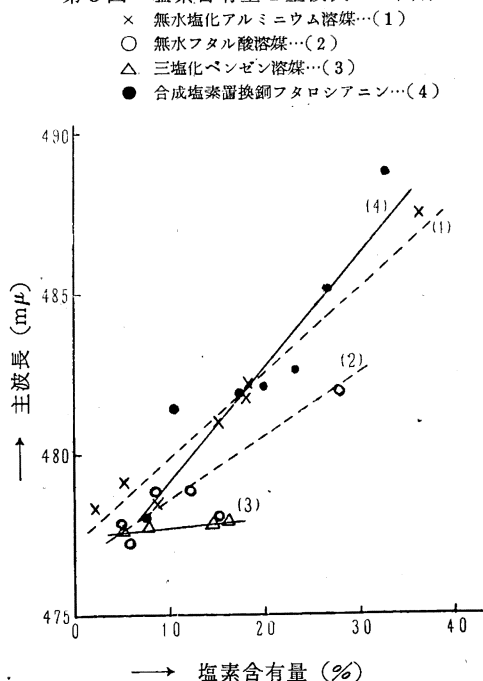


第3図 塩素含有量と主波長との関係



塩素含有量が7%ぐらいになると細かい粒状物が増加してくる。塩素含有量がさらに増加すると光学顕微鏡より単結晶を認められない。これらの電子顕微鏡写真をみると、塩素化溶媒により結晶の外形が異なることが認められる。無水塩化アルミニウム溶媒のときは、長さ 1μ 、幅 0.2μ ぐらいの柱状結晶を認める(第2図1, 2参照)。この結晶は塩素含有量が増加すると粒状粒子に変わってくるが、塩素含有量28%ぐらいのものにもなお存在する。無水フタル酸溶媒のときは、前述のような結晶を認めない(第2図3参照)、三塩化ベンゼン溶媒のときは針状結晶を認めた(第2図4参照)が、これは塩素含有量が2%ぐらい増加すると無定形粒状粒子となる(第2図5参照)。さらに光学顕微鏡により小さい単結晶を認めたものを電子顕微鏡写真でみると大きな板状結晶を認める(第2図6参照)。

結晶の転移について: 塩素置換銅フタロシアニンの結晶型は銅フタロシアニンの安定型 (Stable-form), 不安定型 (Metastab-

le-form) に類似する(第5表参照)。安定型を特徴づける廻折線として 4.85Å 付近に現われるものを、また不安定型を特徴づける廻折線として 3.35Å 付近に現われるものを採用して判定したところ、No. 40, No. 40xy, No. 22xy は不安定型結晶であることを認めた。電子顕微鏡写真で認めた柱状結晶(第2図1参照)は不安定型結晶であると判定した。塩素含有量の少ない No. 29xy 試料は、顕微鏡観察およびX線廻折より不安定型結晶と安定型結晶の混合であると判定した。試料(S)は安定型結晶であることを認めた。

いずれの方法によるも塩素置換を行った銅フタロシアニンは耐溶媒性が強くなる。塩素含有量に対する色調および耐溶媒性のずれは、塩素置換がフタロシアニンに均一に行われないことに基因するものと思われる。

V. 結 論

1) 銅フタロシアニンを無水塩化アルミニウム、無水フタル酸、三塩化ベンゼン中で塩素化して、また4-クロル、4,5-ジクロルフタル酸を原料として塩素置換銅フタロシアニンを得、塩素置換量の色調およびキシレンに対する結晶の安定性を検討した。

2) 置換量の等しい塩素置換銅フタロシアニンにおいて、塩素化溶媒が色調に与える影響は、無水塩化アルミニウム溶媒においてもとても緑味を帯びる。すなわち酸性度の大きな溶媒ほど影響が大である。

3) 塩素置換を行うことにより、銅フタロシアニンの芳香族有機溶媒に対する耐溶媒性は著しく増加し、1ないし2原子の置換により溶媒中で結晶の転移成長を起さない青色顔料を得た。

4) X線廻折により、塩素置換銅フタロシアニンはキシレン煮沸処理を行っても結晶が転移しないことを確かめた。

(昭和30年4月3日、日化第8年会講演)

本研究を行うに当り御指導を賜った東工試第3部長永井宏博士に厚く感謝する。

本研究中、電子顕微鏡写真は日本電子光学研究所の好意により得たものであり、X線廻折は東工試第5部浅田栄一技官、塩素分析は東工試第3部鴻巣久雄技官の協力によりなされたものである、付記して感謝する。

(21) トルエンの液相加圧空気酸化(安息香酸の製造)に関する研究

(昭和30年8月4日受理)

太田 暢人・手塚 高*

1. 序 文

トルエンの液相空気酸化による安息香酸の製造はドイツにおいて工業化され、若干のリポート¹⁾に簡単に報告されている。しかし、この酸化反応に関する基礎的な点についてはほとんど不明である。著者らは、液相空気酸化の研究の一環としてこの酸化反応

をとり上げ、若干の知見を得たので報告する。

2. 原料、実験方法

(1) トルエン 化学用最純品を濃硫酸で十分よく洗浄後、水、アルカリ、水の順に洗浄、塩化カルシウムで脱水後精留して得た bp $110.5\sim 110.8^\circ\text{C}$ の留分 (d_4^{20} 0.8662) を使用した。

(2) 触媒 別報「シクロヘキサンの液相加圧空気酸化」²⁾ に

2) 太田, 手塚, 工化 57, 641 (1954).

* 東京工業試験所: 東京都渋谷区。

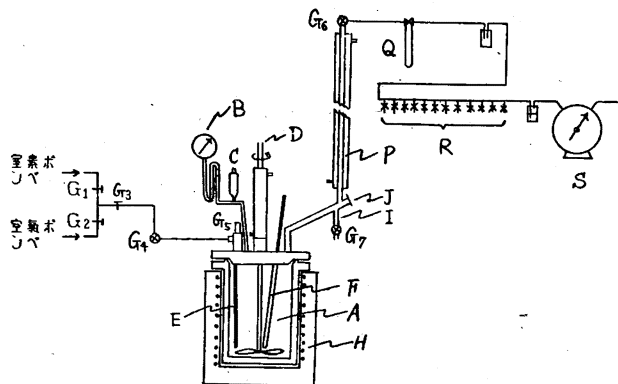
1) PB 1786, BIOS (Misc) 112, p. 16~22.

用いたものと同じ。

(3) 酸化装置および酸化実験操作 「シクロヘキサン液相加圧空気酸化」の研究^{2,3}に用いた所と同じである。酸化装置の図は前報では省略したので、ここに記載しておく(第1図)。ただしオートクレープのかきまぜ速度のみはシクロヘキサン酸化研究の後期と同様 140 rev/min である。

第1図 酸化反応装置

オートクレープ(A)は直径10cm, 高さ14cm, 内容積(G_6 から G_8 までの全容積)1.3l, 不しゅう鋼製, 外部電熱加熱。
B: 圧力計; C: 安全弁; D: カキマゼ機; E: ガス吹きこみ口(反応液とり出し口兼用); F: 温度計さや; G: バルブ(G_4 は圧微細調節可能な特殊バルブ); H: 電気炉; I: 水分離器(容積約10cc); J: 爆発にそなえた薄板; P: 放出ガス水冷管; Q: 流速計; R: 分析用ガス採取口; S: ガスマーター。



(4) 誘導期の長さおよび酸素吸収速度 これらの求め方も既報²と同じである。

(5) 生成物の分析法 酸化終了後反応液をまず10% Na_2CO_3 水溶液でふる。アルカリ層は硫酸酸性としエーテルでふり, 有機酸類を抽出し, その量, 融点および酸価をはかる。ここに得られる酸は常にほとんど安息香酸のみよりなることがわかったので, 本報ではこれを“粗安息香酸”として取り扱った。

アルカリに移行しない油層の方は蒸留にかけ, 未反応トルエン, 160~220°C 留分(大部分は178~200°C)および残留分の3部分にわけける。

未反応トルエン量の算出に当っては, アルカリ抽出操作中に見られる少量の損失はすべて未反応トルエンと見なした(注1)。160~220°C の留分は主としてベンズアルデヒド(B-aldehyde)およびベンジルアルコール(B-alc)よりなるのであるが, 酸量とカルボニル価(ヒドロキシルアミン法)測定を行い, B-aldehyde量を求めた。混在する酸量は常にきわめて微量であったので, 160~220°C 留分の総量からの差額をもって B-alc 量とした(時々ヒドロキシル価測定も用い, 実験誤差の範囲内でこの仮定の正しいことを認めた)。残留分(以下高沸物と呼ぶ)は主として安息香酸ベンジル(B-est)よりなるが, 毎回の実験でとくに詳しくは分析を行わなかった。

3. 実験結果

(1) コバルト触媒の濃度

炭化水素の自働酸化において典型的なすぐれた触媒として知られている可溶性コバルト塩としてナフテン酸コバルトを用い, その濃度が反応にどのような影響を与えるかを調べた。

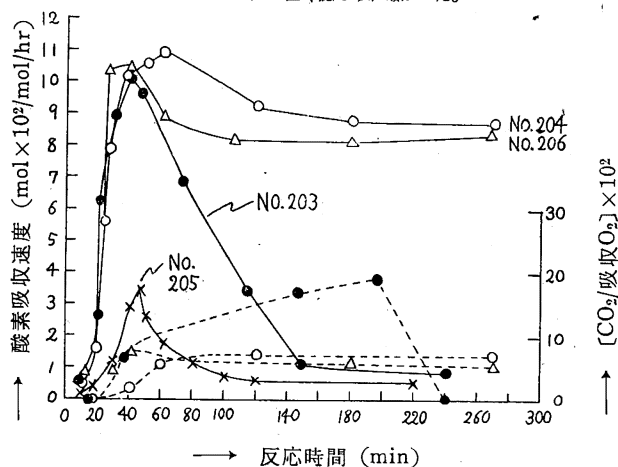
3) 太田, 手塚, 工化 57, 723 (1954).

(注1) 既知組成の試料について行った抽出の予備実験の結果, このような仮定は大約成立することを認めている。

反応温度 150°C, 空気圧 3.14 atm(0°C 換算), 同流速 25 l/hr (N. T. P. 換算), トルエン使用量 2.76 mol の場合の酸素吸収速度・反応時間曲線を第2図に示す。またトルエン使用量のみを 5.52 mol とした長時間酸化実験の同じ曲線を第3図に示す。これらの図において酸素吸収速度としては $LI_{(1)}$ ²⁾ までは実測値をそのまま, $LI_{(2)}$ 以後は酸素分圧補正值, すなわち, 実測値 $\times (21/\text{排ガス中の } \text{O}_2\%)$ を採用し, $LI_{(1)} \sim LI_{(2)}$ の中間期では実測値と補正值の適当な中間値を採用した。なお, 以後反応温度 130°C 以上の実験における酸素吸収速度の表現は常にこれに準じる(注2)。

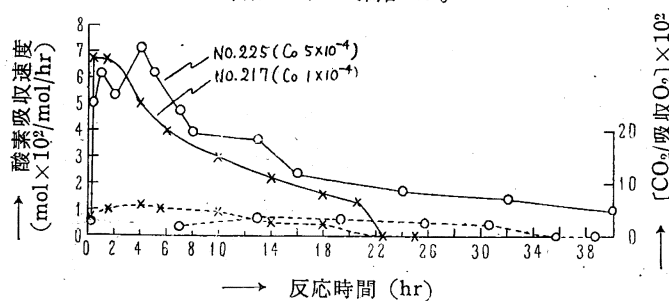
第2図 コバルト触媒使用量の影響

- (1) 実線は酸素吸収速度, 破線は生成 CO_2 量の割合 (O_2 吸収量に対する mol%) を示す。
- (2) 各実験における Co 触媒使用量は Co (g. atom $\times 10^{-4}$ /mol) として No. 205. 0.00, No. 203 0.55, No. 204 1.00, No. 206 2.00。
- (3) 各実験における反応液中の Per. 濃度(原料トルエンに対する mol%) はつぎのとおりであつた。
No. 205 : 233 分目 0.72, No. 204 : 242 分目 0.056, No. 206 : 68 分目 0.037, 264 分目 0.031。
- (4) 実験 205 では CO_2 生成は全く認められなかつた。



第3図

- (1) 実線, 破線については第2図の注参照。
- (2) 実験 217 の反応液中の Per. 濃度 (mol%) は次のとおり。
50 分目 0.036, 3 時間目 0.04, 7 時間目 0.07, 12 時間目 0.09, 21 時間目 0.13, 23.5 時間目 0.12, 27 時間目 0.04。



(注2) 130°C 以上の酸化では定常連鎖進行期における酸素吸収速度は後述するように酸素分圧に関し1次であるので, 酸素吸収速度の比較を行うには酸素分圧補正值を用いるべきである。誘導期の酸素吸収速度と酸素分圧の関係ははっきりしないが, シクロヘキサンの時²⁾と同様と考え, このことはまた炭化水素の自働酸化において一般にうけ入れられるところでもあるので, 一応酸素分圧に無関係と考え, この期においては酸素吸収速度実測値をそのまま採用することとした。停止期の酸素吸収速度はデータ不足で酸素分圧との関係は不明であるが, 便宜上酸素分圧補正值で比較することとした。なお実際には誘導期, 停止期の酸素吸収速度は酸素分圧の補正を行っても行わなくても本報の実験条件ではその値にはあまり差はない(差5%以下)。

第 1 表

実験 番号	ナフテン 酸Co量 ^{*1}	反応時間 (hr:min)	反応液 収量 ^{*2} (wt%)	反 応 液 の 組 成 ^{*3}					粗安息香 酸の融点 (°C)
				トルエン	安息香酸	B-ald	B-alc	高沸物 ^{*4}	
205	—	4:00	98.4	96.7	0.8	1.2	0.9	0.4	60~65
203	0.55	4:15	99.3	94.0	2.8	1.3	1.3	0.6	107.5~114.0
204	1.00	4:30	102.5	85.9	9.9	1.5	1.2	1.5	117.5~119.0
217	1.00	27:00	100.0	77.0	18.5	1.4	1.1	1.9	(大部分118~119 一部 96~105)
206	2.00	4:30	102.4	85.4	10.8	1.7	1.1	1.1	113~116
225	5.00	39:50	106.0	64.8	32.0	1.5	0.3	1.4	115.2~117.8

*1 Co としての $[g \cdot \text{atom}/\text{使用トルエン (mol)}] \times 10^4$ で示す。

*2 過酸化物(Per.)分析試料を採取した実験ではその採取量を取得反応液(生成水を含む)量にそのまま加算し近似値として求めた。

*3 水を除いた反応液の組成。

*4 B-est のみよりなるとして計算した。

*2~*4 は第2表にも適用されるものとする。

第 4 図

第2および第3図より次のことがわかる。

1) 誘導期の長さ: 無触媒の時 $L_{I(1)}$ 27.5 分, $L_{I(2)}$ 41 分であるが, Co 塩が存在すると誘導期は短縮される。ただし Co 0.55×10^{-4} 以上では添加量の影響は認められず, 常に $L_{I(1)}$ 16~17 分, $L_{I(2)}$ 25~30 分であった。

2) 触媒量が少ないほど連鎖停止期が早くはじまる。すなわち, 第2図において Co 0.55×10^{-4} の時, 定常連鎖進行期にはいるとはほぼ同時に停止期がはじまり, 1×10^{-4} 以上では 280 分目でもまだ停止期に移っていない。無触媒では定常進行期がはじまり切らぬうちに停止期がはじまっている可能性が高い。また, さらに長時間酸化を行った第3図を見ると 1×10^{-4} と 5×10^{-4} とでは酸化進行にともなう酸素吸収速度降下は 20 時間目くらいまでは後者がやや緩慢であり, 1×10^{-4} では 20 時間目(全酸化率 22~23% の点)に酸化が急に停止するのに反し, 5×10^{-4} では 40 時間目(全酸化率約 35%)においてもなお酸化は進行している。

3) 最大酸素吸収速度 V_A は $L_{I(2)}$ 直後に見られ, その酸素分圧補正值 $V_{A(0)}$ は Co 0.55×10^{-4} 以上では Co 量に無関係に一定である(第2図と第3図の間で $V_{A(0)}$ が異なるのは, 第3図の実験ではトルエン使用量が多かったため, かきまぜが不十分となり, 気液接触面積が小さくなったためであると推定される)。

4) hydroperoxide (以下 Per. とする) 濃度は定常連鎖進行期には触媒量が多いほど小さい。連鎖停止期にはいると Per. 濃度は増大する傾向が認められる。しかし酸素吸収が完全にとまれば Per. 濃度も再び減少して行く。

無触媒の時の Per. 生成量および吸収酸素の Per. 生成に与かった割合と反応時間の関係を求めた実験 235 (トルエン使用量 3.26 mol, 他の反応条件は実験 205 と同じ) のデータを示すと第4図のとおりであり, 誘導期には吸収酸素の大部分が, また停止期でもかなりの部分が Per. 生成に与かっていること, および酸素吸収速度が最大値に達するころ Per. の分解がとくに強く行われていることがわかる。

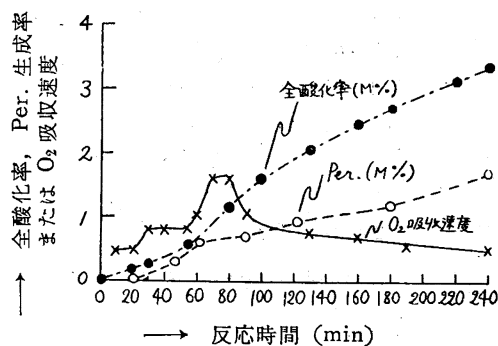
5) 分解ガスは主として CO_2 と CO であり, $L_{I(2)}$ 以降においてもほぼ認められる。 CO_2 生成量/ O_2 吸収量の割合は Co $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ では大差なく, 5~7% 程度である。CO の生成はデータ不足であるが, CO_2 生成より遅れてはじまり, 早くとも, 最も盛な時でも生成量は CO_2 と同等であった。

次に第1表から次のことがわかる。

6) 連鎖が円滑に進行した場合はそうでない場合にくらべ, 安

(1) O_2 吸収速度は $\text{mol} \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{hr}$ 。

(2) 本図より, 吸収酸素が Per. 生成に利用された割合は
反応時間 0~63 分 86.5%, 63~91 分 12.3%, 91~181 分 43.5%



息香酸量のみがはっきり増え, B-ald, B-alc 生成量はあまり変わらない。今酸化が, トルエン→B-alc, B-ald→安息香酸なる逐次反応として進行すると仮定し, 計算⁴⁾により求めた全酸化率~(B-alc+B-ald)生成率の理論曲線図(注3)に第1表のデータ(注4)をプロットすると, Co 触媒を用いた実験ではすべて, トルエンの酸化および B-ald+B-alc の酸化の両段階の反応速度定数の比の逆数 k_2/k_1 は常に約 25 となる。

7) 連鎖が円滑に進行しない時は“粗安息香酸”は着色し, 融点は低く, さらにアルカリやベンゼンに不溶のタール質が少量(0.1 wt% 以下)ではあるが生成した。

(2) マンガンおよび銅触媒の効果

反応温度 150°C , 空気 $3.14 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$, 25 l/hr , トルエン 2.76 mol なる共通反応条件のもとにナフテン酸 Mn および Cu の触媒効果を調べた。詳細な数値は略し, 結果の概要を示すと次のとおりである。

1) Mn 触媒 ($1.1 \sim 2.2 \times 10^{-4}$) 使用時の誘導期の長さは Co 触媒の時と大体同じである。

2) Co 触媒の時と同様 Mn 触媒でもその添加量が多いほど連鎖停止期は遅くはじまる。しかし停止期を遅らすことに対する効

4) MacMullin, *Chem. Eng. Progress* 44, No. 3, 183(1948)。

(注3) 最も簡単に次のように仮定して求めた。「トルエン 1 mol より B-ald, B-alc が 0.5 mol ずつ生成し, さらに B-ald, B-alc の酸化の速度定数は等しい」。

(注4) 高沸物は B-est のみよりなるとし, その生成に与かっている B-alc の量を実際の B-ald+B-alc 生成量に加算して用いた。

果は Co 触媒よりかなり弱い (たとえば Mn として 1.1×10^{-4} または 2.2×10^{-4} 添加の時各 1.5~2.0 時間, または 3~4 時間目に連鎖停止期にはいつている)。

3) Mn 触媒の時は Co 触媒の時より概して Per. % が大きい。また円滑に酸化が進行している時の CO_2 生成量/ O_2 吸収量は Co の時よりやや大きいか, 同等であり, $V_{A(0)}$ も Co の時と大体同等である。

4) Mn 触媒の時は Co 触媒の時に比べ, 同一酸化率の場合 B-ald, B-alc の生成割合が大きい。

5) Cu 1.1×10^{-4} 添加実験では 270 分たっても連鎖開始は起らず, 大体酸素吸収速度は 0.3×10^{-2} mol/mol/hr であり, 反応液は青緑色に保たれた。吸収酸素が Per. 生成に与かった割合は 0~160 分では 5.7%, 160~270 分では 9.5% に過ぎない。

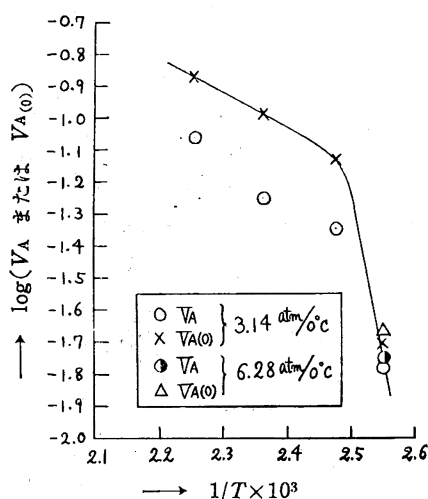
(3) 反応温度

トルエン 2.76 mol, ナフテン酸 Co (Co 1.0×10^{-4} g·atom/mol), 空気流速 25 l/hr, 空気圧 3.14 atm (0°C) の条件で反応温度の影響を 120~170 $^\circ\text{C}$ の範囲にわたり調べた。実験結果の概要は次のとおりである。

1) 誘導期の長さ ($L_{I(1)} \sim L_{I(2)}$) は 120, 130, 150, 170 $^\circ\text{C}$ において各 (40)~120, 40~70, 17.5~30, (9 以内)~14 分と高温反応の時ほど短くなる。

2) 連鎖進行期の最高酸素吸収速度 V_A は高温の時ほど高く, V_A , またはその酸素分圧補正值 $V_{A(0)}$ の対数と絶対温度 T の逆数との関係を求めると第 5 図のとおりであり(注 5), V_A または

第 5 図



$V_{A(0)}$ の値を各結ばいずれも 130 $^\circ\text{C}$ 付近に強い屈折を示す曲線が得られる。

3) 定常連鎖進行期における Per. 濃度は反応温度が高いほど低い。

4) 反応液の組成については反応温度の影響はあまり大きくはない。

(4) 反応圧

反応温度 150 $^\circ\text{C}$, トルエン 2.76 mol, ナフテン酸 Co (Co 1.0×10^{-4} g·atom/mol), 空気 25 l/hr (実験 204, 212) または 50 l/hr (実験 207, 210) の条件で反応圧の影響を調べ, 酸素吸収速

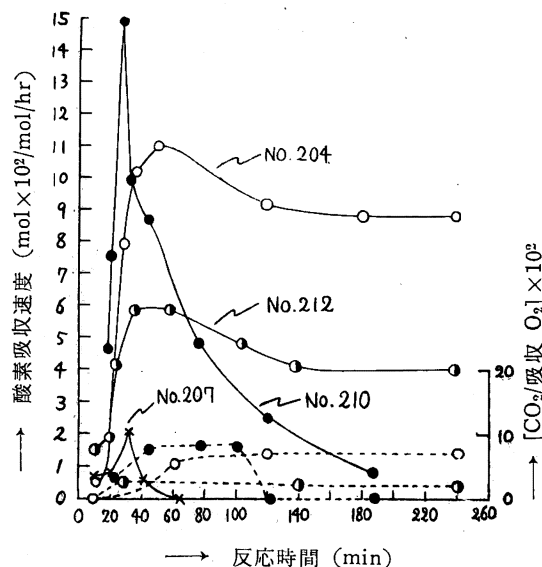
(注 5) 本節の実験ではいずれも酸化は数時間の実験中円滑に進行した。したがって得られた V_A の値は連鎖停止期早期出現によって低められている可能性はない。

度, 反応物組成につき第 6 図および第 2 表を得た。

さらに, 触媒量を Co 1.0×10^{-3} に増して反応圧 11.5 atm (0°C), 空気流速 100 l/hr とした実験 237 では 25 分目に $V_{A(0)}$ 45.5×10^{-2} を示し, 75 分目でもまだ停止期にはいらず O_2 吸収速度 (O_2 分圧補正值, mol/mol/hr $\times 10^2$) は 39 に保たれた。トルエン 5.52 mol, 5.0 atm/ 0°C , Co 1.0×10^{-3} , 空気 100 l/hr の実験 240 では $V_{A(0)}$ 13.5×10^{-2} , 以後実験 204 に似た O_2 吸収速度のゆるい低下を示し, 185~265 分でやや急激な低下を行い, 以後は O_2 吸収速度 3~4 を長く持続した (全反応時間 775 分)。その生成液の組成を第 2 表に併載する (次ページ)。

第 6 図

- (1) 真の酸素分圧 (atm (0°C)) は
 実験 212 (反応圧 1.57 atm (0°C)): $L_{I(1)}$ 0.28, $L_{I(2)}$ 0.22, 140 分目以降 0.24.
 実験 204 (反応圧 3.14 atm (0°C)): $L_{I(1)}$ 0.60, $L_{I(2)}$ 0.35, 140 分目以降 0.38.
 実験 210 (反応圧 5.0 atm (0°C)): $L_{I(2)}$ 0.625, 以後増大し, 60 分目 0.80, 120 分目 0.94, 180 分目 1.01.
 実験 207 (反応圧 11.5 atm (0°C)): $L_{I(1)}$ 2.31, 30 分目 2.16, 40 分目 2.33, 60 分目 2.42.
- (2) Per. 濃度 (mol%) は
 実験 212: 400 分目 0.08, 実験 204: 244 分目 0.06, 実験 210: 122 分目 0.35, 187 分目 0.28.
 実験 207: 同一条件の再実験 (No. 241) のデータを示すと, 12 分目 0.08, 22 分目 0.13, 32 分目 0.12, 42 分目 0.16, 62 分目 0.13, 87 分目 0.14, 142 分目 0.17, 172 分目 0.20.
- (3) 実験 207 では CO_2 生成認めず。



これらの実験結果より次のことがわかる。

1) 誘導期の長さは圧によりほとんど影響を受けないようである。

2) 一定限界以上の反応圧においては, 反応圧が高いほど連鎖停止期は, 時間的にも, また酸化進行度合から見ても速かにはじまる。

3) 反応圧が高くて停止期が速かに起る場合でも, 触媒量を増せば停止期は起りにくくなる。換言すると, ある反応圧において連鎖が円滑に進行するためには一定量以上の触媒を用いることが必要である。

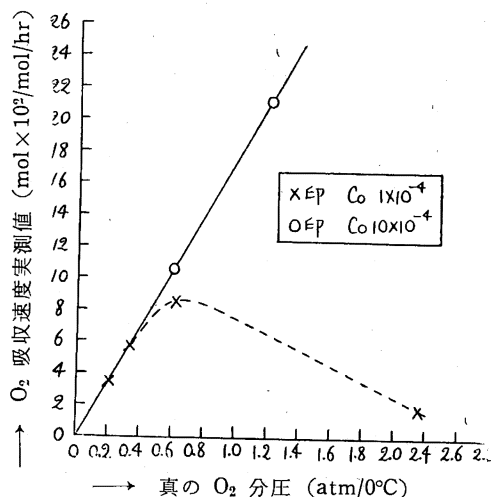
4) シクロヘキサン酸化³⁾の場合と同様, これらの反応圧の影響は酸素分圧の影響と考えられるが, V_A と反応系の真の酸素分圧の関係を求めると第 7 図のとおりである。すなわち, 触媒量が十分であれば原点を通る直線関係を示し, V_A は酸素分圧に関し 1 次である。Co 1×10^{-4} の実験中酸素分圧の高い 2 実験 (実験

第 2 表

実験 番号	反応圧- 蒸気圧 (atm(0°C))	触媒 (Co量)*	反応 時間 (min)	反応液 収量 (wt%)	反応液の組成 (mol%)					粗安息香 酸の融点 (°C)
					トルエン	安息香酸	B-ald	B-alc	高沸物	
212	1.57	1	392	99.2	87.3	9.2	1.3	0.8	1.3	116~118
204	3.14	1	270	102.5	85.9	9.9	1.5	1.2	1.5	117.5~119.0
210	5.0	1	332	98.4	94.5	3.1	1.2	0.9	0.3	95~108
207	11.5	1	192	—	88.2	0.5	1.0		0.4	100~105
240	5.0	10	775	105.7	79.4	17.8	0.9	0.4	1.5	116.8~118.4

* [g·atom/mol] × 10⁴ で示す。

第 7 図



210, 207) では停止期の早期出現のため V_A が低くなっている。第7図では $\text{Co } 1 \times 10^{-4}$ および 1×10^{-3} の2種の触媒量の実験データを用いているが、停止期の早期出現によって乱されないかぎり V_A は触媒量とは無関係であることを(1)において認めているので、それはさしつかえないと解される。

4. 律速段階および反応機構に関する考察

(1) 反応の律速段階

3.(4)で、150°Cでは V_A は酸素分圧に関し1次であることを知った。第5図の $V_{A(0)} \sim 1/T$ 関係曲線を見ると、130~170°Cでは大体直線状をなし、見かけの活性化エネルギーは5kcal/mol(注6)である。故に、シクロヘキサン酸化の研究⁵⁾で認めたと同様130°C以上の高温領域ではガス状酸素が反応液に溶解する段階が律速段階であると思われる。停止期の早期出現で乱されないかぎり、Co触媒の時もMn触媒の時も触媒の種類および量に関係なく一定の $V_{A(0)}$ を示した実験事実はこの推定の少くともまたげにはならぬ。

ところが、120°Cにおいては反応圧を、6.28 atm(0°C)と2倍にしても(実験221)、3.19 atm(実験223)とほとんど同じ V_A が得られた。すなわち、 V_A は酸素分圧に無関係である。したがって第5図において屈折を示す130°C以下の低温領域では酸素吸収速度として V_A を採用するのが妥当であると考えられる。この領域における活性化エネルギーは45kcal/molであり、酸化行程

(注6) 多くのガスの有機液体への溶解熱は0.5~5kcal/molである⁵⁾。

5) McNesby, Heller, Chem. Rev. 54, 325 (1924).

6) 太田, 手塚, 工化 58, 680 (1955).

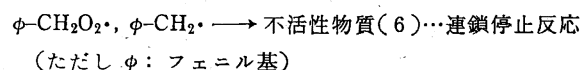
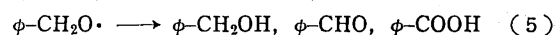
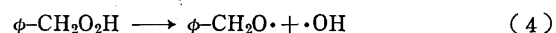
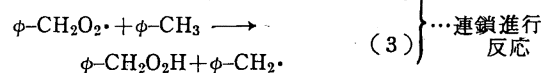
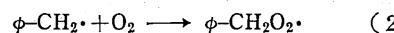
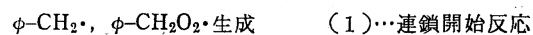
の素反応のどれかが律速となっていることは明らかである。

なお、さきにシクロヘキサン酸化において得た酸素吸収速度 $\sim 1/T$ の関係図⁶⁾と第5図は高温領域での $V_{A(0)}$ の大きさに多少の相違があるのみで、低温領域の曲線はきわめてよく一致していることは興味深い。

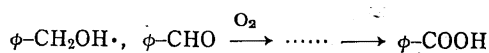
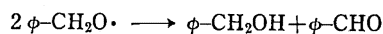
(2) 反応機構、とくに酸化妨害物質の生成について

トルエンの液相空気酸化そのものについての反応機構を論じた文献はないが、上述の実験結果からも連鎖機構をとる自働酸化であることは明らかである。

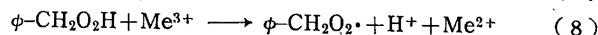
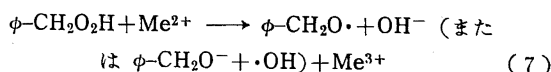
したがって自働酸化機構の定説にしたがい、まず無触媒の時は



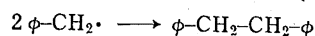
(1)~(6)のように酸化が進行して行く。反応(5), (6)についてはシクロヘキサン酸化の報文⁶⁾で述べたと同様のいろいろのコースが存在しうる。しかし、たとえばCo触媒を用いる時、第1表の反応条件であれば3.(1)に述べたように、トルエン酸化によるB-ald+B-alc生成反応と後2者より安息香酸の生成反応なる逐次競争反応を仮定して両反応の速度定数の比を実験データより求めると、反応率に関係なく数回の実験においてその値はかなりよく一致した。故に(5)式は次のように進行している可能性が大きい。



有効な金属触媒が存在する時は(4)式の代りに(7), (8)式が起り、 $\phi\text{-CH}_2\text{O}_2\text{H}$ の分解および活性ラジカルの生成を行うこととなる。



前節(1)に述べたように高温領域では酸素溶解が律速段階故、反応系では溶解酸素は不足であるから(6)式としては



が起ることが期待されるが、実際150°Cの実験217において中性油中の265~285°Cの留分中から微量ながらジベンジルの結晶

を分離し得た。

これに反し、低温領域では溶解酸素は十分存在しているから (6) 式としては $\phi\text{-CH}_2\text{O}_2\cdot$ 相互の反応が起り、定常連鎖進行期の律速段階は素反応 (3) 式であると考えられる。

酸化妨害物質の生成について トルエン酸化がシクロヘキサン酸化と最も相違する点は連鎖停止期に移り易いことであり、酸素分圧が高いほど、また触媒量が少ないほどこの傾向が強い (3. 参照)。たとえばナフテン酸 $\text{Co } 0.55 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{atom/mol}$ (Co とし) て) 以下では酸素分圧 $0.34 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$ 以上では誘導期が終り切らぬうちに停止期がはじまってしまう。これに対しシクロヘキサンの時は、無触媒、酸素分圧 $0.9 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$ でも酸化は円滑に進行し、触媒量や酸素分圧が連鎖の円滑な進行に対しとくに強い影響を与えることは認められなかった⁹⁾。

実験 207 (第6図参照, 150°C , $\text{Co } 1 \times 10^{-4}$, 反応圧 $11.5 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$) において酸素吸収がほとんど止った反応時間 72 分目に、反応圧を $3.14 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$ (注7) に下げたが、酸素吸収はやはりほとんど起らなかった。これにナフテン酸 $\text{Co } 2 \times 10^{-4}$ を追加し、 $3.14 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$ で空気を送入したが、やはり酸素吸収は起らなかった(実験 210)。

また、実験 205 と同じ条件で無触媒酸化を5時間行った実験 (No. 222)(注8)の反応液を減圧蒸留 (8 mmHg) し、トルエン留分、B-ald+B-alc 留分、残留分にわけ、前2者は常圧で精留し、 113°C 以下の留分 (ほとんどトルエンよりなる)、 $113\sim 204^\circ\text{C}$ (ほとんど B-ald+B-alc よりなる) 留分に正確にわけける。回収トルエン留分に新しいトルエンを追加し全トルエン量を 2.76 mol とし、実験 204 と同じ条件 ($\text{Co } 1 \times 10^{-4}$, $3.14 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$ 空気, 25 l/hr , 150°C) で空気酸化したところ酸化は実験 204 と同様に進行した。次に B-ald+B-alc 留分および残留分のおのおのをトルエン 2.76 mol に加え、実験 204 と同じ条件で酸化を行ったところ両者とも酸素吸収速度は $(0.2\sim 0.3) \times 10^{-2} \text{ mol/mol/hr}$ 程度を持続し、3時間たっても連鎖開始を認めなかった。したがって触媒量不足、あるいは酸素分圧が高過ぎる時はトルエン酸化反応中酸化妨害物質が生成すること、およびその物質は生成物中の $180\sim 205^\circ\text{C}$ の留分とそれより高い沸点部分に含まれてくることわかる。

反応中に生成する酸化妨害物質はいかなるものであるかはまだ明確にしていないが、Robertson ら⁷⁾がテトラリンの自働酸化において $\gamma\text{-o-hydroxyphenyl butylaldehyde}$ の生成機構として提案している説、あるいは水溶液中における H_2O_2 によるベンゼンよりのフェノールの生成機構⁸⁾を参照すれば、本反応では hydroperoxide の分解により $\cdot\text{OH}$ ラジカルが生成し反応系に存在する可能性があるから、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルと芳香核の反応によりフェノール類が生成し、これが妨害性物質の本体あるいは母体となるであろうと推定することは合理的である。実際 p -キシレンの自働酸化において酸化生成物の赤外スペクトル分析により、 p -oxy-

benzoic acid ester⁹⁾ のようなフェノール類が確認されている。

参考のために本反応中生成する可能性のある最も簡単なフェノール類として、フェノール、 p -クレゾールの2種について妨害効果を調べ、その効果はかなり強いことを認めた。すなわち、トルエン 2.76 mol , $\text{Co } 1 \times 10^{-4}$, 空気 $3.14 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$, 25 l/hr , 150°C の条件下で、フェノールでは $0.015 \text{ mol}\%$ 添加すると3時間たっても連鎖は開始せず、 p -クレゾールでは $0.005 \text{ mol}\%$ 添加すると誘導期が70分に延長された後定常連鎖進行期にはいり、 $0.015 \text{ mol}\%$ 添加では280分たっても連鎖は開始しない。これらの実験で連鎖が開始しない場合の酸素吸収速度は常に $0.2\sim 0.4 \times 10^{-2} \text{ mol/mol/hr}$ であった。

フェノール類生成のため必要な $\cdot\text{OH}$ ラジカルは hydroperoxide の分解により供給される。すなわち、それが熱的に分解する時は上記 (4) 式の反応が起り $\cdot\text{OH}$ が生成する(注9)。これに反し、Co, Mn 塩等の正触媒(注10)による分解は (7), (8) 式で示されるから、 $\cdot\text{OH}$ の生成は全く起らないか、または著しく小となるはずである。著者らは、これが触媒の存在が酸化の円滑な進行に役立つ理由であると考える。高温領域では酸素分圧が高くなると停止期が起り易くなる理由は、おそらく次のようなものであろう。酸素分圧が高くなると Per. 生成速度が大となるはずであるが、ある分圧以上になると Per. 生成速度が金属触媒の Per. 分解速度を越えるようになる。こうなると Per. が蓄積して来(注11)速度の遅い競争反応たる熱分解により Per. が分解される量が大となり、 $\cdot\text{OH}$ 生成量が大となる。そしてフェノール類の生成が盛になるであろう。酸素圧が高いほど円滑な連鎖進行のためには触媒を多く必要とすることも上の見解にたてば容易に理解される。Co にくらべ Mn 触媒の方が停止期が起り易い理由は Per. 分解能が小さいこと、したがって熱分解が起り易いことにあると思われる。Mn 触媒の方が Per. 分解能が小さいことは3.の実験結果から推定され、また p -キシレンの Per. の分解速度に関する著者らのデータ¹⁰⁾もこれを支持する。シクロヘキサン酸化においては、トルエン酸化に見られるような反応初期に酸化が停止期にはいつてしまうということが認められなかった⁹⁾ のは、反応系に芳香核が存在しないことと関連し、強力な酸化妨害性物質が生成しえないためであろう。

本報に述べたところと同様の停止期の早期出現は、きわめて酸化のおこなわれ易い p -キシレンの場合^{11,12)}にも、程度は低くはあるが、認められていることによってもこの推論は支持される。

9) 秋吉ら、日化第8年会講演 No. 6011 (1955)。

(注9) トルエンの無触媒酸化における Per. の生成および分解状況については第4図参照。誘導期が終るころ Per. の分解が一時急激に起り酸素吸収が増大するが、まもなく Per. の分解は再び小さくなり、酸素吸収も低下することが認められる。この酸素吸収の極大値のあらわれる時期におこるわずかな Per. 分解により妨害物質が生成し、正にはじまろうとした連鎖進行をたち切るものと思われる。

(注10) Cu の負効果については別報¹⁰⁾参照。

(注11) 酸化が円滑に進行している時にくらべ、停止期が早期にあらわれる場合は常に Per. 濃度がかかなり大である。

10) 太田、丸毛、工化、58, 798 (1955)。

11) 触媒量不足の時の停止期出現については文献 10) 参照。

12) O_2 分圧高過ぎの時の停止期出現については、太田、手塚、未発表。

(注7) 第6図に見るように 150°C , $\text{Co } 1 \times 10^{-4}$ なる条件では初めから空気圧を $3.14 \text{ atm}(0^\circ\text{C})$ に保つ時は連鎖は円滑に進行する。

(注8) 酸化進行、停止期早期出現状況は実験 205 とかなりよく似ている。

7) Robertson, Waters, *J. Chem. Soc.* 1948, 1578.

8) Konecny, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4993 (1954); Loebel, Stein, et al, *J. Chem. Soc.* 1949, 2074 等。

要 約

トルエンの液相加圧空気酸化について反応諸因子がいかなる影響をもつかを調べ、とくに連鎖停止期の早期出現現象の解明とその防除法について報告し、適当なる反応条件を選ぶならば、安息

香酸が高収率、高能率に得られることを明らかにした。

(昭和 30 年 4 月, 日化第 8 年会講演)

本研究の実験に従事された東京理科大学学生矢戸健蔵君に感謝する。

(22) 3,3-ビス(クロロメチル)シクロキサブタンの合成およびその重合†

(昭和 30 年 8 月 15 日 受理)

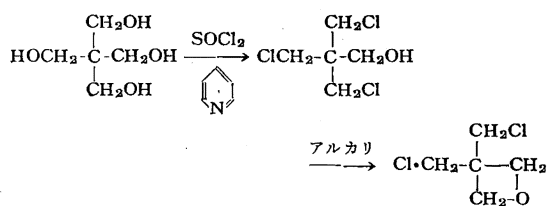
神 原 周・旗 野 昌 弘*

環内に酸素、窒素、イオウ等の有極性原子を含んだ異節環状化合物の極性原子の非共有電子対にフリーデル・クラフツ型触媒、または強酸からのプロトンが配位し、荷電分布に歪を与えれば、ビニル型化合物の陽イオン重合反応と同様に重合反応をひきおこすことが知られている。しかし、これに関する研究は比較的少なく、得られた重合体にも良好なものは少ない。たとえば、一般にメチレン鎖の若干を酸素で置換したポリエーテルの融点、または軟化点は置換せぬものより低いことが知られており、主鎖にエーテル結合を有する重合体は概ね高分子材料として好ましくない。

しかし、最近 Farthing ら¹⁾が 3,3-ビス(クロロメチル)シクロキサブタンの開環重合によって得たポリエーテルは比較的高い融点を持ち、高い結晶化度を有している。著者らはこの重合反応に注目し、この種のポリエーテル類の合成、重合およびその重合体の研究を進め、まずまだ詳細な報告がない上記 3,3-ビス(クロロメチル)シクロキサブタンの合成と重合反応を検討し、あわせてその重合体の構造を吟味した結果を報告する。

(1) ペンタエリスリトール・トリクロロヒドリンの合成

単量体 3,3-ビス(クロロメチル)シクロキサブタンの合成経路は次のようである。



一般に多価アルコールのハロゲン化は難かしく、ペンタエリスリトールの塩素化収量も良好でない。この塩素化の研究には、濃塩酸法による Fecht²⁾の研究、塩化チオニル-ピリジン系 (Darzens の方法) による Govaert ら³⁾の研究および Mooradian ら⁴⁾の研究があるが、最後の文献のみに実験方法と収量とが記載されているが、詳細な記述はない。そこでこれを検討し、Gova-

ert-Mooradian 法を修正し、反応媒体としてクロルベンゼンを添加し、反応温度を 135°C に高め、塩化チオニル添加時の温度に注意し、蒸留して得られた粗生成物を石油エーテルから再結晶して、純生成物の収量を 68% まで高めることができた。しかし、Darzens の方法にて、乾燥空気で生成塩化水素を排出すれば、ピリジンはこん跡量でたりることを Liberman⁵⁾は指摘しているが、本反応にはこの Liberman の方法は好結果をあたえなかった。

原料モノペンタエリスリトール⁶⁾は純度 99.0%⁷⁾, mp 258~259°C のものを用う。モノペンタエリスリトール 13.6 g (0.1 mol), ピリジン 23.8 g (0.3 mol), およびクロルベンゼン 30cc をカキマゼ機、滴下漏斗、温度計つき三口フラスコにとり、5 ± 5°C の温度範囲に反応液を保ちつつ、よくかきまぜながら塩化チオニル 23.8 g (0.2 mol) をゆっくりと滴下し、一夜放置する。この時なるべく温度は低い方がよい。次に塩化チオニル 15.5 g (0.13 mol) を滴下し、冷却管を付し、かきまぜながら常温に 2 時間保ち、55°C に 2 時間、75°C に 5 時間、135°C に 20 時間保つ。反応の終点は亜硫酸ガスの発生が停止した時とする。常温冷却後 30 cc の 2N-塩酸を加え、十分にふり、水層と有機物層とを分離、水層をベンゼン抽出し、有機物層と合する。揮発分留去後、減圧蒸留し白色固体 15.3 g (理論収量の 79.0%), bp 107~110°C (6.5 mmHg) を得た。この粗生成物を石油エーテルから再結晶し、無色針状晶の純生成物 13.0 g (理論収量の 68.1%) を得た。mp 63.5~64.0°C, bp 108.6~109.0°C (7 mmHg)。

塩素分析 C₅H₉OCl₃ Cl 理論値 55.5%, 測定値 55.1%

なお、反応媒体としてベンゼンを用いた場合の収量 12.0% (反応温度 80°C), 反応媒体を用いない場合の収量 56.1% (反応温度 140°C), Liberman の方法の場合には油状物質のみを得た。以上の結果より、加熱以前の温度調節に留意し副反応を防ぎ、反応希釈剤を用いて反応を円滑に進め、かつ反応温度を高めたために収率が増加したものと考えられる。また、Liberman の方法の不成功は塩化水素の除去の困難、ペンタエリスリトールとその反応中間体ジサルファイトが固体で適当な溶媒がないことに起因すると考えられる。

(2) 3,3-ビス(クロロメチル)シクロキサブタンの合成

ペンタエリスリトール-トリクロロヒドリンをアルカリ処理す

5) D. Liberman, *Nature* 160, 903 (1947).

6) 広栄化学の製品使用。

7) 分析法 M. Ya. Kraft, *J. Chem. Ind. (Moscow)* 8, 507 (1931), *Chem. Abst.* 25, 5114 (1931).

† 本研究を「ポリエーテル樹脂に関する研究 (第 1 報)」とする。

* 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区。

1) A. C. Farthing, R. J. W. Reynolds, *J. Polymer Sci.* 12, 503 (1954).

2) H. Fecht, *Ber.* 40, 3883 (1907).

3) F. Govaert, M. Hansens, *Natuurw. Tijdschr.* 21, 215 (1940), *Chem. Abst.* 34, 3680 (1940).

4) A. Mooradian, J. B. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 942 (1945).