プロピレンのオキシシアン化反応における異性体選択性^{*1,*2}

(昭和 45 年 12 月 25 日 受理)

中 島 齊^{*3}

シリカゲルに担持したパラジウムならびに塩化パラジウム触媒によるプロピレンのオキシシアン化を行ない、生成する異性体(メタクリロニトリル、シスおよびトランスクロトノニトリルならびにアリルニトリル)の比率を決める要因について検討した。

パラジウム触媒でのメタクリロニトリル:クロトノニトリル:アリルニトリル比は反応開始時で 5:40:55, 定常状態で 34:50:16 であり、塩化パラジウム触媒では反応開始時, 20:42:37 であった。クロトノニトリルのシス体とトランス体の比率は常に平衡比率であった。アリルニトリルは主として π -アリル配位をしたプロピレンから生成し、メタクリロニトリルは π 配位をしたプロピレンから生成し、クロトノニトリルは両方のプロピレンから生成するものと思われる。パラジウムにシアノイオンなどの配位子が加えられると、プロピレンが π 配位をするようになるのであろう。

パラジウム上での生成ニトリルの逐次異性化を検討した。二重結合移行異性化ならびにシス-トランス異性化が起るが、骨格異性化は起らない。

1 緒 言

オキシシアン化反応はオレフィン化合物のシアン化水素と酸素による酸化的シアン化反応である¹⁻⁴⁾。前報⁵⁾では、エチレンのオキシシアン化反応をとりあげ、触媒表面の状態を検討し、反応機構について考察した。

プロピレンをオキシシアン化すると、シアン化される位置の違いなどにより 4 種の異性体、メタクリロニトリル、シスおよびトランス-クロトノニトリル、アリルニトリルが生成する^{4,6)}。本報告では、プロピレンのオキシシアン化の異性体分布を決める要因について検討し、この面から反応機構について考察を行なった。

2 実 験

反応装置は前報⁵⁾と同じ常圧流通式固定床反応装置を用いた。分析には水素炎イオン化ガスクロマトグラフを用いた。分離カラムはセパチン酸ジオクチルカラム(長さ 3 m)にセパチン酸ジオクチルとポリエチレングリコール-1,500 の混合カラム(混合比 6:4, 長さ 0.6 m)を連結して 67°C で用いた。

パラジウム触媒は塩化パラジウムの塩酸溶液に破砕シリカゲル(洞海化学製, S-25 A)を浸し、湯浴上で乾燥後、水素気流中、300°C で 3 時間還元処理した。中のパラジウムの含量は 0.1 g-atm/l である。塩化カリウムあるいはヨウ化カリウムを触媒に加える場合は、還元後のパラジウム触媒をこれらのカリウム塩の水

溶液に浸し、湯浴上で蒸発乾固した。これらのカリウム塩の添加量は 0.2 g-mol/l 触媒である。塩化パラジウム触媒は上記パラジウム触媒の水素処理前のものである。触媒は石英砂で希釈して反応器に充填した。

プロピレンは高千穂商事より購入した高純度品^{*4}(ボンベ詰)をそのまま用いた。シアン化水素は常法で調製し、同伴蒸発法で反応器に供給した⁵⁾。酸素、窒素、塩化水素はボンベ詰市販品をそのまま用いた。メタクリロニトリル、クロトノニトリル、アリルニトリルは試薬をそのまま用いた。クロトノニトリルはシス体とトランス体の混合物で、アリルニトリルも含んでいた。メタクリロニトリル等のニトリル類はドライアイス-アセトン浴中にこれらのニトリルの入った容器を保持し、乾燥した窒素をキャリアーとした同伴蒸発法で送った。

メタクリロニトリル等の異性化反応は窒素中あるいはプロピレンのオキシシアン化原料混合気体中で行なった。反応温度は 300°C, ニトリル類の濃度は 0.3~0.7 vol%, 原料気体流量は約 200 NTP ml/min, 空間速度は約 2000 hr⁻¹ であった。

プロピレンオキシシアン化は、反応温度 300°C, 原料ガス流量 200 NTP ml/min, 触媒量 0.2~5 ml で行なった。原料ガスはプロピレンを 15 vol%, シアン化水素を 2.5 vol%, 酸素を 5 vol% 含み、塩化水素を加える場合は 5 vol% 加えた。残りは窒素である。

3 結 果

3.1 生成ニトリル異性体間の異性化反応

パラジウム系触媒上、窒素中あるいはオキシシアネーション反応中での、ニトリル異性体間の異性化反応を検討した。

反応条件ならびに結果を表 1 に示した。測定は特に断わらない限り、新鮮な触媒で、反応開始の 1 時間後に行なった。

3.1.1 アリルニトリルの異性化 アリルニトリルのパラジウムならびにパラジウム-ヨウ化カリウム触媒上、窒素希釈下での異性化反応の結果を表 1 の No. 1 および 2 に示した。

どちらの触媒でも、アリルニトリルは 3~4% の残存率でクロトノニトリルへ異性化している。

300°C 附近でのアリルニトリル、シスクロトノニトリル、トラ

^{*4} 純度 98.7%, 残りはプロパン 0.8%, エタン 0.2%, ブタン 0.1%。

^{*1} この報文を「オキシシアン化反応機構の研究(第 2 報)」とする。

^{*2} 前報, 中島 齊, 工化, 74, 1539 (1971)。

^{*3} Hitoshi NAKAJIMA 旭化成工業株式会社技術研究所: 東京都板橋区中台 3 丁目。

1) 小南直也, 中島 齊, 田村亘弘(旭化成), 日特公昭 44-19244。

2) 小南直也, 中島 齊, 木村武夫, 桜井勲男(旭化成), 日特公昭 42-48035, 42-63951, 42-80895。

3) 小南直也, 中島 齊, 田村亘弘, 木村武夫, 桜井勲男, 日化年会予稿集 IV, 358, 359 (昭 42)。

4) N. Kominami, H. Nakajima, T. Kimura, M. Chono, N. Tamura, T. Sakurai, *Bull. Japan Pet. Inst.*, 13 (1), 109 (1971)。

5) 中島 齊, 工化, 74, 1539 (1971)。

6) 小南, 中島, 田村, 未発表。

表 1 異性体間の異性化反応

No.	原料ニトリル	触媒	原料組成 ^{a)} (%)				原料ニトリル濃度 (%)	雰囲気	Sv (hr ⁻¹)	生成ニトリル組成 (%)			
			MAN ^{b)}	cis-CrN ^{c)}	trans-CrN ^{d)}	AlN ^{e)}				MAN ^{b)}	cis-CrN ^{c)}	trans-CrN ^{d)}	AlN ^{e)}
1	アリルニトリル	Pd	0	1.2	~0	98.8	0.34	窒素	2000	1	61	34	3
2	"	Pd-KI	"	"	"	"	"	"	"	0.2	63	32	4
3	"	Pd	"	"	"	"	0.31	オキシシアノ化反応中	2400	0	35	18	48
4 ^{g)}	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0	19	9	72
5	"	Pd-KCl	"	"	"	"	"	"	"	0	63	34	3
6	クロトノニトリル	Pd	0.1	72	25	4	0.44	窒素	2000	0	70	25	5
7	"	Pd-KI	"	"	"	"	"	"	"	0	64	33	3
8	メタクリロニトリル ^{h)}	Pd	"	"	"	"	0.70	"	"	93	4	2	0
9	"	Pd-KI	"	"	"	"	"	"	"	92	5	3	0

共通反応条件：温度 300℃，触媒量 1 ml，特に断わらない限り，各ランにごと新鮮な触媒を使い，反応開始の 1 時間後にデータをとった。

a) 反応管入口でのガス分析， b) メタクリロニトリル， c) シスクロトノニトリル， d) トランスクロトノニトリル， e) アリルニトリル， f) オキシシアン化で生成したニトリル分を控除して組成を求めた， g) 反応開始 7.5 時間後のデータ， h) 原料ガス中のクロトノニトリル， アリルニトリルは分析していないが，原料メタクリロニトリル液中にはクロトノニトリルならびにアリルニトリルは認められない。

ンスクロトノニトリル 3 者の平衡組成は，それぞれ，2~3：58~62：36~38 であるから⁷⁾，ほぼ平衡値に近いところまでアリルニトリルのクロトノニトリルへの異性化が進んでいる。生成したクロトノニトリルのシス体とトランス体の比率はほぼ平衡値である。メタクリロニトリルの生成はきわめて少なく，骨格異性化はパラジウム系触媒上ではきわめて起こり難いことがわかる。

次にオキシシアン化反応下でのアリルニトリルの異性化を検討した。この実験での反応器出口でのニトリル異性体の組成比は表 2 のとおりであった。表 2 の組成比には，オキシシアン化で生成したニトリルが含まれるので，別にアリルニトリルを添加しない場合につき同じ条件，同じロットの触媒で反応を行ない，この時の各ニトリルの反応器出口濃度をアリルニトリルを添加した反応時の反応器出口の各ニトリル濃度から差引いたのち^{*5)}，異性体組成比を求め表 1 の No. 3~5 に示した。いずれのランでもプロピレンの転化率はきわめて小さく，1% 以下と思われる。

表 1 より，オキシシアン化雰囲気でのアリルニトリルのクロトノニトリルへの異性化は窒素雰囲気の場合より抑制されていることがわかる。パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化では，反応開始の 1 時間後から 7.5 時間後までの間でオキシシアン化速度が約 1/2 に低下しているが^{*6)}，アリルニトリルの異性化速度も同じ期間に同じ程度低下している^{*7)}。アリルニトリルの異性化はオキシシアン化と同じ活性点，すなわちパラジウムで起きているのであろう。

塩化カリウムを添加された触媒では，オキシシアン化の雰囲気

表 2 アリルニトリル添加時のプロピレンのオキシシアン化反応^{a)}におけるニトリル異性体組成比

触媒	経過時間 (hr)	生成ニトリル組成 (%)			
		MAN ^{a)}	cis-CrN ^{a)}	trans-CrN ^{a)}	AlN ^{a)}
Pd	1	3	35	18	46
"	7.5	0.6	21	10	69
Pd-KCl	1	3	61	33	3

a) 反応温度 300℃，触媒量 1 ml，空間速度 2400 hr⁻¹，原料ガス組成：プロピレン 15，シアン化水素 2.5，酸素 5，アリルニトリル 0.31%。

7) 大木楠雄，尾崎 萃，触媒，7，309 (1965)。

*5) ニトリル類にはオキシシアン化抑制効果を持つが，その濃度が 0.31% では抑制効果は小さいのでこれを無視した。

*6) 図 1 参照。

*7) 反応開始 1 時間後でアリルニトリルの残存率 48%，7 時間後で 72% であり，仮に異性化速度がアリルニトリル分圧に 1 次とすると，異性化活性は 1~7.5 時間の間で約 1/2 に低下したことになる。

でも，アリルニトリルはほぼ平衡組成までクロトノニトリルに異性化しており異性化活性が高い。塩素イオンはアリルニトリルのクロトノニトリルへの異性化を促進する効果を持つものと思われる。

3・1・2 クロトノニトリルの異性化 クロトノニトリルのパラジウム触媒ならびにパラジウム-ヨウ化カリウム触媒による異性化反応を表 1 の No. 6 および 7 に示した。

クロトノニトリルのメタクリロニトリルへの異性化は起こらない。クロトノニトリルのシス体からトランス体への異性化反応はパラジウム触媒ではあまり起こっていないが，パラジウム-ヨウ化カリウム触媒では，ほぼ平衡組成まで進行しておりきわめて速い。アリルニトリルは原料中に平衡組成近く含まれていたため，クロトノニトリルからアリルニトリルへの異性化はわからない。

3・1・3 メタクリロニトリルの異性化 メタクリロニトリルのパラジウム触媒ならびにパラジウム-ヨウ化カリウム触媒による異性化反応の検討結果を表 1 の No. 8 および 9 に示した。

メタクリロニトリルのクロトノニトリルならびにアリルニトリルへの異性化は，窒素中でもきわめて遅い。

3・2 オキシシアン化反応生成物の異性体分布

主としてパラジウム触媒によるプロピレンのオキシシアン化生成物の異性体分布について検討した。

3・2・1 反応時間経過の影響 プロピレンのオキシシアン化速度の経時変化を図 1 に示した。この時間内での触媒活性変化の主因は触媒がシアン基で覆われてゆくことにもとづくと推定されている⁸⁾。このさいの生成不飽和ニトリルの異性体分布の経時変化を図 2 に示した。

反応開始時，すなわち新鮮な触媒では，アリルニトリルとクロトノニトリルが多く，それぞれ 50，45% を占め，メ

図 1 パラジウム触媒(反応速度)触媒量 ○---○: 5 ml, ○—○: 0.5 ml 反応条件: 温度 300℃，原料ガス流量 200 NTP ml/min，原料濃度: プロピレン 15，シアン化水素 2.5，酸素 5%

8) 中島 齊，工化，74，1539 (1971)。

図2 パラジウム触媒 (異性体比)

○, ●: メタクリロニトリル, □, ■: アリルニトリル, △, ▲: クロトノニトリル, 触媒量: 黒, 破線: 5 ml, 白抜き, 実線: 0.5 ml, 反応条件は図1に同じ

タクリロニトリルは 5% 程度である。時間の経過にしたがって、メタクリロニトリルの比率が増大し、アリルニトリルが減少している。クロトノニトリルの割合はあまり変わらない。触媒量を少なくすると(空間速度を上げると)、異性体分布の経時変化は速くなる。

パラジウム触媒をシアン化水素気流中で処理すると、触媒表面に強吸着したシアン化水素が残る⁵⁾。パラジウム触媒をシアン化水素を 3.2% 含む窒素気流中で、300°C で 1 時間処理してから、プロピレンのオキシシアン化反応を行なった。反応速度ならびに異性体分布の経時変化を、それぞれ図3および4に示した。オキシシアン化速度の経時変化は新鮮な触媒のそれ(図1)と良く似

図3 シアン化水素処理したパラジウム触媒(反応速度)

触媒量: 2 ml, 反応条件は図1に同じ

図4 シアン化水素処理したパラジウム触媒(異性体比)

触媒量: 2 ml, 符号は図2に同じ, 反応条件は図1に同じ

ている。反応開始時の異性体分布はメタクリロニトリル:クロトノニトリル:アリルニトリル=6:51:44 で、新鮮な触媒での反応開始時の異性体分布にほぼ等しい。その後の異性体分布の経時変化は両者(図2と図4)は良く似ている。

オキシシアン化速度ならびに異性体分布の経時変化は、単なるシアン化水素の吸着によりもたらされたのではなく、パラジウムがシアノ基でおおわれる(シアン化される)ことによりもたらされたのであろう。

パラジウム触媒でプロピレンのオキシシアン化を行なったのち、シアン化水素の供給のみを止めた。プロピレン、酸素ならびに窒素はそのまま流し続けた。さきに、エチレンのオキシシアン化で試みた⁵⁾ のと同じように、不飽和ニトリルの生成はシアン化水素を止めたあとでも継続した。図5ならびに図6にオキシシアン化速度ならびに異性体分布の応答を示した。シアン化水素の供給をとめると、アリルニトリルならびにクロトノニトリルの割合が増加し、メタクリロニトリルが減少している。触媒量(接触時間)を変えて同じ実験を行なったところ、アリルニトリルからクロトノニトリルへの異性化が起こっていることが認められた。この逐次異性化反応の影響を除くため、接触時間をゼロ時間以外挿して異性体分布を求めたところ、メタクリロニトリル:クロトノニトリル:アリルニトリル=3:52:46 であった。この組成は新鮮な触媒でのオキシシアン化を行なったさいの、反応開始時の異性体分布にほぼ等しい。

パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化の際、反応開始後 50 分の時点で、空間速度と異性体分布との関係を、空間速度を 2400, 24000, 48000 hr⁻¹ と変えて調べた。空間速度を変えても、異性体分布に差異はなく、逐次異性化反応は、上記空間速度の範囲では無視し得ることがわかった。経過時間をゼロ外挿しても、異性体分布には空間速度による差異は認められなかった。

図5 シアン化水素停止に対する応答(反応速度)

触媒量: 0.2 ml, オキシシアン化反応条件は図1に同じ

図6 シアン化水素停止に対する応答(異性体比)

触媒量: 0.2 ml, 符号は図2に同じ反応条件は図1に同じ

3・2・2 塩化パラジウム触媒での異性体分布 塩化パラジウム触媒について、反応速度と異性体分布を検討し、図7および図8に示した。

パラジウム触媒と異なると、反応開始時においてメタクロニトリルが20%強を占める。また、アリルニトリルとクロトノニトリルの比率が触媒量（接触時間）によって変わっている。図9に経過時間をゼロに外挿した時の触媒量と異性体分布の関係を示した。メタクロニトリルの割合は接触時間を変えても変わらないが、アリルニトリルからクロトノニトリルへの異性化が明らかに認められる。

表3に、接触時間をゼロ時間に外挿したときの塩化パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化の異性体分布を示した。反応経過時間をゼロ時間に外挿してパラジウム触媒と比べると、メタクロニトリルが増え、その分だけアリルニトリルが減っている。反応時間の経過とともに、パラジウム触媒と同じく、メタクロニトリルが増え、アリルニトリルが減っている。

3・2・3 塩化パラジウム触媒によるプロピレンのオキシシアン化のさい、5%の塩化水素も添加した。反応開始の13分後の異

図7 塩化パラジウム触媒（反応速度）

触媒量 ○—○: 0.5 ml, ●—●: 5 ml, 反応条件は図1に同じ

図8 塩化パラジウム触媒（異性体分布）

触媒量: 0.5 ml; ○, □, △, 5 ml; ●, ■, ▲, 符号: 図2参照, 反応条件: 図1に同じ

図9 塩化パラジウム触媒（触媒量-接触時間の影響）

符号は図2に同じ。反応条件は図1に同じ

表3 塩化パラジウム触媒での異性体分布^{a)}

経過時間(min)	0	15
組成(%)		
メタクロニトリル	20	25
クロトノニトリル	42	42
アリルニトリル	37	33

a) 反応条件は図1に同じ。接触時間をゼロ時間に外挿した。

表4 塩化水素の効果^{a)}

HCl (%)	Sv (hr ⁻¹)	組成 (%)		
		MAN ^{b)}	CrN ^{b)}	AlN ^{b)}
0	24000	24	61	15
5	6000	24	60	15

a) 触媒: 塩化パラジウム。反応条件は図1に同じ。

b) 略号は表1に同じ。

性体分布を表4に示した。

塩化水素を加えても、塩化パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化生成物の異性体組成は影響を受けない。

4 考 察

4・1 ニトリルの異性化

パラジウムを含む触媒上で、アリルニトリルのクロトノニトリルへの異性化（二重結合移動異性化）ならびにクロトノニトリルのシス体からトランス体への異性化（立体異性化）が起こるが、メタクロニトリルと他の異性体との間の異性化（骨格異性化）はほとんど起こらない。

触媒へハロゲン化カリウムを加えると、二重結合移動異性化ならびに立体異性化が促進されるが、骨格異性化はやはり起こらない。

異性化反応はオキシシアン化雰囲気の方が、窒素雰囲気よりも遅い。オキシシアン化雰囲気では、触媒は強く結合したシアン基で覆われている^{5), 8)}ため異性化活性が小さくなっているであろう。

塩化パラジウム触媒ならびにハロゲン化カリウムを添加したパ

*8 文献はエチレンのオキシシアン化の研究であるが、プロピレンのオキシシアン化も同じ情況にあることは、本報の図5から推定できる。

ラジウム触媒は異性化活性が、シアン化水素共存下でも、高い。ハロゲンイオンがパラジウムに配位すると異性化活性が向上するのであろう。

4・2 オキシシアン化反応生成物の異性体分布

オキシシアン化と良く似た反応であるプロピレンのオキシアセトキシ化でも、下記のように、オキシシアン化と同じような各種の異性体が生成する⁹⁾。

	オキシシアン化	オキシアセトキシ化
<i>i</i> (イソ) 体	メタクリロニトリル	イソプロベニルアセテート
<i>n</i> (ノルマル) 体		
クロトノ体	クロトノニトリル (シス, トランス体)	<i>n</i> -プロベニルアセテート (シス, トランス体)
アリル体	アリルニトリル	アリルアセテート

荒井ら⁹⁾は気相でプロピレンのオキシアセトキシ化を行ない、パラジウム触媒ではアリル体が 96%、*i* 体が 4% とアリル体 (*n* 体) が圧倒的に多く得られ、パラジウム塩触媒、たとえば、塩化パラジウム触媒では、*i* 体が 73%、アリル体が 27% と、*i* 体の方を多く得ている。クロトノ体はきわめてわずかしき得られていない。荒井らはパラジウム触媒では、プロピレンが π ・アリル型の配位をするため、末端の炭素が攻撃され易く、アリル体 (*n* 体) が優先的に生成し、他方、パラジウム塩触媒では、プロピレンは π 型の配位をとり易く、 π 型の配位をとると中央の炭素の方が攻撃され易く、*i* 体が多く生成すると説明している。

パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化では、反応開始時、*i* 体が約 5%、*n* 体が 95% とパラジウム触媒でのオキシアセトキシ化における *n* 体と *i* 体の割合に一致する。荒井らがオキシアセトキシ化で考えたと同じように、プロピレンが π ・アリル型の配位をすることに、この異性体分布を帰することができ。

n 体の中味を見ると、オキシアセトキシ化と異なっており、クロトノ体がアリル体とほぼ同量生成している。 π ・アリル基の末端の炭素がシアン化されると、水素が (おそらく H^- のかたちで) シアン化された炭素から反対側の端の炭素に移りクロトノニトリルが生成するのであろう。オキシアセトキシ化との違いが生ずるのはシアン基の方が H^- の転位を起こし易い (速度論的原因) かあるいはアセトキシ体の場合、平衡がアリル側に片寄っている (平衡的原因) かのいずれかであろう。

反応時間が経過し、触媒がシアン基で覆われると、*i* 体の割合が増大し 34% に達する。アリル体の割合が減少し、クロトノ体は変わらない。反応をしばらく行なったのち、シアン化水素の供給をとめると、異性体分布は新鮮な触媒でのオキシシアン化のさいの異性体分布に戻る。塩化パラジウム触媒では、反応開始時から *i* 体が 20% を占める。

プロピレンのオキシアセトキシ化での考察と同じように、*i* 体は π 配位のプロピレンから生成すると考えることができる。プロピレンが π 配位をとる理由は二つ考えられる。一つは、カチオン性パラジウムではプロピレンは π 配位をとると考える考え方である。塩化パラジウムの場合は $Pd^{+\delta}-Cl^{-\delta}$ なる分極が容易に考えられるが、触媒がシアン基で覆われた場合も、シアン基がパラジウムから電子を引抜き、 $Pd^{+\delta}-CN^{-\delta}$ なる分極が起こることが考えられる。反応後、プロピレン-酸素で触媒を洗っているとき

に生成するニトリルの異性体分布が反応開始時のそれに戻るのには、シアン基が取り去られると、パラジウム原子は還元されて金属パラジウムに戻るためと考える。

もう一つの考え方は、配位子の効果に帰する考え方である。塩化パラジウムの場合は塩素イオンの配位効果であり、パラジウムがシアン基で覆われた場合は、第一の考え方と同じように、 $Pd^{+\delta}-CN^{-\delta}$ なる分極を考えて、プロピレンが π 配位をとる理由をシアンイオンの配位効果に帰するのである。プロピレン-酸素で洗い出している時に *i* 体が少ないのはシアンイオン配位子が取り去られるためと考える。パラジウム触媒をあらかじめシアン化水素処理しても *i* 体の割合が増えないのはシアン化水素とシアンイオンの配位効果の違いによると考える。なお、シアン化水素処理は触媒活性に対しても影響を与えていない。

この 2 通りの説明は、パラジウム側に注目するか、配位子側に注目するかという、ちょうど裏表の関係にあり、本報の実験結果の説明としてはほぼ等価であろう。しかし、シアンイオン配位子としてシアン化カリウムを触媒に加えておくと、最初から *i* 体の比率が高い⁸⁾。またいろいろな配位子を触媒に加えると、*i* 体の比率がそれぞれ異なる⁸⁾。このような事実を考慮すると、プロピレンが π 配位をするのはパラジウムに対する配位子の効果と考えた方が広い範囲の現象の理解に有利であるように思われる。

クロトノニトリルは反応時間が経過してもあまり比率が変わらない。クロトノニトリルは π ・アリル、 π 両方のタイプで吸着したプロピレンから生成するのであろう。また、クロトノニトリルのシス体とトランス体の比率は常に 6:4 であった。両者に関しては平衡組成で生成するものと思われる⁷⁾。

5 結 論

プロピレンのオキシシアン化反応の生成物の異性体分布を決める要因について検討した。

(1) パラジウムの各ニトリル間の異性化触媒活性は次の順序である。二重結合移行異性化 > シス-トランス異性化 > 骨格異性化 = 0

(2) ハロゲン化カリウムのパラジウム触媒への添加は各ニトリル間の二重結合移行異性化ならびにシス-トランス立体異性化活性を増加させるが、骨格異性化活性へは影響しない。

(3) 塩化パラジウムはパラジウムより各ニトリル間の異性化活性が高い。

(4) パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化において、触媒が新鮮な状態での異性体組成はメタクリロニトリル:クロトノニトリル:アリルニトリル=5:40:55 であり、定常状態 (パラジウムがシアンイオンで覆われた状態) では 34:50:16 であった。塩化パラジウム触媒では、新鮮な状態で、それぞれ、20:42:37 であった。クロトノニトリルのシス体とトランス体の生成比率は、常に平衡組成の 6:4 であった。

(5) 塩化パラジウム触媒でのプロピレンのオキシシアン化のさいに塩化水素を添加しても、触媒が新鮮な状態では、異性体分布は変わらない。

(6) メタクリロニトリルは π 配位のプロピレンから生成し、アリルニトリルは π ・アリル配位のプロピレンから主として生成し、クロトノニトリルは π 配位ならびに π ・アリル配位の両方のプロピレンから生成するのであろう。

9) 荒井弘通, 小島慎二, 藤元 勲, 功力泰碩, 工化, 72, No. 8, 1767 (1969).

(7) シアンイオンで覆われたパラジウムならびに塩化パラジウムでは、配位子（シアンイオンあるいは塩素イオン）の効果によりプロピレンが π 配位をされると考えられる。

発表を許可された会社当局、本研究に先行し、本研究の動機に

なったオキシシアン化反応プロセスの研究に参画された旭化成技術研究所の諸氏（リーダーの小南直也博士、同僚の丁野昌純、田村直弘、木村武夫、桜井勲男を始めとした諸氏）に深謝致します。

オキシシアン化触媒における配位子の効果^{*1,*2}

(昭和45年12月25日受理)

中 島 齊^{*3}

パラジウム触媒を用いるプロピレンのオキシシアン化反応において、いろいろな配位子をカリウム塩のかたちで加えて、配位子の触媒活性ならびに生成物の異性体分布への影響を調べた。分光化学系列で序列の低い配位子ほど触媒活性増大への寄与が大きい。これは、配位子場の弱い配位子ほど、パラジウムと反応中間体のシアンイオンの強過ぎる配位結合を弱め、活性化する効果が大きいためであろう。生成物の異性体分布は配位子の種類により変わることがわかった。同一種のハロゲン原子を含む配位子は、同じ程度の触媒活性の増加をもたらした。これらの配位子はハロゲン原子でパラジウムに配位しているものと思われる。

1 緒 言

オレフィン類のシアン化水素と酸素による酸化シアン化反応、オキシシアン化¹⁻³⁾における触媒のパラジウムへの配位子の効果調べのため、前報⁴⁾に引続いてプロピレンのオキシシアン化をとり上げて、種々の配位子(X)をカリウム塩(KX)のかたちで触媒に加えて、触媒活性ならびに生成ニトリルの異性体分布に対する影響を調べた。

2 実 験

反応装置、分析方法ならびに原料は前報⁵⁾に同じである。実験は通常の流通式固定反応装置で行ない、分析には水素炎イオン化検知式ガスクロマトグラフを用いた。

触媒は塩化パラジウム（日本エンゲルハルド製）を常法でシリカゲル（洞海化学製、S-25 A）に担持し、水素気流中で、300°Cで3時間処理し還元した。このパラジウム触媒をカリウム塩（市販の特級品）の水溶液に浸し、湯浴上で蒸発乾固した。パラジウムの含量は0.1 g-atom/l、カリウム塩はカリウム原子で数えて、0.2 g-atom/lである。

反応温度は特に断らない限り300°C、原料ガスはプロピレン15%、シアン化水素2.5%、酸素5%、窒素77.5%よりなる。空間速度は微分反応として取扱えるように触媒により変えた。標準的空間速度は2400 hr⁻¹である。

3 結果と考察

種々の配位子(X)をカリウム塩のかたちで加えた触媒（パラジウム-KX 触媒）によるプロピレンのオキシシアン化の結果を表1～4に示した。

表1には種々の配位子を分光化学系列の序列にしたがって並べて、それらの触媒への効果を示した。表1より、配位子の分光化学系列における序列とオキシシアン化触媒活性との間には密接な関係が認められる。すなわち、分光化学系列で序列の低い配位子ほど活性へ大きく寄与している。

分光化学系列とは配位子場の強さ、すなわち配位の安定性（強

表1 配位子の効果（分光化学系列との関係）

配 位 子	触 媒 活 性 ^{a)}		選 択 性 (n/i)	
	初 期	3 時間後	初 期	3 時間後
—	37	1.7	7.0	2.0
CN ⁻	1.8	2.1	1.43	1.16
NO ₂ ^{-b)}	4.2	3.2	1.30	1.27
SO ₃ ⁼	9.1	10.4	1.44	1.45
EDTA ^{4--c)}	7.4	—	1.72	—
NCS ^{-d)}	8.7	10.7	2.09	1.26
ONO ₂ ⁻	21.7	13.3	2.08	1.95
OSO ₃ ⁼	15.1	17.7	1.29	1.30
CH ₃ COO ⁻	0.4	1.9	6.68	1.84
F ⁻	4.2	4.6	1.26	1.20
Cl ⁻	62.2	21.2	1.51	1.53
Br ⁻	339	108	1.66	1.84
I ⁻	463	253	1.10	0.92

a) NTP $\mu\text{l}/\text{min}\cdot\text{ml-catalyst}$.

b, d) Nで配位した場合の序列。

c) エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

*1 この報文を「オキシシアン化反応機構の研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、中島 齊、工化、74、1544 (1971)。

*3 Hitoshi NAKAJIMA 旭化成工業株式会社技術研究所：東京都板橋区中台3丁目。

1) 小南直也、中島 齊、田村直弘（旭化成）、日特公 昭 44-19244。

2) N. Kominami, H. Nakajima, T. Kimura, M. Chono, N. Tamura, T. Sakurai, *Bull. Japan Petrol Inst.*, 13, (1) 109 (1971)。

3) 小南直也、有機合成協会誌、27, No. 3, 219 (昭 44)。

4) 中島 齊、工化、74、1544 (1971)。