ところで芳香核に先住するアルキル基の立体因子を考えるに、もし、反応中間体として配向型 π -complex を考えるならば上述の見地からすればオルト配向 π -complex は生成しにくいことになり $\sigma_f \rightarrow 0$ になる筈である。 k_T/k_B が 0.4 と云う非常に小さい値を与える $BF_3 \cdot H_2O$ 触媒のもとのイソプロピル化において σ_f は 0.54 と比較的小さい。しかし、 $\sigma_f = 0$ とはかけはなれた値である。また、 k_T/k_B が 1 より小さいことも配向型 π -complex 律速とするときは説明がつけられない。このことを説明するには配向型 π -complex 生成に先立って Dewar 型 π -complex の存在を考えればよい。

中根²⁷⁾らによって確められたように本実験の場合の [D] も 3 成分系の配向型 π -complex であるならば、[C] $\rightarrow$ [D] の転位は先住アルキル基 R の障害によりオルト位よりパラ位への方が容易であらう。また、[C] 生成段階が反応律速ならば [B] の [A] への攻撃は [B] の親電子性と同様立体因子も考慮したとき、[A] の R が H (ベンゼン) であるか CH_3 (トルエン) であるか

は大きな問題となる。すなわち、[B] がベンゼンを選択するかトルエンを選択するかは Dewar 型 π -complex 生成段階で [B] の立体因子と [A] の立体因子、確立因子等により影響を受け、その相乗効果が大きければ結果として [B] はベンゼンを選択するため、トルエンの σ_f も 1 より小さくなってしまおうと考えられる。

このように、攻撃試薬が芳香核を最初に攻撃する段階で立体的因子、確率的因子等にもとづいてベンゼンとトルエンの選択を行なうと考えることにより表 1 の結果の一応の説明はできる。しかし、我々の実験結果の範囲内では、異常性を示す場合は、プロトン酸触媒によるオレフィンのアルキル化の場合であることから、Brown, Olah, 中根らのアルキル化実験 (主としてハロゲン化アルミニウム、ホウ素等の触媒のもとでのハロゲン化アルキルによるアルキル化) との完全な相関については、なお、今後の検討が必要である。

- 27) R. Nakane, A. Natsubori, O. Kurihara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2876 (1964); R. Nakane, A. Natsubori, O. Kurihara, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2876 (1964).

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の速度と触媒の作用^{*1,2}

(昭和 45 年 11 月 13 日 受理)

川 又 元 夫^{*3}

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について検討した。二酸化炭素ガスで反応液の pH を調節しながら、ジオキサン溶媒中のアクリロニトリル水溶液にナトリウムアマルガムを接触させて反応を行なった。アマルガム中のナトリウムの反応速度はその濃度に比例する一次反応であることが明らかになった。

反応液中にトリメチルフェニルアンモニウム塩のような第 4 級アンモニウム塩を添加すると、反応速度が増加し、同時にアクリロニトリルの水素化二量体であるアジポニトリルへの選択率が上がる。しかし、触媒の有無は反応の活性化エネルギーに変化を与えず、いずれも約 3 kcal/mol Na であることがわかった。触媒としては、4 級アンモニウム塩、ヒ素塩、ホスフィン化合物などが有効であるが、特に 4 級アンモニウム塩中の一つの基がフェニルまたはシクロヘキシルのような立体的な大きさを持つことが効果のあることが認められた。また $(CH_3)_3RNBBr$ 型触媒について検討した結果、R が直鎖アルキルの場合、R の炭素数が 6~9 に触媒効果の最低値があること、R が環状物の場合、フェニルでもシクロヘキシルでも強い触媒作用を持つことが明らかになった。

これらの検討の結果から水素化二量化反応における触媒の作用機構について、アクリロニトリルと触媒の相互作用を仮定して考察を行なった。

1 緒 言

アクリロニトリルの水素化二量化反応による 6,6-ナイロンの原料であるアジポニトリルの合成は Knunyants の研究¹⁾ 以後工業界の注目を集め、Monsanto 社の Baizer らによって、同系の Chemstrand 社において工業化される段階にまで発展した。

アクリロニトリルの水素化二量化反応として挙げられる主なもの

*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 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 川又元夫, 電気化学, **39**, (4) 326, (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。

のは大別すると、Baizer らによる直接電解法²⁾、Knunyants により始められ三井東圧社³⁾、ICI 社等⁴⁾ において研究されているアマルガムを使用した間接電解法、Rhone-Poulenc 社、du Pont 社等における鉄、コバルトのカルボニル化合物等を触媒とする触媒法⁵⁾ 等である。このうち直接電解法は既に操業中であり、間接電解法は食塩電解設備の大型化により安価なナトリウムアマルガ

1) I. L. Knunyants, N. S. Vyazankin, *Dokl. Akad. Nauk U. S. S. R.*, **113**, 112 (1957)。

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

3) F. Matsuda, *Tetrahedron Letters*, **49**, 6193 (1966); 日特公, 昭 44-8843, 昭 44-26844, 昭 44-8648。

4) Belg. P., 687345; 日特公, 昭 43-26287。

5) 渡辺芳久, 武田 真, 触媒, **10**, 104 (1968)。

ムが大量に入手できる現状から、工業的に注目され数多くの特許も出願されている。またその反応成績も、アクリロニトリル基準のアジポニトリル収率、アマルガム基準のアジポニトリル収率とも、直接電解法の収率、電流効率と同程度まで進展している。触媒二量化法は最近の錯体触媒化学のいちじるしい発展から、基礎的な研究としても、工業的な観点からも期待されているものと考えられるが、未だ反応の選択性、収率など満足すべきものでないのが現状である。

これらアクリロニトリルの水素化二量化反応の機構について著者は先に直接電解法と間接電解法との関連を示したが⁶⁾、これら両還元反応機構自体についても定説がない。すなわち、直接電解法に関しては Baizer らがその機構を提案しているが、これに対しても各種の異った意見が述べられている⁷⁻⁹⁾。また間接電解法に関しては Knunyants によるラジカル機構、御園生らによる共役酸経由の機構¹⁰⁾、Littlehales らによるアンモニウムアマルガムによる機構¹¹⁾等が提案されている。しかしこれら各反応機構はそれぞれに欠点もあり、さらに対象としている反応の条件の不確定さから反応全体を説明する機構として満足できるものではない。このような現状から本研究では対象をアマルガムによる間接電解法に限って、その詳細な実験を行なうことにより、この反応の機構、特に触媒の作用機構解明に一步近づこうと試みた。

2 実 験

2.1 溶媒および反応試薬

反応溶媒は市販の試薬 1 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により精製した後、蒸留したものを用いた。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。

通常の方法で精製した水銀を陰極とし、純正化学製試薬特級のカセイソーダ水溶液中で電解を行ない、ほぼ所望する濃度のナトリウムアマルガムをつくり、さらにこれに純水銀を添加して適当なナトリウム濃度のアマルガムを調製した。

反応液の pH 調節用の炭酸ガスは昭和炭酸製のボンベ入りのものをそのまま用いた。

2.2 実験操作

反応器は図に示したような径 15 mmφ のガラス管の反応塔を用い、塔上部からアマルガムを滴下して塔部分に充満している反応液と接触させることにより、水素化二量化反応を行なった。アマルガムの滴下速度はアマルガムホルダーの下部のコックの開きでアマルガム滴下ノズル上部にかかる水銀ヘッドの高さを変えることとノズルの孔径を変えることによって調節した。反応液との接触を終ったアマルガムは塔下部から水銀シールされた部分を通

図 1 反 応 装 置

1: アマルガムホルダー, 2: アマルガム滴下圧調節器, 3: アマルガム滴下ノズル, 4: 反応塔, 5: 温度計, 6: コンデンサー, 7: 排ガス, 8: 炭酸ガス, 9: 排水銀

過して外部に連続的にとりだした。

反応中の液 pH の調節は、反応塔下部より炭酸ガスを通して反応によって生成する水酸化ナトリウムと反応させることによって行なった。反応温度は反応塔の二重管になった部分に温度調節をした水を通して行ない、必要に応じて使用アマルガムの加温、冷却も行なった。

特に記さない場合の反応条件は次のとおりである。反応塔高さ(有効液高さ): 60 cm, アマルガム滴下ノズル内径: 1 mmφ, 滴下時水銀ヘッド: 3 cm, アマルガム使用量: 5 kg, 使用アマルガム中のナトリウム濃度: 0.025 wt%, 反応温度: 35~38°C, 反応液組成: アクリロニトリル: 水: ジオキサン=30: 10: 60 (重量比), 触媒: トリメチルフェニルアンモニウムクロリド 0.5 wt%, 炭酸ガス吹き込み割合: CO₂/Na=2 (チャージ量のモル比)。

2.3 分析

アマルガム中のナトリウムの分析は、1 規定硫酸液をアマルガムに過剰に加え、ナトリウム分を全量反応させ、消費された硫酸を 1 規定水酸化ナトリウムで逆滴定してもとめた。

目的反応生成物アジポニトリルおよび副生成物プロピオニトリルの分析は島津 GC-1C 型ガスクロマトグラフィーにより分析した。また条件により生成するエチレンシアンヒドリン、ビスジシアノエチルエーテルも同様にガスクロマトグラフィーにより分析した。分析の条件は表 1 に示した。

表 1 ガスクロマトグラフィーによる分析

	アジポニ トリル	プロピオ ニトリル	エチレンシ アンヒドリン	ビスジシアノ エチルエーテル
充 填 剤	PG* ¹	DGS* ²	PG-A* ³	PG-A
キャリアーガス	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
ガス圧(kg/cm ²)	1.0	0.8	0.8	0.8
温 度 (°C)	200	70	50~200 昇温 (5°C/min)	50~200 昇温 (5°C/min)
カラム長さ (m)	2	4.5	3.5	3.5
保持時間 (min)	9	7	14.0	24.5

*¹ Polyethylene glycol 20 M

*² Diethylene glycol succinate polyester

*³ Polyethylene glycol 20 M, AW-DMCS

2.4 触 媒

反応の触媒として使用した 4 級アンモニウム塩は市販品または

6) 川又元夫, 電気化学, 39, (4) 326 (1971).
ノボテンシヨメトリー”。

7) F. Beck, *Chem. Ing. Tech.*, 37, 607 (1965).

8) Y. Arad, M. Leny, I. R. Miller, D. Vofsi, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 899 (1967).

9) I. Gillet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 2919.

10) 御園生 晃, 長 哲郎, 勝田正樹, 日化第 18 年会予稿集 p. 158 (1965).

11) J. D. Littlehales, B. J. Woodhall, *Discuss. Farad. Soc.*, 45, 187 (1968).

合成品を再結晶法で精製したものである⁹⁾。4 級アンモニウム塩の純度は酢酸溶媒中で酢酸第二水銀を反応させて生成する 4 級アンモニウム酢酸塩を過塩素酸で滴定して求めた。

同じく触媒として使用したヒ素塩はトリアルキルヒ素とヨウ化アルキルとの反応により合成した¹²⁾。

3 結果および考察

アマルガムによるアクリロニトリルの二量化反応は酸性水溶液から弱アルカリ性水溶液中で進行し、アルカリ性ではアクリロニトリルの水とのシアノエチレーション反応が急激に起こり、エチレンシアニドリン、ビスシアノエチルエーテルが生成する。酸性、弱アルカリ性液中での生成物は水素化二量体のアジポニトリルの他にアクリロニトリルの直接水素化物であるプロピオニトリルがある。

アクリロニトリルの直接水素化物であるプロピオニトリルの生成を抑制し、水素化二量体であるアジポニトリルの生成を促進させるには、一般に 4 級アンモニウム塩などの触媒を使用すると効果があるとされている⁴⁾。

3.1 反応速度

アクリロニトリルの水素化二量化反応の速度論的な知見を得る目的で、一定の反応条件下で、反応の塔高さ (有効反応液高さ) を変化させ、アマルガムと反応液との接触時間を変え、それによるアマルガム中のナトリウムの反応率の変化を測定した。この場合反応はアマルガムと反応液との接触時間と有効反応液高さが比例するような条件、すなわちアマルガム滴下ノズルにかかる圧力 (ノズル上の水銀ヘッド) を調節することによって、アマルガムがノズルから出る瞬間の速度を反応液中を落下するアマルガムの終末速度に一致させ、アマルガムが反応液中を落下する速度が反応塔内ではほぼ一定になるような条件で実験を行なった。

その結果を図 2 に示す。図中横軸は反応塔高を、また縦軸はアマルガム中のナトリウムの残存率を対数で示した。この図から明らかなように、反応塔高 h とアマルガム中のナトリウムの残存率 $C_{\text{Na}}^t/C_{\text{Na}}^0$ の間には (3) 式のような関係が示された。

$$\log(C_{\text{Na}}^t/C_{\text{Na}}^0) = k_1 h \quad (3)$$

ここで k_1 は常数、 C_{Na}^0 および C_{Na}^t は反応塔入口および出口のアマルガム中のナトリウム濃度、 h は反応塔高を示す。

(3) 式はまた次のように書きかえることができる。

$$\log(C_{\text{Na}}^t/C_{\text{Na}}^0) = k_2 t \quad (4)$$

ここで k_2 は常数、 t はアマルガムと反応液との接触時間(sec)。

(4) 式はアマルガム中のナトリウムの反応速度がアマルガム中のナトリウム濃度に比例することを表わしているの、これは (5) 式のように書き直すことができる。

$$-(dc/dt) = k_3 C_{\text{Na}} \quad (5)$$

ここで k_3 は常数、 C_{Na} はアマルガム中のナトリウム濃度。

これらの式 (4)、(5) とともに一定の反応条件下のものであり、それぞれの式の常数 k_2 、 k_3 には反応液組成、温度等の因子によ

図 2 反応塔高とナトリウム残存率の関係
アクリロニトリル: 10, ジオキサン 49.5, トリメチルフェニル
アンモニウムクロリド: 0.5 (wt%)
アジポニトリル濃度 ○: 35, ●: 30, ◐: 25 (wt%)

る影響が含まれている。図 2 にも液組成の違いによる常数の変化 (直線の勾配の変化) が定性的にみられ、アジポニトリルの少ない系で常数が大きく、反応が早い傾向がみられる。

反応液組成とアマルガム中のナトリウムの反応速度との関係をさらに詳細に知るために、反応液組成以外の条件を一定にし、アクリロニトリル濃度を 5~25 wt%, 水濃度を 5~20 wt%, ジオキサン濃度を 39.5~54.5 wt%, アジポニトリル濃度を 15~45 wt% の範囲で変化させ、結果を電子計算機を用いて整理した。なお反応塔高は 63 cm で行なった。

計算方法は (6) 式において各常数 K , A , B , C , D を仮定し式の右辺を設定条件から計算し、実験結果として得られる左辺の値と比較し、全実験点数 45 点全体で両数値の差が最も少ない値を与える常数を求めた。

$$\ln(C_{\text{Na}}^t/C_{\text{Na}}^0) = -K[\text{AN}]^A[\text{H}_2\text{O}]^B[\text{DO}]^C[\text{ADN}]^D \quad (6)$$

ここで $[\text{AN}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{DO}]$, $[\text{ADN}]$ はそれぞれアクリロニトリル、水、ジオキサン、アジポニトリルの反応液中のモル分率。

結果は (7) 式のようになる。

$$\ln(C_{\text{Na}}^t/C_{\text{Na}}^0) = -0.965[\text{AN}]^{0.09}[\text{H}_2\text{O}]^{-0.21}[\text{DO}]^{-0.26}[\text{ADN}]^{-0.23} \quad (7)$$

この式から本反応の速度はアクリロニトリル以外の成分の存在により遅くなる方向であり、水、ジオキサン、アジポニトリルは反応を妨害する作用をしていることがわかる。この種の作用の例として考えられることは、アクリロニトリルの反応の場合である水銀表面への吸着量が反応速度に影響を与え、他の成分の存在はそれぞれが水銀表面へ吸着することによって反応を妨害する方向に作用することである。また、水濃度が反応の速度を減少させる方向に作用するという計算結果からみると、水は本反応の水素源であり、反応中に消費されるのであるから、水またはアマルガム上で水から生ずる水素とアクリロニトリルまたはアクリロニトリルの活性化物との反応は早く、水または水素の反応の場合への供給段階は全反応過程の律速とはならないとみることができよう。

3.2 活性化エネルギー

アクリロニトリルの水素化二量化反応に対する触媒効果の温度

12) 小竹無二雄, “大有機化学 (第 18 巻) 有機金属化合物”, 朝倉書店 (1963) p. 297.

依存性に関する知見を得る目的で、式(3)または(4)の成立する条件下で反応温度を種々変化させ、みかけの反応速度定数 k_2 と $1/T$ (T : K) の関係を測定し、反応の活性化エネルギーを求めた。実験の温度範囲は $10\sim 60^\circ\text{C}$ で、実験の種類は生成物としてアクリロニトリルの直接水素化物であるプロピオニトリルの多量に生成する無触媒の条件、生成物としてアクリロニトリルの水素化二量体であるアジポニトリルが多量に生成する触媒 1 wt% 使用の条件、およびその中間的な成績を示す触媒 0.05 wt% 使用の条件の3種である。反応塔入口アマルガム中のナトリウム濃度は 0.03 wt% で実験を行なった。

結果は図3に k_2 と $1/T$ の関係を示し、その結果から計算した活性化エネルギーの値は表2に示した。これらから、①活性化エネルギーは $2\sim 3\text{ kcal/mol Na}$ と非常に低いこと、②生成物に関係なく、つまりプロピオニトリルが主生成物である場合も、アジポニトリルが主生成物である場合も活性化エネルギーはほぼ同じであることの2点がわかる。一般に水素結合程度のエネルギーが数 kcal/mol であることを考えると、本反応の条件でのアクリロニトリルの水素化反応は非常に進行し易いといえる。また触媒の存在によりアジポニトリル生成の割合が増加する条件、すなわち二量化反応が水素化反応より優先して起こる条件では図3の k_2 の値からわかるように、全体の活性化エネルギーはほぼ同じであるのに、反応速度は大幅に増加している。この事実、本反応の触媒効果としては、温度依存性がごく少なく、活性状態をあまり変化させない要因を考えねばならぬことを示している。この種の要因としては、触媒として使用した四級アンモニウム塩が水銀表面に吸着され易いことから¹³⁾、水銀表面付近(反応の場)の活性反応種の濃度が触媒の存在により大幅に増加することなどがあげられよう。例えば触媒が水銀表面に吸着され、その吸着した触媒とアクリロニトリルが水銀表面でなんらかの結合をつくり、水銀表面上の活性なアクリロニトリル濃度を増加させることなどが考えられる。

表2 活性化エネルギー

ADN: アジポニトリル, PN: プロピオニトリル

触媒量 (wt%)	生成物比率(重量比) ADN : PN	活性化エネルギー (kcal/mol Na)
0.00	1 : 10	2.26
0.05	3 : 1	2.92
1.00	20 : 1	2.92

3.3 触媒濃度

二量化反応に効果のある触媒の作用機構を明確にする目的で、反応液中の触媒濃度の反応生成物および反応速度に対する影響を検討した。使用した触媒はトリメチルフェニルアンモニウムクロリドである。結果は反応生成物アジポニトリルとプロピオニトリルへの選択率と使用触媒濃度の関係を図4に、ナトリウムの反応率と使用触媒濃度の関係を図5に示した。両図から明かなように使用触媒量が $0.1\text{ mmol/100 g. soln.}$ から 1 mmol/g. soln. の間で反応速度は急上昇し、アジポニトリルすなわち水素化二量体の生成が急増する。アジポニトリル生成の増加とナトリウム反応速度の上昇が一致することから本反応は

図3 活性化エネルギーの決定
触媒濃度 ○: 1.0, ◐: 0.05, ●: 0.00 (wt%)

図4 触媒濃度と選択率
○: アジポニトリル ●: プロピオニトリル

図5 触媒濃度とナトリウム反応率

水素化と二量化の競争反応^{*4}で、二量化反応が触媒の存在で促進されるために、二量化物がナトリウムと水との反応で生成した水素を消費し、結果としてナトリウムの反応速度も上昇すると考えられる。

触媒使用量の少ないところでプロピオニトリルの生成が多いことから、アクリロニトリルの水素化の過程は全反応中で比較的早い反応であるとみることができよう。また触媒を添加することに

13) P. Delahay, "Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Interscience Pub., New York (1961), Vol.1, p. 95.

*4 前項の結果から両反応はほぼ同じ活性化エネルギーを持つと考えられる。

よりプロピオニトリル生成の相対的な量(プロピオニトリル選択率)も絶対的な量(プロピオニトリル選択率×ナトリウム反応率)も減少している事実, およびナトリウムの反応率は触媒添加により上昇することから, アクリロニトリル二量体の水素化はアクリロニトリル自体の水素化より早いといえよう。

3.4 触媒の種類

有機カチオン, 特に4級アンモニウムカチオンの存在が, アクリロニトリルの水素化二量化反応を促進させ, アジポニトリルの収率を向上させるが¹⁴⁾, どの種の触媒が最も効果があり, 触媒のどのような性質が水素化二量化反応に有効であるかの詳細は明らかでない。これらを十分に検討する目的で触媒の種類を種々変化させ, その効果の程度を測定した。

3.4.1 陰イオンの効果 一般にアクリロニトリルの水素化二量化反応の触媒作用は有機カチオンを生ずる塩のカチオン側にあるといわれているが, ここではまずトリメチルフェニルアンモニウムカチオンを固定し, アニオン側を変化させその影響を検討した。本実験の反応の条件下での生成物は大部分アジポニトリルとプロピオニトリルなので, 反応成績は両生成物のモル比とナトリウムの反応率であらわした。図6および図7から明らかなように, アニオン側の触媒能力に対する効果も大きくはないが無視できない程度ある。

4級アンモニウム塩は有機ポラログラフイーの支持電解質として使用される程充分にイオン化し, 本反応の条件下でも使用触媒のアニリウム塩は, 反応液中でイオン化していると考えられる。しかるに, 触媒のアニオン側の種類により触媒効果に差のあることは, 触媒がイオン対として働いているか, または反応の場であるアマルガム表面へのアニオンの吸着が無視できない程度起こり, その吸着が反応に影響しているといえよう。ただしこの触媒効果のアニオンの種類による差は使用触媒量によって異なり, 図6にみられるように, クロルイオンの場合プロピオニトリルの生成割合(対アジポニトリル)の変化が他のアニオンと比較してゆるやかである。すなわちどのアニオンが最も効果があるかは使用触媒量によって異なるのである。

3.4.2 陽イオンの効果 触媒作用の大部分の効果が触媒塩の陽イオン側にあることは明らかであり, その陽イオンの種類による効果の差はある程度検討されている¹⁴⁾。それらは次のように要約できる。すなわち, アンモニウム, ホスホニウム, スルホニウムなどの陽イオンを生成し得る塩が有効で, 特に4級アンモニウム塩で, 少なくとも二つのアルキル基がメチル, エチル, プロピル, イソプロピル, イソブチル基であるものがよい。しかし実際にはこの範囲に含まれる触媒でも, それぞれにその触媒効果にはかなりの差があり, 著者らの実験では, アニリウム塩系の触媒が最も効果があった。またホスホニウム塩, スルホニウム塩系で効果の大きなものは極く少なく, わずかに, トリトリルホスフィンが水, 空気への安定性も考慮して比較的效果があり, 実際に使用し得る触媒であった。さらにアルソニウム塩がかなりの触媒能を有していることは既に明らかにされている³⁾。

これらの実験のうち比較的触媒効果の大きなものについて, 図8, 9, 10にナトリウムの反応率, プロピオニトリル

図6 触媒の陰イオンの種類と生成物モル比

○: Cl, ●: Br, ●: I, ●: SO_3 - C_6H_4 -CH₃

図7 触媒の陰イオンの種類とナトリウム反応率

○: Cl, ●: Br, ●: I, ●: SO_3 - C_6H_4 -CH₃

図8 触媒の種類とナトリウム反応率

○: C_6H_5 -N(CH₃)₃Cl, ●: CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br
●: (C₂H₅)₄NSO₃- C_6H_4 -CH₃, ●: (C₂H₅)₄AsI

14) Belg. P., 662661; Brit. P., 1063497.

図 9 触媒の種類とプロピオニトリル選択率

○: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, ●: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
 ●: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{SC}_3\text{H}_7^-$, ●: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{AsI}_4^-$

図 10 触媒の種類とアジポニトリル選択率

○: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, ●: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
 ●: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, ●: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{AsI}_4^-$

ル、アジポニトリルへの選択率の触媒濃度による変化を触媒種別に示した。これらの結果は図 4, 5 と同じように、触媒濃度が増加するとナトリウムの反応率が上昇し同時にプロピオニトリルへの選択率が下り、アジポニトリルへの選択率が上るようすを示している。またアルソニウム塩よりアンモニウム塩が、テトラエチルアンモニウム塩よりトリメチルセチルアンモニウム塩が触媒能が大きく、トリメチルフェニルアンモニウム塩は最も効果があることがわかり、4 級アンモニウム塩でも四つの基のうち 1 個が他の 3 個より立体的な大きさを持つことが触媒能を増大させる効果のあることが示されている。

4 級アンモニウム塩の構造の影響をさらに詳細に知るために、 $(\text{CH}_3)_3\text{NRBr}$ 型の塩の飽和直鎖 R の炭素数を変化させた場合の結果を図 11, 12 に示した。両図にみられるように、R の炭素数が 6~9 の場合に触媒能が最低になる。また両図には R がフェニルの場合、シクロヘキシルの場合の結果を炭素数 6 の軸上に示したが、どちらの環状物も直鎖の炭素数 6 の場合よりもかなり強い触媒作用を示している。以上の結果から考えると、4 級アンモニウム塩のカチオンとなる窒素原子の電子的な状態はある程度の条件さえそなわってればそれ程重要でなく、むしろ触媒作用に大きく影響する要因としては、触媒の立体的な構造があると考えられる。

図 11 $(\text{CH}_3)_3\text{NRBr}$ 型触媒の R の炭素数とナトリウム反応率

○: 直鎖アルキル, ●: フェニル, ×: シクロヘキシル

図 12 $(\text{CH}_3)_3\text{NRBr}$ 型触媒の R の炭素数と生成物モル比

○: 直鎖アルキル, ●: フェニル, ×: ミクロヘキシル

図 13 トリメチルトリルアンモニウムヨードのトリル基の種類とナトリウム反応率

○: *ortho* ×: *meta* ●: *para*

さらに触媒の構造の影響を知るために同じ $(\text{CH}_3)_3\text{RNX}$ 型触媒について R がトリル基の場合、フェニル基につくメチル基の位置をオルト、パラ、メタと変化させてみたが、その触媒効果にはあまり差がみられなかった (図 13, 14)。また R をブチル基にした場合、*n*-ブチル, *iso*-ブチル, *sec*-ブチルと変化させた場合は、

図 14 トリメチルトリルアンモニウムヨードのトリル基の種類と生成物モル比
○:ortho ×:meta ●:para

側鎖の位置がN原子に近くなる程触媒効果の低下することがみられた(表3)。この結果から4級アンモニウム塩の窒素に結合する基のうち1個は横への広がりをもつ基である場合が効果があり、しかもその広がりはある程度窒素原子から離れたところにある方がよいといえよう。またある程度(フェニル基程度)横への広がりがあればその先端側(窒素原子から遠い側)の構造はあまり触媒効果には関係しないといえよう。以上の結果から推測すると、トリメチルベンジルアンモニウム塩などが大きな触媒作用をもつ可能性があるが、同物質は還元電位が低く、アマルガムと反応し易く⁴⁾ 実用は困難である。

表 3 トリメチルブチルアンモニウムブロミドのブチル基の種類と反応成績

ブチル基の種類	n-ブチル	iso-ブチル	sec-ブチル
ナトリウム反応率(%)	82.9	78.3	64.2
生成物モル比	0.523	0.594	1.31
使用触媒濃度: 2.6 mmol/100 g. soln. 生成物モル比: プロピオニトリル/アジポニトリル			

3.5 触媒の作用機構の推定

以上記した結果および若干の追加実験の結果から、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の触媒の作用機構について以下記すような推定を行なった。

アマルガム中のナトリウムの解汞反応は水が多量に存在しても中性、アルカリ性では非常におそく、炭酸ガス吹き込み程度の酸性でもあまり早くない。本実験のアクリロニトリルのようなナトリウムと水との反応により生成した水素と反応し得る物質が存在してはじめて解汞反応は早くなる。アマルガム中のナトリウムの解汞によって生成した水素は、アマルガム表面に飽和近く吸着され、水素分子になる反応はおそく(水銀の水素過電圧は高い)、その水素をアクリロニトリルが消費することによってはじめてナトリウムの解汞反応も増進されると考えられる。よって本反応に触媒作用をもち反応速度を増進させる物質とは、この水素とアクリロニトリルの反応を何等かの形で促進させる物質といえよう。

反応速度式(7)においてアクリロニトリル以外の成分の存在はすべて反応速度を減少させる方向に影響している結果と、触媒の有無が反応の活性化エネルギーにほとんど変化を与えていない結果から、触媒の作用は反応の場であるアマルガム表面でのアクリロニトリル濃度を高めるものと推定される。触媒として最も有効な4級アンモニウム塩類は水銀の表面に吸着され易く¹⁸⁾、また触媒の効果も比較的低濃度であらわれている事実から、触媒がアマルガム表面に吸着され、その状態で反応液中のアクリロニトリルのアマルガム表面への拡散または吸着速度を早めることにより、ナトリウムの解汞によって生じた水素の消費速度を増加させると考えられる。

触媒の作用が反応速度だけでなく反応生成物の種類にも影響を与えることは次のように説明できる。直接電解法では反応液中のアクリロニトリルに対する水の割合が減少するとアクリロニトリルの直接水素化物であるプロピオニトリルが減少する²⁾。この事実からアマルガムによる間接電解法でも直接電解法と同じ反応機構を仮定すれば⁹⁾、本実験の反応におけるプロピオニトリルの生成とアジポニトリルの生成は活性化されたアクリロニトリルへの水素とアクリロニトリルとの競争反応の結果と考えられ、両生成物の比率は反応の場における水素とアクリロニトリルの相対的な濃度によって定まるといえよう。触媒の作用がアマルガム表面のアクリロニトリル濃度を高める作用であるならば、触媒の存在は反応速度を増加させるばかりでなく、上記の理由から水素化二量体アジポニトリルの生成割合も増加させる効果もあると考えられる。

4級アンモニウム塩類の中でもテトラノルマルブチルアンモニウム塩はまったく触媒効果を示さず、セチルトリメチル、トリメチルフェニル、トリメチルシクロヘキシルアンモニウム塩など窒素に結合する基の1個だけ立体的に大きな基であるアンモニウム塩が大きな触媒効果を持つことは、先に記したように、触媒の機作としてその立体的な構造が大きく作用し、窒素原子の電子的な状態はある程度の条件さえそなわっていればよいことを示している。

4級アンモニウム塩の触媒作用を説明するために Gillet はテトラエチルアンモニウム塩を例にとり、立体的にアクリロニトリル2分子が、丁度アンモニウムカチオンの間に入る配列を考えたが、4個のエチル基がほとんど同一平面上に並ぶように示しており⁹⁾、4個の窒素に結合する基の一つだけがある大きさを有することが触媒効果を増加させる前記の事実を説明するには不都合である。むしろ水銀表面上の4級アンモニウムカチオンは三つの基を水銀側に向け、他の一つの基は液側をむき、その基にある程度の横への広がりがあることが、アクリロニトリルが水銀表面に近づきさらに活性化されるのに都合がよいと考えられる。

終りに、本研究を発表することを許可された三井東圧化学に、有益な忠告をいただいた東工大関根教授および実験に協力いただいた藤掛史朗、田辺一徳の各氏に感謝します。