

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5報)

オレフィン存在下でのベンツアルデヒドの液相酸化
の動力学的検討

柳 原 忠 久

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

Kinetics of the Liquid Phase Oxidation of Benzaldehyde in the
Presence of Olefins

Tadahisa Yanagihara

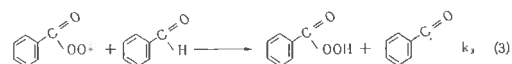
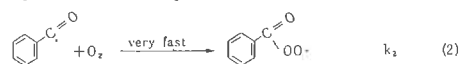
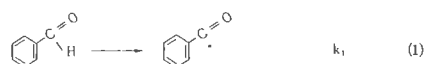
The effects of the presence of various monoolefins on the oxidation of benzaldehyde were studied kinetically by means of measurements of oxygen absorption. The results indicate that benzoyl peroxy radical has a strong preference for the addition to the double bond of monoolefin, which causes the retardation in the absorption rate of oxygen.

A linear correlation was obtained between the logarithms of the rate constants for the reaction of benzoyl peroxy radical with double bond of monoolefin and the logarithms of the relative rate constants for the reaction of peracetic acid with monoolefins, indicating that benzoyl peroxy radical has been working as an electrophilic reagent.

1. ま え が き

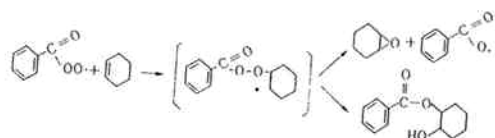
アルデヒドの酸化において、オレフィンが酸化防止剤となることはよく知られている。この機構を明らかにするため、筆者らは第4報¹⁾でシクロヘキセンとベンツアルデヒドの共酸化反応を行なった。室温における酸素吸収速度とシクロヘキセン濃度の関係から、シクロヘキセンは、ベンツアルデヒドから生じたベンゾイルペルオキシラジカルの捕捉剤として作用していることがわかった。酸素圧が十分のとき反応機構は(1)~(5)式によって表わされ、酸素吸収速度式は、(6)式によって表わすことができた。

また共酸化によるエポキシドおよびエステル生成機構を明らかにするため、70~110°Cの高温で反応を行ない、その生成物から、エポキシドおよびエステルは、上



$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{-k_1 k_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) + k_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) \sqrt{k_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})^2 + 4k_1 k_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})}}{2k_4} \quad (6)$$

記反応(5)式を考慮して、次のようにベンゾイルペルオキシラジカルがシクロヘキセンに付加したラジカル中間体を經由することを考えた。



本報では、上記反応(5)式の k_5 の値と、オレフィンの二重結合の性質との相関関係を明らかにするため、種々のオレフィンを用いてベンツアルデヒドと共酸化反応を行ない、検討した結果を報告する。

なお、本報文は、Canadian Journal of Chemistry, 45, 1900 (1967) に投稿したものと同一である。

2. 実験方法

[1] 試料

オレフィン、市販品をボウ硝で乾燥した後、窒素気流中で蒸留し、2-ヘキセンは bp. 68–69°C、1-ヘキセンは bp. 63–64°C、シクロペンテンは bp. 44–45°C、1-オクテンは bp. 122–123°C (いずれも 760mmHg) を使用した。ベンツアルデヒドは、市販 1 級試薬を窒素気流中で蒸留し bp. 99.8–100.3°C (60mmHg) の留分を使用直前に採取して使用した。ベンゼンは、市販クロマト用ベンゼンを、濃硫酸、5% NaOH 水溶液および水で洗滌し、金属ナトリウムで乾燥して使用した。酸素は 99.9% 純度の市販品を、塩化カルシウム管を通じて使用した。これらには、ガスクロマトグラフィーにより不純物は認められなかった。

[2] 実験操作

実験方法の概要は第 2 報²⁾と同様である。閉鎖循環系の実験装置を用い、酸素吸収速度を求めた。恒温槽に浸した反応器 (65mm×170mm) に、反応液 250ml を入れ、ガスビューレット (1l) 内の酸素を、ポンプで反応器下部の分散板 (ガラスフィルター) を通じてふきこみ接触吸収させる方法で酸化した。ガスビューレットの容積減少より酸素吸収量を求めた。酸素ふきこみ速度は、酸素吸収速度が拡散律速とならぬ範囲内 (1.3l/min) で行なった。

3. 実験結果

ベンゼンを溶媒とし、ベンツアルデヒド初濃度を一定 (3.57mole/l) とし、オレフィンの初濃度をかえて、反応温度 20°C で酸素吸収速度を測定し、その結果を Table 1 に示した。

酸素吸収量が小さい範囲では、ベンツアルデヒドおよびオレフィンの濃度は一定とみなされる。したがって生成した過酸化物が反応速度に影響をおよぼさない反応初期では、酸素吸収速度は一定となる。酸素を通じはじめ

てから数分後に、反応は定常状態に達し、酸素吸収曲線は直線となるので直線の勾配より酸素吸収速度を求めた。

Fig. 1 に酸素吸収速度の一例を示す。

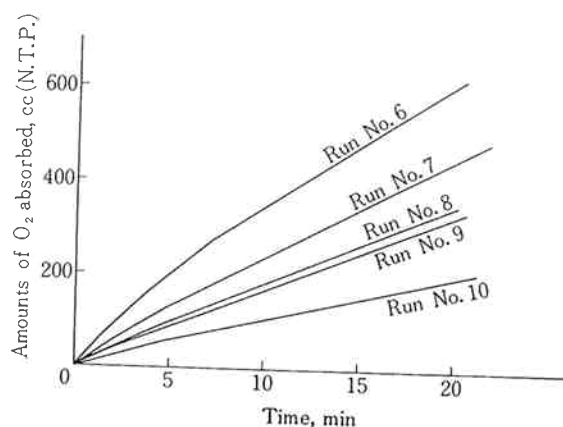


Fig. 1 Oxidation of binary system.

各種オレフィンについても酸素吸収速度は、オレフィンの濃度が増大すると低下することから、オレフィンはアルデヒドの酸化を抑制していると考えられるので、酸化機構が(1)~(5)式により表わされるものとした。ベンツアルデヒド単独酸化の酸素吸収速度より第 2 報²⁾の方法で k_1 を算出し、 $0.796 \times 10^{-8} \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ を得た。実測した酸素吸収速度および k_1 , $k_3 = 2.2 \times 10^3$, $k_4 = 2.3 \times 10^8 \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ の値を用いて(6)式より k_5 の値を計算した。計算結果を Table 1 に示す。 k_5 の値はオレフィン濃度に関係なく一定となっていることがわか

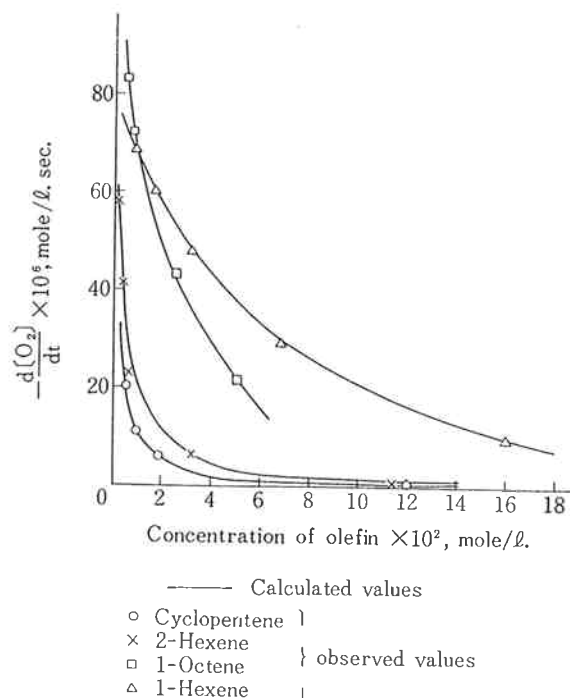


Fig. 2 Rate vs. concentration of olefin

る。また k_5 の平均値および k_1, k_3, k_4 の値を用いて(6)式より酸素吸収速度を求めると、Fig. 2の実線のようになる。プロットした実測値と非常によく一致していること

がわかる。したがって各種オレフィンについても、ベンツアルデヒドとの共酸化反応機構は(1)~(5)式で表わされるものと考えられる。

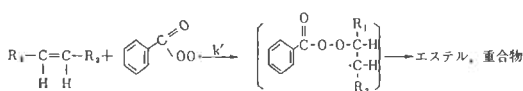
Table 1 Reaction conditions and results

Run No.	Olefin	Initial concentration of olefin mole. ℓ^{-1}	Observed rate of oxygen absorption mole. $\ell^{-1} \text{ sec}^{-1}$	k_5 mole $^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
1	2-hexene	0.00163	5.80×10^{-5}	1.32×10^{-3}
2	"	0.00326	4.12	1.30
3	"	0.00652	2.30	1.38
4	"	0.0326	0.638	1.07
5	"	0.114	0.113	1.72
6	1-hexene	0.0080	6.93	0.147
7	"	0.0160	6.06	0.122
8	"	0.0320	4.82	0.101
9	"	0.0640	2.87	0.109
10	"	0.160	0.989	0.138
11	cyclopentene	0.00544	2.04	2.48
12	"	0.00908	1.13	2.64
13	"	0.0182	0.593	2.54
14	"	0.120	0.062	3.66
15	1-octene	0.00510	8.34	0.178
16	"	0.00766	7.22	0.224
17	"	0.0252	4.36	0.196
18	"	0.0510	2.19	0.236

4. 考 察

各種オレフィンとベンツアルデヒドの共酸化において(6)式の酸素吸収速度が実測値と一致することから、(5)式で示すように、オレフィンはベンツアルデヒドから生じたベンゾイルペルオキシラジカルの捕捉剤として作用し、酸素吸収速度を低下させることは明らかである。

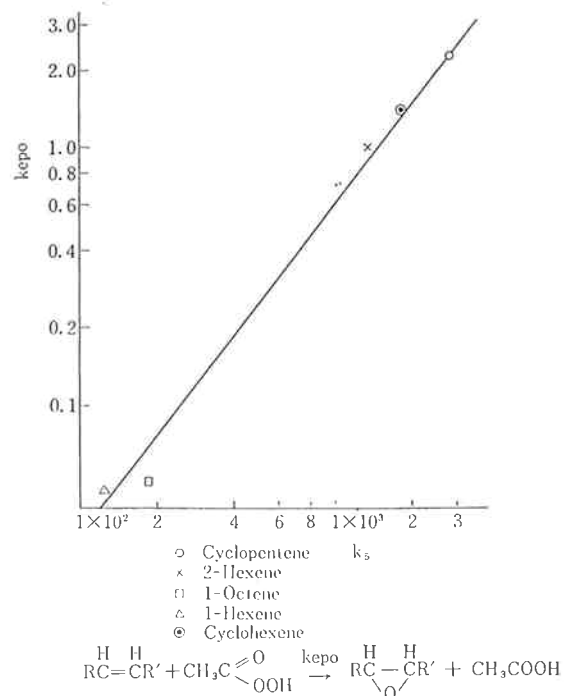
反応量が小さく生成物の分析は行っていないので(5)式の生成物については不明であるが、シクロヘキセンとベンツアルデヒドの共酸化反応生成物^{1), 3)} 反応機構の類推から、ベンゾイルペルオキシラジカルがオレフィンの二重結合に付加したラジカル中間体を経て、重合物あるいはエステルが生成すると考えられる。



ラジカル中間体の生成する反応が律速で、 $k_5 = k'$ と考えれば k_5 の値はオレフィンの二重結合の性質と相関関係があると考えられる。

オレフィンへの酸素原子 (^3P), Br_2 , 過酢酸などの

付加反応の速度定数の相対値の対数は、オレフィンの励

Fig. 3 Relation between k_5 and k_{epo} .

起エネルギー、水素添加反応熱、Bond Order などの対数値と直線関係にあつて、これらの試薬は親電子性と考えられている。⁴⁾ k_5 の対数と過酢酸とオレフィンの反応の速度定数の対数をプロットすると Fig. 3 に示すようになる。図中のシクロヘキセンの値は、さきに本誌¹⁾に報告した値を用いた。このことから二つの速度定数の対数は、非常によい直接関係を示していることがわかる。このことは、ベンゾイルペルオキシラジカルは、親電子試薬としてオレフィンに付加すると考えられる。

5. む す び

ベンツアルデヒド酸化におよぼすオレフィンの影響を調べるため、2-ヘキセン、1-ヘキセン、シクロペンテンおよび1-オクテンとベンツアルデヒドの液相共酸化を行ない、その酸素吸収速度は、ベンツアルデヒドから生じるベンゾイルペルオキシラジカルをオレフィン二重結合が捕捉すると考えることにより説明される。

またベンゾイルペルオキシラジカルがオレフィンに付加する反応の速度定数の対数は、過酢酸とオレフィンの

反応の速度定数の対数と直線関係があることから、ベンゾイルペルオキシラジカルは、親電子試薬としてオレフィンに付加すると考えられる。

終りに、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なつたものであり、同大学学生富沢広隆君に実験上の御協力をいただいたことに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Ikawa, T. Fukushima, M. Muto and T. Yanagihara; *Can. J. Chem.*, **44**, 1817 (1966).
武藤, 柳原; “東洋曹達研究報告”, **11**, 1(1957).
- 2) T. Ikawa, M. Muto and T. Shintani; *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **7**, 41 (1965).
武藤, 新谷, “東洋曹達研究報告,” **8**, 110 (1966).
- 3) W. Treibs and L. Schnltz; *Ber.*, **80**, 214 (1947).
- 4) S. Sato and R. J. Cvetanović; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3223 (1959).