 0 次であることを示している (式 (3))。また、これより低いナトリウム濃度ではナトリウム濃度の対数と時間がほぼ直線関係にあり、反応がナトリウム濃度に対し一次の関係であることを示している (式 (4))。

$$-(dC/dt) = k_1 \quad (3)$$

$$-(dC/dt) = k_2 C \quad (4)$$

ここで C はアマルガム中のナトリウム濃度、 t は時間、 k_1 および k_2 は定数。

この結果は、反応の律速段階がナトリウム濃度 0.05 wt% 付近前後で異なることを示唆しており、ナトリウム高濃度側では、アマルガム中のナトリウムの拡散の過程は律速ではなく、おそらく、反応液側の水またはアクリロニトリルの拡散、吸着およびその反応の過程などが律速になっていることが予測される。一方ナトリウム低濃度側では、反応液側の拡散、吸着およびその反応の過程などが反応の速度に影響する可能性も残っているが、アマルガム側のナトリウムの拡散またはその反応の過程は明らかに律速段階に影響を与えていることを示している。

また、ナトリウム低濃度側では DO-第四アンモニウム塩系¹⁾、DMF 系共に反応速度はナトリウム濃度に一次の関係を示し、両系に差はみられなかった。

3.3 かくはん速度

水銀中のナトリウムの拡散定数は $7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}^{14)}$ であり、反応液中のアクリロニトリルの拡散定数 $5 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}^{15)}$ と同程度である。DO 溶媒中ではアクリロニトリルの水素化二量化反応において、アクリロニトリルの拡散過程は律速でないことが推定される¹⁵⁾ ので、同程度の拡散係数をもつアマルガム中のナトリウムの拡散も全反応過程中の律速とならない可能性もある。

14) 電気化学協会編，“電気化学便覧”，丸善（1964），p. 96.

15) 川又元夫，電気化学，39，326（1971）。

かし実際の反応液中のアクリロニトリル濃度は 10~30 wt% 程度、アマルガム中のナトリウム濃度は 0.1~0.01 wt% 程度であり、両物質の拡散量としてはアクリロニトリルが多く、ナトリウムの拡散が律速になることも充分考えられる。さらに、反応速度に対するナトリウム濃度の影響をみた 2 節の実験結果は、低ナトリウム濃度側ではナトリウムの拡散またはその反応の過程が律速になり得ることを示した。以上のことから、アマルガム中のナトリウムの拡散の反応速度に対する影響をより明らかにする目的で、ナトリウムの拡散速度を支配するアマルガムのかくはん速度の反応速度に対する影響を検討した。

結果は図 4, 5 にかくはん速度とみかけの反応速度定数 (式

図 4 高ナトリウム濃度側におけるかくはん回転速度とみかけ反応速度定数

反応条件 アマルガム表面積: 55.13 cm², アマルガム深さ: 2.32 cm
反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度: 0.09 wt%
反応温度: 36±1°C

図 5 低ナトリウム濃度側におけるかくはん回転速度とみかけ反応速度定数

反応条件 アマルガム表面積: 35.66 cm², アマルガム深さ: 3.6 cm
反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度: 0.05 wt%
反応温度: 37±1°C

へ 3), (4) の k_1 , k_2 の値とをプロットして示した。高ナトリウム濃度側での結果 (第 4 図) ではかくはん速度 100 rpm 以下ではかくはん速度の反応速度に対する影響はほとんどなく、このかくはん速度でもアマルガムはかなりの程度かくはんされているので、高ナトリウム濃度側ではアマルガム中のナトリウムの拡散過程は反応速度に影響を与えていないことが確認された。また、100 rpm 以上ではかくはん速度の上昇にともなって、反応速度は急激に増加する。アマルガム表面状態の観察結果では 128 rpm ではあきらかに表面が波立ち、表面積の実質的な増大が起こっている。この事実から、100 rpm 付近からの急激な反応速度の増加の原因の一つとして、反応の場であるアマルガム表面積の増大が考えられる。また、アマルガム層の急激なかくはんはアマルガムと反応液との界面の乱れを生じ、両層それぞれの拡散の性格を、いわゆる分子拡散から乱流拡散に変えてしまうことも考えられる。本反応において、乱流状態で反応をおこなうとナトリウムの反応速度は異常に増加するともいわれており¹⁶⁾、反応液側の拡散などの過程が律速になる可能性の強い高ナトリウム濃度側では、アマルガムの急激なかくはんにより、反応液側のアクリロニトリルまたは水の拡散速度が増し、表面積の増大の効果以上に、反応速度が増加することも考えられる。

一方、低ナトリウム濃度側での結果 (図 5) も概略の傾向は高ナトリウム濃度側の結果と同じであるが、かくはん速度 100 rpm の前後とも、かくはん速度の上昇による反応速度の増加の程度は大きく、低ナトリウム濃度側ほどかくはん速度の反応速度に対する影響の大きいことを示している。この事実は、2 節で示した、高ナトリウム濃度側では少なくともアマルガム中のナトリウムの拡散は律速過程でなく、低ナトリウム濃度側ではこの過程が律速になり得るという考察を支持するものである。

3.4 アマルガム表面積

反応がアマルガムと反応液との界面でおこなわれているならば、反応速度は当然アマルガム表面積に比例すると考えられるので、アマルガム表面積の反応速度への影響を定量的に検討した。反応フラスコの内径を変えることによりアマルガム表面積を変え、アマルガム表面を乱さない一定のかくはん速度でアマルガムをかくはんしながら実験をおこなった。しかし、内径の異なるフラスコ中のかくはん効果をそれぞれ同じにすることは困難なので、反応に使用するアマルガム量を一定にし、また、かくはん羽根はすべて同一のものを使用する方式で実験した。

結果はナトリウム初濃度別に図 6, 7 にアマルガム表面積とみかけの反応速度定数 k_1 , k_2 の値をプロットして示した。

ナトリウム高濃度側の結果 (図 6) は反応速度がアマルガム表面積に比例する一次の関係 (式 (5)) にあることを示している。

$$-(dC/dt) = k_3 S \quad (5)$$

ここで S はアマルガム表面積、 k_3 は定数。

このナトリウム濃度では反応の律速段階はアマルガム側の過程ではないという前節までの結果をあわせて考えると、高ナトリウム濃度側では、アマルガム表面への水またはアクリロニトリルの拡散、吸着またはアマルガム表面での反応の過程などのどれかが律速段階になっていると考えられる。

ナトリウム低濃度側では図 7 に示したように、表面積の二乗と反応速度が直線関係になる二次式 (式 (6)) が得られた。

16) U. S. Pat., 3529011.

$$-(dC/dt) = k_4 CS^2 \quad (6)$$

ここで k_4 は定数。

この実験条件下では、アマルガムかくはん速度の反応速度への影響は大きい。また、使用アマルガム量を一定にした条件下では、アマルガム表面積を大きくするために反応フラスコの径を大きくするとアマルガムの厚みが小さくなり、同じかくはん羽根を使うかぎり、同一の回転速度でもかくはん効果が大きくなることを考えられる。以上のことから、アクリロニトリルの水素化二量化反応がアマルガムと反応液の界面で起こっていれば、反応速度は当然アマルガム表面積に比例するのだから、(6)式の S^2 のうち一乗の S は表面積それ自体であり、他の一乗はフラスコ内径の変化によるかくはん効果の違いが反応速度にあらわれたためと

図6 高ナトリウム濃度側におけるアマルガム表面積とみかけ反応速度定数

反応条件 アマルガム使用量：1.8 kg, かくはん速度：94 rpm, 反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度：0.09 wt %
反応温度：37±1℃

図7 低ナトリウム濃度側におけるアマルガム表面積の2乗とみかけ反応速度定数

反応条件 アマルガム使用量：1.8 kg, かくはん速度：94 rpm, 反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度：0.04 wt %
反応温度：37±1℃

みるべきであろう。

3.5 アマルガムの深さ

前節で、アマルガム表面積と反応速度との定量的な関係を測定した場合、アマルガム中のナトリウムの低濃度側では、アマルガムの深さの違いによるかくはん効果の変化が反応速度に影響を与えていることが判明した。かくはん効果の反応速度への影響は、3節でかくはんの回転速度を要因として検討したが、ここではアマルガムの深さの反応速度への影響という角度から検討した。

実験はアマルガム表面積、かくはん速度を一定にし、使用アマルガム量を変化させることによってアマルガムの深さを変える方法でおこなった。また、アマルガムの深さをあまり深くしすぎると実際のかくはん効果はほとんどなくなり、アマルガム中のナトリウム分析で反応速度を測定すると、アマルガムのサンプリング位置が比較的深いところであるため、みかけ反応速度定数として小さい方に誤差を生ずる。この誤差を防ぐために、反応液側は二酸化炭素吹込みにより充分かくはんされているので、高ナトリウム濃度の実験については、反応液中の生成アジポニトリル濃度の測定からのみかけ速度定数をもとめ、ナトリウム分析からの結果と比較した。

高ナトリウム濃度側の結果は図8に示した。図から明らかのように、ナトリウム濃度分析からのみかけ反応速度も、アジポニトリル濃度分析からのみかけ反応速度も、アマルガムのかくはんが充分おこなわれているアマルガム深さ 4 cm 以下ではほぼ同じであり、どちらの測定法を用いてもよいことがわかる。しかし、深さ 8 cm では明らかに両測定法に差がみられ、実際に反応したナトリウム量を知るには、反応液側のアジポニトリルの分析を用いなければならないことがわかる。

アマルガム深さとみかけ反応速度定数の関係は、アマルガム深さが 4 cm 以下では、深さの逆数とみかけ反応速度定数が直線関係にあり、反応速度式としては (7) 式が得られた。

$$-(dC/dt) = k_5 (1/h - k_6) \quad (7)$$

図8 高ナトリウム濃度側におけるアマルガム深さの逆数とみかけ反応速度定数

反応条件 アマルガム表面積：35.66 cm², かくはん速度：95 rpm
反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度：0.10 wt %
反応温度：37±1℃

●：ナトリウム分析より, ○：アジポニトリル分析より

図 9 低ナトリウム濃度側におけるアマルガム深さの逆数とみかけ反応速度定数

反応条件 アマルガム表面積: 35.66 cm², かくはん速度: 94 rpm
反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度: 0.04 wt %
反応温度: 37±1°C

ここで h はアマルガム深さ, k_5 , k_6 は定数。

また, より信頼できるアジポニトリル分析からの結果でわかるように, アマルガム深さが深くなると反応速度はおそくなるが, 深さ 5 cm 以上からはほぼ一定値になる傾向を示し, この場合も反応の律速がアマルガム中のナトリウム供給側にはないことを示している。

一方, 低ナトリウム濃度の場合も, アマルガム深さ 4 cm 以下ではほぼ同じ傾向を示し, 速度式としては (8) 式が得られた。

$$-(dC/dt) = k_7 C (1/h - k_8) \quad (8)$$

ここで k_7 , k_8 は定数。

3.6 反応の活性化エネルギー

前節までの実験から, アマルガム表面積, 深さおよびかくはん速度は反応速度に影響を与えることが判明した。さらに, これらの条件を一定にすれば, 反応時のアマルガム中のナトリウム濃度によりそれぞれ式 (3) および (4) が成立することも判った。そこで, 反応温度を $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で変化させながら, これらの式を用いてみかけ反応速度定数を求め, 反応の活性化エネルギーを測定した。

結果は図 10, 11 にアレニウスプロットで示した。両図にみられるように, 反応開始時のナトリウム濃度に関係なく, みかけ反応速度定数と絶対温度の逆数は $0 \sim 10^\circ\text{C}$ 付近で折れ線になり, 高温側と低温側で反応の機構が異なることを示している。

図から計算した活性化エネルギーの値は表 3 に示したが, 低温側では活性化エネルギーが高温側の 3 倍近くもあり, DMF の本反応への効果が低温側で低下していることを示唆している。また, DMF の作用が充分と思われる高温側においても, $7 \sim 8.5$ kcal/mol Na の活性化エネルギーを示し, DO 溶媒, 第四アンモニウム塩触媒系での実験結果 ($2 \sim 3$ kcal/mol Na)¹⁾と比較してかなり大きい。

この結果は DO 溶媒, 第四アンモニウム塩触媒系と, DMF を溶媒兼二量化促進剤として使用する系とで反応の機構が異なるこ

図 10 高ナトリウム濃度側におけるアレニウスプロット

反応条件 アマルガム表面積: 35.66 cm², かくはん速度: 89 rpm
反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度: 0.10 wt %

図 11 低ナトリウム濃度側におけるアレニウスプロット

反応条件 アマルガム表面積: 35.66 cm², かくはん速度: 89 rpm
反応開始時のアマルガム中のナトリウム濃度: 0.05 wt %

表 3 反応の活性化エネルギー

	高 温 側 (Kcal/mol Na)	低 温 側 (Kcal/mol Na)
高ナトリウム濃度側*	7.2	20
低ナトリウム濃度側*	8.4	22

* 温度範囲, ナトリウム濃度範囲は図 10, 11 参照

とを示し, 以下のような推論ができる。

第四アンモニウム塩の触媒作用は, そのアマルガム表面への吸着と, 吸着状態でのアクリロニトリルとの相互作用で説明することができる¹⁾。これに対して, DMF は大量に使用しないとその二量化促進の効果があらわれず, 吸着状態での作用は考え難い。またアクリロニトリルの拡散の活性化エネルギーは DMF 水溶液中で $5 \sim 6$ kcal/mol アクリロニトリルであり¹⁷⁾, 高温側での本反応の活性化エネルギーと同程度である。以上のことから DMF の

17) クロノポテンシヨメトリーによる測定結果. 未発表.

効果としては、反応中間体として生成するアニオン (I) またはジアニオン (II) と溶媒和しその挙動を特異にする極性非プロトン溶媒特有の作用だけでなく、上記アニオン類へのアクリロニトリルの拡散を促進する作用もあり得ると考えられよう。

おわりに、本報告の発表を許可された三井東圧化学株式会社に感謝します。また有益な忠告をいただいた東京工業大学関根太郎教授、実験に協力いただいた藤掛史朗、田辺一徳の諸氏に感謝します。

テレフタル酸とエチレンオキシドとの反応における溶媒の影響^{*1}

(昭和 46 年 6 月 14 日 受 理)

桶 田 秀 雄・山神喜三郎・榎 吉 二・谷 敏 行^{*2}

テレフタル酸 (TPA) とエチレンオキシド (EO) との反応により、ビス (β -ヒドロキシエチル) テレフタレートを合成する方法について検討した。

溶媒の使用により反応が促進されるという従来の説に反し、溶媒は反応体を希釈して反応速度の低下をもたらす、むしろ無溶媒系の方が反応が円滑に進行し、反応速度が大きかった。

無溶媒系における反応条件について検討し、次の知見を得た。

- (1) 反応速度は触媒量に対して 1 次、EO 濃度に対して 1 次的に変化する。
- (2) 反応温度は 90~130°C、とくに 110°C 付近が適当である。
- (3) 副生物 (エーテル結合を有する化合物) の生成量は、反応系の EO/TPA モル比により影響されるが、EO 量が十分に多く、かつ反応条件が適切ならば、反応生成物中の含有率は 1.0 mol % 以下で実用上支障はない程度である。

さらに反応生成物をそのまま重合して得られるポリマーの品質について無溶媒法と溶媒法を比較検討し、色調の点では前者がはるかにすぐれ、他の点では両者に差がないことを知った。

1 緒 言

合成繊維の中でポリエステル (ポリエチレンテレフタレート、PET) の生産は最近においてもっとも大きな伸びを示し、ナイロンをしのぎつつある^{*3}。それはその優秀な性質と価格の低下によるものと考えられる。その製造工程が著しく合理化された今日においても、本質的にはほとんどジメチルテレフタレート (DMT) 法によっているが、この方法から脱却し、さらに合理的な製造法が望まれているのが現状である。

著者らはその一法として PET のモノマーとみなされるビス (β -ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) の工業的製造法を開発すべく本研究を行なった。

DMT 法またはいわゆる直接重合法においては、エチレングリコール (EG) と DMT またはテレフタル酸 (TPA) とを反応させて、メタノールまたは水がとれて重合し PET が得られる。

もしエチレンオキシド (EO) を直接に TPA に付加させて BHET が効率よく得られるならば、工程が短縮され合理化される。また TPA はきわめて精製しにくい、BHET は溶媒たとえば水などにより容易に精製されるので、原料 TPA の選択が容易になり、得られた BHET が高純度のため、それから得られる PET の品質も良好である。この点についてはすでに Ludewig が強調している¹⁾。

EO を用いる BHET の製造法については、Imperial Chem. Ind.²⁾, Du Pont³⁾, Mobil⁴⁾, Olin Mathieson⁵⁾ らがすでに研究を行なっているが、これらはいずれも水または有機溶媒を使用している (以下、溶媒法という) ため、収率が不良であるか、操作が複雑で、いずれもまだ工業化されていないようである。

著者らは溶媒法について条件を追究している間に、むしろ無溶媒系において反応が速く円滑に進むことを知り、その反応諸条件を追究し、所期の成果を得たので、以下、1) メチルエチルケトン溶媒法、2) その他の溶媒法、3) 無溶媒法についてその結果を報告する。

2 実 験 方 法

2.1 試 料

TPA: 市販の精製 TPA をそのまま使用した。見掛け密度は 0.81 g/ml。純度は酸価測定値によれば 99.93% であり、不純物として有害とされている 4-カルボキシペンツアルデヒドは 20 ppm 以下である。

EO: 市販品を単蒸留して (重合により生成した不純物のみを除去する) 使用した。

各種溶媒および触媒: 市販 1 級試薬をそのまま使用した。

2.2 付加反応装置

反応装置は SUS 27 製、上下動電磁かくはん式、200 ml オートクレーブを用い、加熱は油浴によった。

^{*1} この報文を「ビス (β -ヒドロキシエチル) テレフタレートの製造に関する研究 (第 1 報)」とする。

^{*2} Hideo OKEDA, Kisaburō YAMAGAMI, Kichiji ENOKI, Toshiyuki TANI 日本曹達株式会社: 東京都千代田区大手町。

^{*3} 1970 年度のアメリカ、日本におけるポリエステル繊維の生産量はポリアミドのそれをこえた (Chem. Eng. News, Feb. 22, 1971)。

1) H. Ludewig, et al. 著, 横内 滯, 中村 至訳, “ポリエステル繊維”, コロナ社 (1967), p. 72, 73.

2) Imperial Chem. Ind., 日本特許第 193097 号。

3) Du Pont, U. S. P. 3, 052, 711, 日本特許第 448305 号。

4) Mobil, 日本特許第 525030 号。

5) Olin Mathieson, 日本特許第 422717 号。