

# プロピレンとアセトアルデヒドとの共酸化による プロピレンオキシドの合成に関する研究 (第3報)

アセトアルデヒドの自動液相酸化への溶媒効果

武 藤 実  
新 谷 孝 司

## Studies on the Preparation of Propyleneoxide by the Co-Oxidation of Propylene and Acetaldehyde [III]

Solvent Effects on Acetaldehyde Autoxidation

Minoru Muto  
Takashi Shintani

The effect of solvents on the rate of oxygen absorption in the uncatalyzed oxidation of acetaldehyde was investigated at the temperature from 15° to 30°C in ethylacetate, benzene and acetic acid. The results showed that the highest rate of oxygen absorption was obtainable in ethylacetate solvent. The yield of peracetic acid and acetaldehydemonoperacetate to reacted acetaldehyde as well as that of perbenzoic acid in oxidation of benzaldehyde was found higher in ethylacetate solvent.

The air oxidation of acetaldehyde was then carried out in the presence of propylene in ethylacetate and in benzene in the magnetic stirred autoclave, at the temperature of 125°C and the pressure of about 45 Kg/cm<sup>2</sup>. It was considered that the reactivities toward propylene of acetylperoxy radical and peracetic acid affecting the oxidation rate were found different according to solvents used.

### 1. まえがき

プロピレンの加圧液相酸化で、共存するアセトアルデヒドは反応開始剤として作用するのみならず、アセトアルデヒドの酸化により生成するペルオキシアセチルラジカルや過酢酸が、プロピレンオキシド生成反応に大きく寄与していることを第1報で示した。

反応温度が高い場合は、連鎖の活性ラジカルである  $C_3H_5O_2\cdot$ 、 $CH_3CO_3\cdot$  ラジカルの二重結合への附加反応を経由して、エポキシドなどが生成すると考えられる。反応温度が低ければ、 $CH_3CO_3\cdot$  ラジカルより  $CH_3CO_3H$  を経てエポキシドが生成する割合が増し、反応アセトアルデヒド当りのオキシド生成量は増大すると考えられる。一方、ベンツアルデヒドの液相酸化で、過安息香酸の生成量は溶媒により異なることが知られている<sup>1)</sup>。

これらより、酢酸エチル、酢酸メチル、ベンゼン、酢酸を溶媒として、アセトアルデヒドの液相酸化を行い、

酸化速度および過酢酸生成への溶媒効果を検討した。さらに、プロピレン共存下で、アセトアルデヒドを酢酸エチル、ベンゼン溶媒中で加圧酸化し、二、三の知見を得たので報告する。

### 2. 実験方法

#### [1] 試料

アセトアルデヒドはパラアルデヒドに濃硫酸を滴下し、35°C以下で窒素ガスを流通して発生させ、活性アルミナで乾燥後、各溶媒に溶解吸収させた。ベンゼンは市販1級試薬を濃硫酸で洗滌し、カ性ソーダ水溶液で中和後、蒸留してbp 78.1~78.2°Cを採取し、金属ナトリウムで乾燥して使用した。酢酸エチルは市販特級試薬を無水マグネシウムで乾燥後、蒸留してbp 77.1~77.3°Cを採取して使用した。酢酸メチルは、酢酸エチルと同様にして、bp 56.3~56.5°Cを採取して使用した。酢酸は市販特級試薬に無水酢酸(市販特級試薬)を少量加え、蒸留してbp 116.5~119°Cを採取して使用した。酸素

および窒素は 99.9% の市販品を、圧縮空気は酸素と窒素を酸素濃度 21.0vol% に混合して調整し使用した。

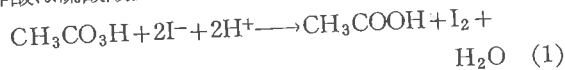
## [2] 実験操作

アセトアルデヒドの自動酸化実験を次の方法で行った。ナス型フラスコに長枝管をつけたガラス製反応器(容積 300cc)に、溶媒にアセトアルデヒドを溶解した反応液 150cc を入れ、酸素ガスビュレットにつなぎ、反応器を振巾 40mm で往復振トウし反応を開始する。酸素吸収速度への拡散抵抗の影響をあらかじめ検討し、往復回数 300rpm 以上では拡散律速とならぬことが判明したので以後の実験はすべて 400rpm で行った。反応器は恒温槽(±0.5°C)に浸し、酸素ガスビュレットは恒温槽と同一温度に保たれている。反応器中の酸素分圧は 160 mmHg (窒素分圧 600mmHg) として、反応に消費した酸素は酸素ガスビュレットより補い、酸素吸収量はビュレット中の酸素減少量より求めた。反応液の分析用試料は、反応途中に振トウを中断して採取した。

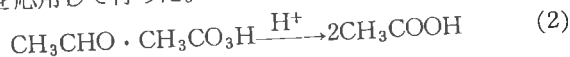
プロピレン共存下でのアセトアルデヒドの加圧液相酸化実験は第 1 報と同一である。

## [3] 分析法

アセトアルデヒドの自動酸化による主生成物は、過酢酸、アセトアルデヒドモノペルアセテート(以後 AMP と略す)、ジアセチルペルオキシド、酢酸、無水酢酸で<sup>2)</sup>、反応生成物中のアセトアルデヒド、過酢酸、全過酸化物、酢酸(無水酢酸との含量)について分析した。過酢酸は硫酸酸性で(1)式に従い定量分析される。



酢酸溶液中では(1)式の反応速度は速いが、ベンゼン溶液中では遅いので、硫酸、水を共存させて分析した。ジアセチルペルオキシドは I<sub>2</sub> を遊離するが、鉍酸溶液中でも遊離速度が遅い<sup>3)</sup>。AMP の分析は硫酸による分解反応を応用して行った。



過酢酸の水酢酸溶液とアセトアルデヒドの水酢酸溶液を 20°C で混合反応させ平衡に達した後、試料 30cc に水 40cc, 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 10cc を加え AMP を硫酸で接解分解し、AMP の分解速度を測定し、Fig.1 のごとく活性酸素の減少速度を得た。各組成の分析法は次の通りである。

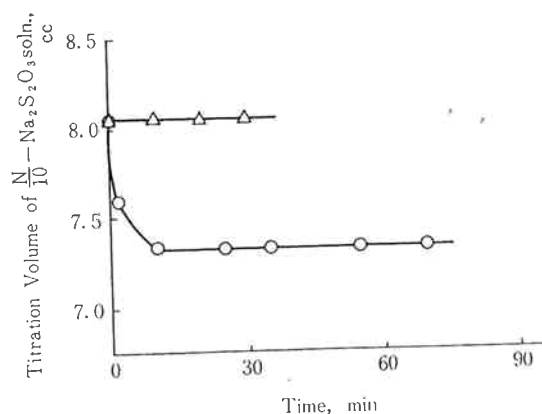


Fig. 1 Decomposition rate of AMP  
○ : in the presence of sulfuric acid  
△ : in the absence of sulfuric acid

アセトアルデヒド：試料を10倍に希釈し、2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 10cc、水 40cc 中に採取し、20min 放置後 KI を加え遊離する I<sub>2</sub> を  $\frac{N}{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で還元し、次に  $\frac{N}{20}$ -

NaHSO<sub>3</sub> 溶液 50cc を加えて 90min 放置する。 $\frac{N}{10}$ -I<sub>2</sub> 溶液で未反応 NaHSO<sub>3</sub> を定量した後、NaHCO<sub>3</sub> で PH を 9~9.5 にし、再び遊離する NaHSO<sub>3</sub> を  $\frac{N}{10}$ -I<sub>2</sub> 溶液で定量し、CH<sub>3</sub>CHO と固定していた NaHSO<sub>3</sub> を以ってアセトアルデヒド量とした。

過酢酸：2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 10cc、水 40cc の溶液中に試料を採取し、20min 室温にて放置する。KI を加え 5min 放置し、遊離する I<sub>2</sub> を  $\frac{N}{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で滴定し、これを過酢酸とした。

全過酸化物：水酢酸 50cc 中に試料 5~10cc を採取し、結晶 KI 約 1~2g を加え 10min 放置後遊離した I<sub>2</sub> を  $\frac{N}{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で滴定し、全過酸化物とした。

AMP：全過酸化物より過酢酸の差を AMP とした。

酢酸：試料をエチルアルコール存在下で  $\frac{N}{20}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液で中和滴定し酢酸とした。この場合無水酢酸との含量が測定される。

プロピレン共存下でのアセトアルデヒド加圧液相酸化実験での分析法は第 1 報と同様である。

## 3. 実験結果および考察

[1] アセトアルデヒドの自動酸化への溶媒効果

アセトアルデヒド初濃度 0.5~1.2mole/l で、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸、水の各種溶媒中でアセトアルデヒドの自動酸化速度を測定した。水溶媒中での酸素吸収速度は非常に遅い。各種溶媒中の不純物(とくに水)は誘導期を長くし、再現性を与えないので、

溶媒中の不純物の除去に留意した。酸素吸収速度に対する酸素分圧の影響をみるため、アセトアルデヒド初濃度 0.94~1.06mole/l, 反応温度 30°C, ベンゼン溶媒中で酸素分圧を変えて酸素吸収速度を測定した。酸素分圧 160, 760mmHg で、酸素吸収速度はおおの3.32×10<sup>-5</sup>, 7.38×10<sup>-5</sup> mole/l. sec を得た。酸素吸収速度は酸素分圧に関して  $\frac{1}{2}$  次の関係<sup>4)</sup> がほぼ成立している。以後の実験はすべて酸素分圧160mmHgで行った。

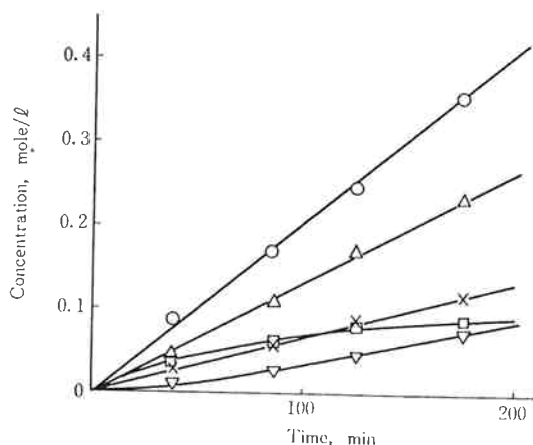
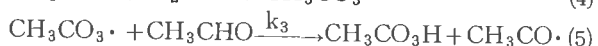
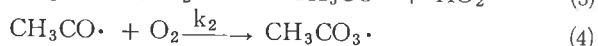


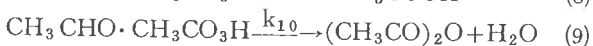
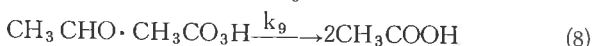
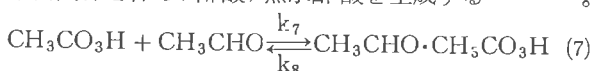
Fig. 2 Analytical results of a typical experiment at 25°C in ethylacetate, ○ : acetaldehyde reacted, △ : oxygen absorbed, × : peracetic acid, □ : AMP, ▽ : acetic acid+acetic anhydride

アセトアルデヒド自動酸化で、酸素吸収量, アセトアルデヒド反応量, 過酢酸生成量, AMP 生成量, 酢酸生成量の経時変化の一例を Fig.2 に示した。酸素吸収量, アセトアルデヒド反応量は, 反応初期では時間に対して直線的に増大するが, 反応開始 3 hr 後は酸化速度は次第に低下する。酸素吸収速度を初期の直線部より求め, ベンゼン, 酢酸エチル, 酢酸, 酢酸メチルの各溶媒について測定した結果を Tab.1 に示した。

アセトアルデヒドの液相自動酸化はラジカル反応で進行することが知られ, その機構は酸素分圧が高い場合次のごとく考えられている<sup>2) 5) 6)</sup>。



生成した過酢酸は未反応アセトアルデヒドとの間に, 次の平衡関係を保ち, 酢酸, 無水酢酸を生成する<sup>2,7,8,9)10)</sup>。



過酢酸の熱分解反応は, 反応温度 30°C 以下でアセトアルデヒドが共存する実験条件では, 無視できることが確められた。アセトアルデヒド, 酸素の物質収支より,

Tab. 1 Effect of Solvents on Oxidation of Acetaldehyde

| No. | Solvent       | Temperature °C | Initial concentration of Acetaldehyde mole/l | Absorption rate of Oxygen mole/l. sec | Formation rate of total peroxide mole/l. sec | $k_9+k_{10}$ 1/sec   |
|-----|---------------|----------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|
| 1   | Benzene       | 15             | 1.05                                         | $1.53 \times 10^{-5}$                 | $0.73 \times 10^{-5}$                        | $5.2 \times 10^{-5}$ |
| 2   | "             | 20             | 0.91                                         | 1.20                                  | 0.73                                         | 8.5                  |
| 3   | "             | 25             | 1.03                                         | 1.90                                  | 0.85                                         | 12.0                 |
| 4   | "             | 30             | 1.06                                         | 3.32                                  | 0.93                                         | 20.2                 |
| 5   | Ethylacetate  | 15             | 1.01                                         | 1.37                                  | 0.88                                         | 2.7                  |
| 6   | "             | 20             | 1.01                                         | 2.07                                  | 1.6                                          | 3.8                  |
| 7   | "             | 25             | 1.04                                         | 2.45                                  | 1.8                                          | 5.2                  |
| 8   | "             | 30             | 1.04                                         | 3.35                                  | 2.2                                          | 7.0                  |
| 9   | Acetic acid   | 20             | 1.02                                         | 0.57                                  | —                                            | 8.4                  |
| 10  | "             | 25             | 0.73                                         | 0.62                                  | —                                            | 23                   |
| 11  | "             | 30             | 1.08                                         | 1.89                                  | —                                            | 58                   |
| 12  | Methylacetate | "              | 1.06                                         | 2.12                                  | 1.6                                          | 3.7                  |

反応アセトアルデヒド  $\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]$  と反応酸素  $\Delta[\text{O}_2]$  との間に次の関係式を得る。

$$\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{\Delta[\text{O}_2]} = 2 \quad (10)$$

反応中のアセトアルデヒド濃度、過酢酸濃度および酸素吸収量より (10) 式を吟味すると満足される。Fig. 3 にその様子を示した。これより過酢酸の分析法を考慮し、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$  ラジカルと  $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$  ラジカルとの停止反応や、酢酸と過酢酸の反応によるジアセチルペルオキシド生成量は実験条件下では無視できる。

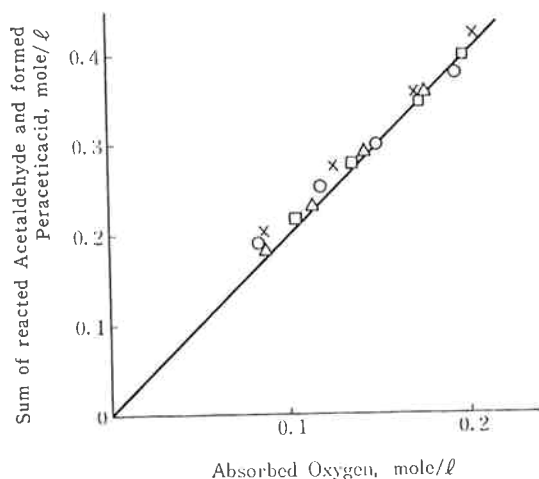


Fig. 3 Stoichiometry of reaction showing equation (10) for Oxidation of Acetaldehyde in Benzene at various temperature,  $\circ$  : 15°C,  $\triangle$  : 20°C,  $\square$  : 25°C,  $\times$  : 30°C

(3)~(6)式より酸素吸収速度を

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1.5} \quad (11)$$

として、酸素吸収速度の温度変化より  $\frac{1}{2}E_1 + E_3 - \frac{1}{2}E_6$  の値を各溶媒について求めると、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸についてのおのおの 12.3, 11.0, 8.7 kcal/mole を得た。各溶媒について  $E_3 = 4.0$ ,  $E_6 = 1 \text{ kcal/mole}^{11)}$  の値が適用できるとすれば、 $E_1$  の値は各溶媒についてのおのおの 17.6, 15.0, 10.4 kcal/mole となる。

Tab. 1 より酸素吸収速度は酢酸エチル > ベンゼン > 酢酸の順に低下することがわかる。Howard と Ingold<sup>12)</sup> および Hendry<sup>13)</sup> らはスチレン、テトラリン、クメン、シクロヘキセンを各種溶媒中で、AIBN を開始剤として酸化し、ペルオキシラジカルによる水素引抜き反応での双極子構造が連鎖生長反応の遷移状態に寄与するとして、溶媒の極性と  $k_3/k_6^{1/2}$  の値の間に若干の相関関係を見出した。それに従えば、アセトアルデヒド酸化での  $k_3/k_6^{1/2}$  の値は酢酸 > 酢酸エチル > ベンゼンの順に小さくなる。酸素吸収速度の実測値より算出した  $k_1^{1/2}$  ( $k_3/k_6^{1/2}$ ) の値は酢酸エチル > ベンゼン > 酢酸の順に小さくな

る。これより  $k_1$  は酢酸エチル、ベンゼンについてはほぼ等しくなるが、酢酸については異常に小さい。

一般に炭化水素の自動酸化で、水の存在は酸化速度を低下させることが知られている。アセトアルデヒドの酸化で、水の酸素吸収速度への影響を、反応温度 30°C で酢酸および酢酸エチル溶媒について調べ、その結果を Tab. 2 および Fig. 4 に示した。

Tab. 2 Effect of Water on Oxidation of Acetaldehyde temperature : 30°C

| No. | Solvent      | Water mole/l | Initial concentration of Acetaldehyde mole/l | Absorption rate of Oxygen mole/l. sec |
|-----|--------------|--------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|
| 13  | Ethylacetate | 0.37         | 1.10                                         | $0.92 \times 10^{-5}$                 |
| 14  | "            | 0.74         | 1.11                                         | 1.42                                  |
| 15  | "            | 1.86         | 1.14                                         | 0.63                                  |
| 16  | "            | 3.70         | 1.10                                         | 0.23                                  |
| 17  | Acetic acid  | 0.19         | 1.08                                         | 2.68                                  |
| 18  | "            | 0.64         | 1.05                                         | 1.50                                  |
| 19  | "            | 1.11         | 1.04                                         | 1.17                                  |
| 20  | "            | 3.70         | 1.04                                         | 0.50                                  |

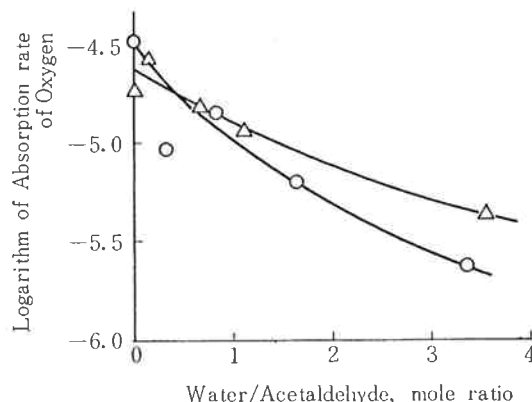
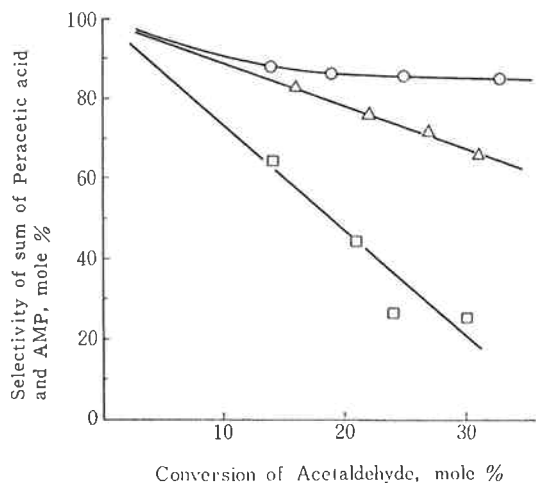


Fig. 4 Effect of Water on absorption rate of Oxygen,  $\circ$  : ethylacetate,  $\triangle$  : acetic acid

アセトアルデヒドの C-H 結合<sup>14)</sup> への水の影響を IR 吸収スペクトルで測定し、酢酸エチル溶媒中では 2735→2730 $\text{cm}^{-1}$ , 2830→2805 $\text{cm}^{-1}$  と低波数側に shift することが認められた。

これらより溶媒中の水はラジカル吸収剤としての効果以外に、アセトアルデヒドとの水和反応により C-H 結合を安定化し<sup>15) 16)</sup>, 酸化抑制剤として作用すると考えられる。

反応液中の全過酸化物濃度の経時変化より全過酸化物生成速度を算出し, **Tab.1** に示した。酢酸溶媒中では全過酸化物濃度が小さいので, 生成速度は省略した。アセトアルデヒド反応量に対する過酸化物 (過酢酸+AMP) 収率とアセトアルデヒド反応率との関係は, **Fig.5** に示すごとく溶媒によって異なる。



**Fig. 5** Yields of sum of Peracetic acid and AMP at 25°C in various solvents, ○ : ethylacetate, △ : benzene, □ : acetic acid

これは, (5) 式で生成した過酢酸が (7), (8), (9) 式の反応で消失するときの速度は溶媒により異なり, 過酢酸およびAMP生成に好ましい溶媒は酢酸エチルであることを示す。

Dickら<sup>1)</sup>は, オゾンを開始剤として, ベンツアルデヒドの自動酸化を 25°C で各種溶媒を用いて行い, 過安息香酸収率が有機溶媒により異なることを示し, 酢酸エチルなどエステル類が最適であることを示した。この傾向はアセトアルデヒドの酸化の場合にも認められた。

過酸化物中の AMP 濃度は (7) 式の平衡恒数により定まる。平衡恒数  $K = k_8/k_7$  をアセトアルデヒド, 過酢酸, AMP 各濃度より算出した。その一例を **Tab.3** に示す。

**Tab. 3** Equilibrium constant of equation (7) in Oxidation of Acetaldehyde in Ethylacetate temperature : 25°C

| Time min | $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\text{COOOH}]}{[\text{AMP}]}$ moe/l |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 70       | 0.81                                                                              |
| 100      | 0.85                                                                              |
| 130      | 0.84                                                                              |
| 170      | 0.86                                                                              |
|          | mean 0.84                                                                         |

同様にしてベンゼン, 酢酸各溶媒について, おおの 0.78 (25°C), 0.26 (25°C) を得た。酢酸の K の値については, アセトアルデヒドと過酢酸との反応で測定した K の値 0.27 (25°C)<sup>2)</sup> と一致している。酢酸に比較して酢酸エチル, ベンゼン溶媒での K の値が大きいのは, Vasilyev<sup>17)</sup> らの過酢酸と溶媒との水素結合を考慮することだけでは十分の説明はなされ得ない。

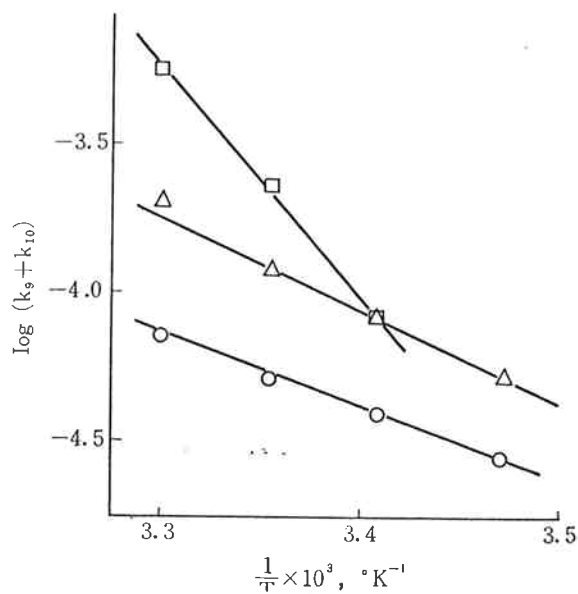
AMP より酢酸, 無水酢酸への速度恒数  $k_9+k_{10}$  を次式より求めた。

$$k_9 + k_{10} = \frac{1}{2[\text{AMP}]} \cdot \frac{d}{dt} \left\{ (\text{CH}_3\text{COOH}) + 2[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] \right\} \quad (12)$$

$k_9+k_{10}$  の算出値は多少ばらつくが, 平均値を総括して **Tab.1** に示した。(Tab.4 参照)

**Tab. 4** Values of constant  $k_9+k_{10}$  in Ethylacetate and in Benzene temperature : 25°C

| Ethylacetate |                      | Benzene  |                       |
|--------------|----------------------|----------|-----------------------|
| Time min     | $k_9+k_{10}$ 1/sec   | Time min | $k_9+k_{10}$ 1/sec    |
| 70           | $5.0 \times 10^{-5}$ | 100      | $11.7 \times 10^{-5}$ |
| 100          | 5.2                  | 130      | 13.2                  |
| 130          | 5.2                  | 160      | 12.0                  |
| 170          | 5.2                  | 190      | 11.1                  |
|              | mean 5.2             |          | mean 12.0             |



**Fig. 6**  $\log(k_9+k_{10})$  vs.  $\frac{1}{T}$   
○ : ethylacetate, △ : benzene  
□ : acetic acid

$k_9 + k_{10}$  の温度の影響より, AMP消失速度の見かけの活性化エネルギーは, 酢酸エチル, ベンゼン, 酢酸溶媒のおのについて 11.0, 15.0, 35.0 kcal/mole を得る。

(Fig.6 参照) これをアセトアルデヒドと過酢酸との反応で得られた値<sup>7)</sup>と比較すると, 酢酸エチル, ベンゼン溶媒についてはほぼ一致するが, 酢酸溶媒については異常に大きい。これらの検討より, 酢酸溶媒では極く微量の水が酸素吸収速度を低下し, AMPの消失反応を促進していると思われる。

[2] プロピレン共存下でのアセトアルデヒド加圧酸化

ベンゼン, 酢酸エチル溶媒またはベンゼン-酢酸エチル混合溶媒 150ccに, 脱水アセトアルデヒド 0.027~0.038 mole, プロピレン 0.535~0.655mole を加え, 反応温度 125°C, 反応圧力 43~48kg/cm<sup>2</sup> で, 酸素分圧 3kg/cm<sup>2</sup> になるよう空気を充テンし反応を開始した。以後 32min 65min, 90min, 125minに酸素を分割充テンし, 全酸素充テン量を 0.116~0.129mole とした。酸素充テン時は酸素分圧を3kg/cm<sup>2</sup>になるようにした。反応時間は160minで, その他の操作は第1報と同一である。実験結果をTab.5に示した。酸素吸収初期速度を反応開始時の圧力降下速

Tab. 5 Oxidation of Acetaldehyde in presence of Propylene in Benzene - Ethylacetate solvent  
temperature : 125°C, pressure : 43 - 48 kg/cm<sup>2</sup>

| No. | Mole-fraction of Ethylacetate of solvent | Reactants, mole     |                |                               | Products, mole      |                |                               |                 |            | Initial rate kg/cm <sup>2</sup> . min |
|-----|------------------------------------------|---------------------|----------------|-------------------------------|---------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|------------|---------------------------------------|
|     |                                          | CH <sub>3</sub> CHO | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | CH <sub>3</sub> CHO | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | CO <sub>2</sub> | Total-acid |                                       |
| 21  | 0                                        | 0.030               | 0.124          | 0.535                         | 0.012               | 0.021          | 0.479                         | 0.023           | 0.021      | 0.12                                  |
| 22  | 0.05                                     | 0.027               | 0.129          | 0.655                         | 0.012               | 0.008          | 0.581                         | 0.025           | 0.024      | 0.15                                  |
| 23  | 0.10                                     | 0.034               | 0.121          | 0.547                         | 0.013               | 0.006          | 0.464                         | 0.021           | 0.023      | 0.16                                  |
| 24  | 1.00                                     | 0.038               | 0.116          | 0.535                         | 0.013               | 0.009          | 0.398                         | 0.026           | 0.023      | 0.21                                  |

度で表示した。全酸分にはギ酸, 酢酸が含まれており, 70mole%以上は酢酸である。

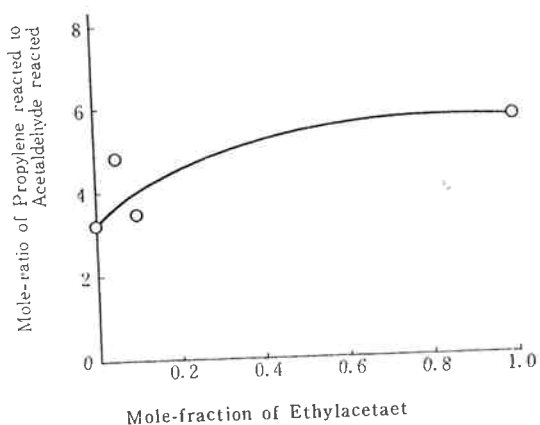


Fig. 7 Effect of Solvents on mole-ratio of reacted Propylene to reacted Acetaldehyde

酸素吸収速度はベンゼン溶媒より酢酸エチル溶媒が速い。反応酸素量に対するアセトアルデヒド反応量は溶媒による差異はないが, 反応アセトアルデヒドに対するプロピレン反応量は酢酸エチル溶媒が多い。(Fig.7 参照) 反応アセトアルデヒドに対する炭酸ガス生成量は酢酸エチル溶媒が少ない。(Fig.8 参照) アセトアルデヒドの酸

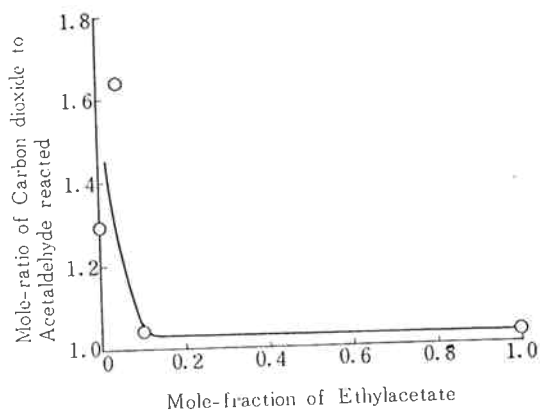
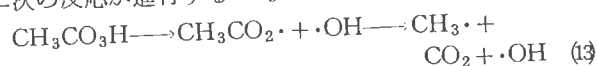
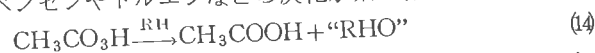


Fig. 8 Effect of Solvents on mole-ratio of Carbon dioxide to reacted Acetaldehyde

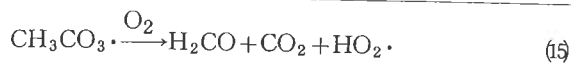
化で生成した過酢酸は, 高温度では(7)(8)(9)式の反応以外に次の反応が進行する<sup>18)</sup>。



ベンゼンやトルエンなどの炭化水素が存在すると



フェノール, 酸化重合物(“RHO”)を生成することが知られている<sup>19)</sup>。(4)式で生成した $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ ラジカルは(5)式の反応以外に,



の反応が進行する。(13)式の分解反応は溶媒の影響を受けないが<sup>19)</sup>、過酢酸とプロピレンとの反応は溶媒の影響を受ける<sup>20) 21)</sup>。これらより酢酸エチル溶媒ではアセトアルデヒドの酸化速度の速いことが、アセトアルデヒドとプロピレンの共酸化でも酸化速度を増大する原因になっている。

アセトアルデヒドの酸化で過酸化水素生成量が大きい酢酸エチル溶媒が、ベンゼン溶媒に比較して炭酸ガス生成量が少ないのは、酢酸エチル溶媒では、 $\text{CH}_3\text{CO}_3 \cdot$  ラジカルや過酢酸の(13)(14)式の熱分解反応より(14)(14)式および過酢酸のプロピレンへの反応が速いことにもとづくものと考えられる。酢酸エチル溶媒ではベンゼン溶媒に比較して、反応アセトアルデヒドに対するプロピレン反応量が多い。これは過酢酸のプロピレンへの反応以外に、 $\text{CH}_3\text{CO}_3 \cdot$  ラジカルによるプロピレンからの水素引抜き反応が速く  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \cdot$  ラジカルも連鎖の活性ラジカルとなり、同時に(14)の反応も寄与していることによるものと考えられる。

#### 4. むすび

ベンゼン、酢酸エチル、酢酸溶媒中で、アセトアルデヒドを反応温度 15~30°C で自動酸化し、酸素吸収速度および全過酸化水素生成への溶媒効果を検討した。

1. 酸素吸収速度は酢酸エチル>ベンゼン>酢酸の順に低下し、アセチルペルオキシラジカルによる水素引抜き反応へ極性の影響があるとすれば、酢酸溶媒では開始反応が著しく遅い。溶媒中の水分はアセトアルデヒド酸化速度を低下させる。
2. 全過酸化水素(過酢酸+AMP)生成率は酢酸エチル>ベンゼン>酢酸の順に低下する。 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  (AMP) の反応の平衡定数は酢酸エチル、ベンゼン、酢酸各溶媒でおのおの0.84, 0.78, 0.26 mole/l (25°C) である。

酢酸エチル、ベンゼン溶媒中で、アセトアルデヒドの酸化を、プロピレン共存化で、反応温度 125°C、反応圧力約 45kg/cm<sup>2</sup> で行った。酢酸エチル溶媒では、酸化速度が速く、過酢酸のプロピレンへの反応以外にアセチルペルオキシラジカルのプロピレンへの反応が関与していると考えられた。

最後に、本研究は東京工業大学伊香輪恒男助教授の御指導のもとに行ったものであり、ここに謝意を表します。

#### 文 献

- 1) C. R. Dick, R. F. Hana : J. Org. Chem., **29**, 1218 (1964)
- 2) C. E. H. Bawn, J. B. Williamson : Trans. Faraday Soc., **47**, 721 (1951)
- 3) D'Ans, Frey : Z. anorg. Chem., **84**, 145 (1914)
- 4) H. R. Cooper : J. Chem. Soc., 1984 (1951)
- 5) M. Bodenstein : S.B. Preuss. Akad. Wiss., 73 (1931)
- 6) H. L. J. Bäckström : Z. physik. Chem., **B25**, 99 (1934)
- 7) M. J. Kagan, G. D. Lubarsky : J. Phys. Chem., **39**, 837, 847 (1935)
- 8) R. F. Vasilyev, N. M. Emanuel : Bull. Acad. USSR. Div. Chem. Sci., 387 (1956)
- 9) B. H. Carpenter : Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. **4**, 105 (1965)
- 10) P. S. Starcher, B. Phillips, F. C. Jr. Frostick : J. Org. Chem., **26**, 3568 (1961)
- 11) J. R. McNessy : Chem. Rev., 325 (1954)
- 12) J. A. Howard, K. U. Ingold : Can. J. Chem., **42**, 1250, 1044 (1964)
- 13) D. G. Hendry : University Microfilm. Ann. Arbor. 1962 Order No. 62-4152
- 14) S. Pinchas : Anal. Chem., **27**, 2 (1955)
- 15) P. Gibert : J. Chim. Phys., **51**, 372 (1954)
- 16) E. Lombardi et al : J. Chem. Phys., **32**, 635 (1960)
- 17) R. F. Vasilyev, A. N. Terenin, N. M. Emanuel : Bull. Akad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci., 403 (1956)
- 18) C. Schmidt, A. H. Sehon : Can. J. Chem., **41**, 1819 (1963)
- 19) F. W. Evans, A. H. Sehon : Can. J. Chem., **41**, 1826 (1963)
- 20) P. Renolen, J. Ugelstad : J. Chim. Phys., **57**, 634 (1960)
- 21) 今村, 太田 : 日本化学会第17年会講演要旨集