



Title	エチレンと過酸化窒素との反応（第八報）：反応生成物の生成過程
Author(s)	竹内, 豊三郎; TAKEUTI, Toyosaburo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 8, 37-46
Issue Date	1952-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22437">https://hdl.handle.net/2115/22437</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_P37-46.pdf



# エチレンと過酸化窒素との反応 (第八報)

## 反応生成物の生成過程\*

竹内豊三郎

### The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide. Part VIII. The Mechanism of Oxidation and Nitration of Ethylene

Toyosaburo TAKEUTI

#### Abstract

The oxidation and nitration processes of ethylene in the presence of nitrogen peroxide were determined on the basis of the experimental facts reported previously. The oxidation of ethylene starts always with an initial formation of acetaldehyde which passes through glycol to further oxidized products at lower temperatures while through acetic acid at higher temperatures. Under the irradiation of mercury lamp formaldehyde is directly formed from acetaldehyde. The nitration of ethylene proceeds with an initial formation of nitrous acid and  $C_2H_3$  radical, and the latter reacts with nitrous oxide, thus forming  $C_2H_3NO$  and further oxidized product  $C_2H_3O_2$ .

#### 序 言

前報までにエチレンが過酸化窒素と常温でも容易に反応して各種のエチレンの酸化物の外にニトロエチレン等の窒素化合物をも生成すること、並びにこの反応に及ぼす温度、混合比、酸素、光、及び器壁等の影響について調べた結果を報告した。

本報ではこれらの実験結果を基にして、この反応に於ける各生成物の生成過程を推定した説明の都合上始めにエチレンの酸化物の生成過程について、次にニトロエチレンの生成過程について述べる。

### 1. エチレンの酸化過程

#### § 1. 酸化過程の反応熱による検討

エチレンの酸化に就いては既に第1報に反応後過酸化窒素が多量に見出される事實及び反応物と各生成物の構造の知識に合う様にした一つの反応の過程を提出して置いた。

先ずその過程が反応熱の立場から起るとしてよいか否かを確かめて見る。第1報に提出され

\* 觸媒研究所報告 第59號





アセトアルデヒド，過酸化窒素の各初壓及び反應初期に於ける過酸化窒素分壓の減少曲線に對する接線の傾きを表わす。

以上の事からエチレンの酸化を第1報に提出した *I* 乃至 *IX* の各過程によつて起るとしてさしつかえないと言える。

### §3. 酸化過程と温度及び光との關係

以上の結論から酸化反應を提出された過程に従つて起きるとして，この反應の温度及び光に依る影響に就いて考察する。

第2報の實驗から反應温度の上昇と共に水素イオンの生成量は増すがグリオキザル及び炭酸ガスの量は逆に減少し特に炭酸ガスの量は温度  $50^{\circ}\text{C}$  以上では水素イオンの量に較べ無視し得る程度になること，蓚酸の量には温度に依る差異を殆んど認めずその量も水素イオンの量に較べて無視し得る程小さいこと，及びグリオキシル酸も常に確認し得る程の量には達しないことが知られた。

蓚酸及びグリオキシル酸の量が少いことから測定された水素イオンを主として蟻酸と醋酸またはそれ等の中の何れかに依るものであると言える。

一方炭酸ガスを *IV* 及び *VI* の反應に依り出來るとしたらその量は蟻酸の生成量に等しいかまたこれよりも多い筈である。然るに實驗の結果では高温に於て炭酸ガスが殆んど得られなかつたから蟻酸も生成しなかつたと言える。従つて反應温度が高い場合の水素イオンは主として醋酸に依るものとしなければならない。即ち反應温度が高くなる程醋酸の生成過程 [*II*] が進行易くなる。

反應の光に依る影響について第3報の實驗から知られる如く，水銀燈を照射した場合と遮断した場合との間に次の如き差異が認められる。

1. 過酸化窒素の減少速度は照射した方が大きい。
2.  $n(\text{NO})$  は照射により増加し，フォルムアルデヒド及びその重合物は照射によつてのみ検出され，且つそのモル数は常に炭酸ガスのより多い。
3. 反對に  $n(\text{E})$ ,  $n(\text{H}^+)$ ,  $n(\text{CO}_2)$ ,  $n(\text{G})$  及び  $n(\text{O})$  は照射により減少し特に  $n(\text{CO}_2)$  に於て著るしい。

ここに  $n(\text{CO})$ ,  $n(\text{E})$ ,  $n(\text{H}^+)$ ,  $n(\text{CO}_2)$ ,  $n(\text{G})$  はそれぞれ生成した酸化窒素，未反應エチレン，水素イオン，炭酸ガス，グリオキザルのモル数を表し， $n(\text{O})$  はフォルムアルデヒドの重合物を除いたすべての窒素を含まない酸素化合物に含まれる酸素原子のモル数の總和を表わす。

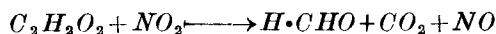
酸化反應が前述の如くに進行するとすれば反應後の  $n(\text{NO})$  は酸化反應に與つた過酸化窒素のモル数に等しい。

照射の場合は遮断の場合に較べ  $n(\text{NO})$  が多く， $n(\text{E})$  が少ない事は照射の場合エチレンが

## エチレンと過酸化窒素との反応

より多く酸化されたことを表していると言える。然るに照射した場合の  $n(O)$  は遮断の場合に較べ少いが、この事を照射の場合のみ見出されたフォルムアルデハイドの重合物の酸素原子を  $n(O)$  の中に含めなかつた爲であるとして説明し得る。

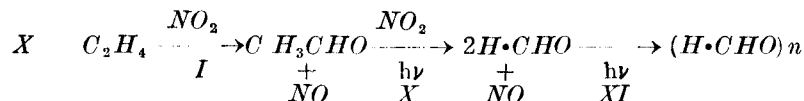
照射の場合に得られるフォルムアルデハイドを前述の  $IV$  の過程即ち



に依つて出来るとすれば、フォルムアルデハイドは更に酸化或は重合するから反応後に實測される  $n(H \cdot CHO)$  は  $n(CO_2)$  よりも小さい値を示す筈である。

然るに實驗の結果は逆に照射の場合  $n(H \cdot CHO)$  が  $n(CO_2)$  よりも大きな値を示す。また散光或は遮断の場合には認められたグリオキザルは得られない。これ等の事から照射に依るフォルムアルデハイド及びその重合物は  $IV$  と異つた過程を経て出来るとしなければならぬ。

一方照射した場合に於てもエチレン酸化の初期中間體と見做されるアセトアルデハイドと過酸化窒素との生成物も照射した場合のエチレンと過酸化窒素の場合に等しく、フォルムアルデハイドの重合物が認められ、同時に  $n(H \cdot CHO)$  は  $n(CO_2)$  よりも多いことが第4報により知られている。以上の事から照射により得られるフォルムアルデハイドを次の如き過程により出来ると推定し得る。



茲に  $h\nu$  は光の作用を表わす。

即ちエチレンは先ずアセトアルデハイドにより、これが更に酸化される時光があれば2個分子のフォルムアルデハイドになつて後重合する。

こゝに  $X$  の反應熱は  $0 \text{ kcal/mol}$  で、 $II$  及び  $III$  に較べて遙かに小さいが水銀燈の照射によつては起り得るとしてもさしつかえない。

$X$  に示された如く照射した場合の酸化反應には光を遮断した場合または散光下に於ける場合と異り水が生成される如き過程が含まれていない。のこことはアセトアルデハイドを過酸化窒素との反應に於ける水の影響を調べた實驗\*)によつても確かであると言える。

## § 4. 酸素共存下に於ける反應

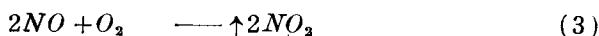
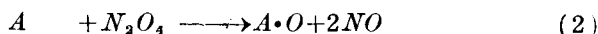
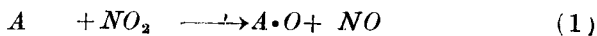
S. Lehner<sup>1)</sup> はエチレンを酸素共存の下で酸化窒素と温度  $295^\circ\text{C}$  で反應させ生成物を分析した結果三酸化窒素及び窒素を見出した事から酸化窒素は反應により酸素原子数の少い窒素化

\*) 充分脱水したアセトアルデハイドと過酸化窒素との反應に於ける過酸化窒素分壓の酸素による影響を水銀燈照射下で調べた。實驗方法は第6報と同じである。その結果、酸素による過酸化窒素分壓の影響は全く認められなかつた。然し、豫め反應器に乾燥の水蒸氣を加えて置けばエチレンと過酸化窒素との反應に於て認めたと同じ過酸化窒素分壓の停留を反應の初期に認めた。(日本化学會第4年會發表)

1) S. Lehner J. Am. Chem. Soc., 53, (1931) 3737

合物になるから酸化の觸媒として作用しないと結論した。

常温に於ける著者の實驗に依れば、エチレンは酸素とは反應しないが過酸化窒素が共存すれば酸素が消費され、エチレン酸化物の各量も消費した酸素の量に伴つて増大する。<sup>2)</sup> また酸素及び過酸化窒素が同時に存在した時には過酸化窒素の分壓は反應初期に一定時間停留するが、その間に於ても全壓は減少し、且つ停留している時間酸素の初量に伴い長くなる。<sup>3)</sup> 而して反應後には窒素は見出されず酸化窒素が多量に見出される。<sup>4)</sup> 以上のことから酸素は次式に示される如く酸化窒素が接觸的に作用して消費されると推定し得る。

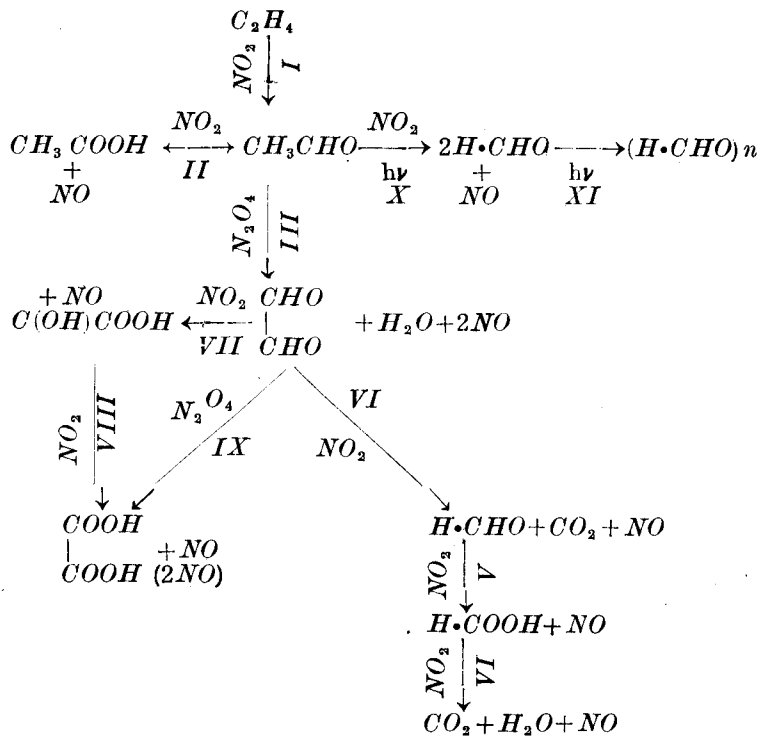


但しここに  $A$  はエチレンまたはその酸化物を表わす。

即ち(1)または(2)によつて生成される酸化窒素は(3)によつて再び過酸化窒素に戻りエチレンの酸化を繰返すと考える。

### §5. これ迄の要約

以上に依りエチレンの過酸化窒素による酸化過程を次の如くに表わすことが出来る。



2) 觸媒, 第七輯, (昭26) 67

3) 同上, 第七輯, (昭26) 63

4) 同上, 第七輯, (昭26) 58

以上の各過程の中反應溫度を上げると *II* がまた、水銀燈を照射すれば *X* 及び *XI* が進行し易くなる。

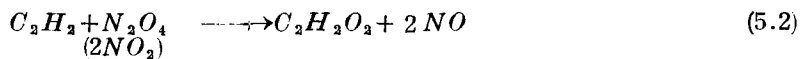
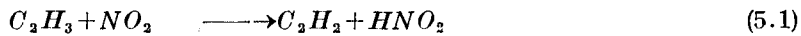
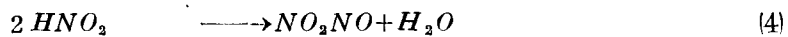
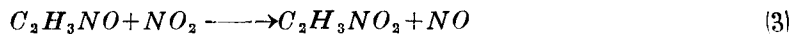
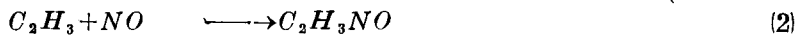
*VII*, *VIII* 及び *IX* の各過程は他に比べ遙かに進行し難い。各過程に生成される酸化窒素は酸素が共存すれば過酸化窒素になり酸化反應を繰返す。

## 2. ニトロエチレンの生成過程

### §1. 緒 言

ニトロエチレンの生成過程に就いては豫めこれ迄に得た種々の實驗事實に合う様にして決められた結論を提出して置き、次にその根據となる實驗事實を掲げる方法にて説明する。

即ちニトロソエチレンの生成過程を次の如くであるとする。



先ずエチレンに過酸化窒素が作用して  $C_2H_3$  なる遊離基と亜硝酸とを生成し(1), 次にこの遊離基に酸化窒素が作用して  $C_2H_3NO$  なる化合物を生成する(2), この様な化合物を以後ニトロソエチレンと呼ぶことにする。次にニトロソエチレンが過酸化窒素により酸化されてニトロエチレンになる(3), (1)により生成する亜硝酸は分解して過酸化窒素, 酸化窒素及び水になる(4) また  $C_2H_3$  なる遊離基は過酸化窒素と反應すれば窒素化合物を生ぜずして酸化物になる。その酸化過程を(5.1)及び(5.2)に示された如きアセチレンを経てグリオキザルを生ずるとものであるとする。而してこの時同時に生成する亜硝酸は(1)によつて出来るものと同じく(4)に示した如くに分解する。

以下この様な過程に對する實驗的根據について述べる。

### §2. 生成過程に對する實驗的根據

上に示した生成過程に依ればニトロエチレンはその初期過程からエチレンの酸化とは別個の過程を経て生成することになる。

若しニトロエチレンをエチレンが酸化されて後にニトロ化されて出来るとすればエチレンの酸化過程を〔*I*〕に示した如きであるとする限りエチレン酸化の初期生成物たるアセトアルデハイドと過酸化窒素との反應生成物中にもニトロエチレンが得られる筈である。實驗の結果は第4報に述べた如くエチレンから得られた様な窒素化合物はアセトアルデハイドからは得ら

れなかつた。従つてニトロエチレンの生成過程は提出された如くエチレンの酸化過程を含まないとしてよい。

ニトロエチレンの生成が(1)乃至(3)に従つて起るとすれば反應中に酸化窒素の存在を必要とする。

酸化窒素はエチレンのニトロ化と共に併發している。エチレンの酸化反應に依つて生成することは〔I〕に述べた通りであるがそれ以外に(1)及び(2)が進行すれば、これに引續いて起るとした(3)及び(4)の反應からも生成される。

若し(2)に示される如くニトロエチレンの生成過程に酸化窒素が必要とされるならば豫め反應器に酸素を共存させて置けば反應中に生成する酸化窒素は酸素と反應して過酸化窒素になるから(2)式は進行せず、従つてニトロエチレンは生成しない筈である。且つ(1)に依り出來るとする亜硝酸を(4)の如くに分解するとすればこの時生成する酸化窒素もまた酸素により過酸化窒素になるから<sup>\*)</sup> 酸素が共存している限りニトロ化反應は進行しないのみならず過酸化窒素の分壓にも變化が起らないことになる。

反應器に豫め酸素を共存させ反應を行つた場合の實驗結果は第5及び第6報に示された如く反應器に光を照射した遮断したいずれに於ても反應初期の一定時間過酸化窒素の分壓の停留が認められる。而して停留している時間は酸素の初量が大なる程長くまた停留が終つて後後に酸素を添加すれば停留は再び表われる。従つて停留は酸素がある限り起るとし得るから上記の推定を妥當であるとし得る。

また(5.1)及び(5.2)に示された如く $C_2H_3$ 基をニトロ化以外に酸化反應に依つても消費されるとすれば酸素を共存させニトロ化の進行を停止させても酸化反應の進行に依る全壓の變化が認められる筈である。第6報の實驗結果に依れば酸素が共存に依る過酸化窒素分壓の停留が認められる時でも全壓が減少する。この事と S. Lehner がアセチレンと過酸化窒素との反應に於て生成物中にグリオキサールを見出した事實<sup>1)</sup>とから(5.1)及び(5.2)を起るとし得る。

(2)及び(3)に示された $C_2H_3NO$ なる化合物の實在に就いては現在知られていないが第2報にエチレンと過酸化窒素との生成物中にニトロ化合物よりも酸素原子数の少い窒素化合物の存在することが推定された。これを $C_2H_3NO$ 即ちニトロソエチレンであるとし、且つニトロソ化合物が一般に酸化されニトロ化合物になり易い事實から(2)及び(3)を起り得るとした事は更に確らしくなる。

(1)に依り出來るとした亜硝酸を(4)の如くに分解するとした事は亜硝酸が氣相中では存在を認められない程非常に不安定であること、及び水溶液中にて分解した時酸化窒素が出來ることに依る。<sup>2)</sup>

\*)  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ なる反應の進行し易いことは周知のことである。

1) Lehner, J. Am. Chem. Soc., 53 (1931) 2962

2) Moutemartini, E. Abel, H. Schmid, Gmelin, Handbuch der anorg. Chem. 900 (4)

## § 3. 生成過程と水との関係

第5報に酸素が共存すれば過酸化窒素分圧の停留が認められるが、この場合停留は酸素の初圧の比較的小さい時には反応の始めに、また大きければ途中に起ることが報告された。この様な停留と酸素との関係を次の理由により生ずると説明される。

停留が起るには提出されたニトロエチレンの生成過程により反応中に生成する酸化窒素が酸素により過酸化窒素になる。次式の反応が容易に起らなければならぬことが考えられる。



然るに酸素があつても停留が反応の始めから直に起らないのは(6)式の反応が進行するのに酸化窒素及び酸素以外に更に何かの存在が必要であるとし、且つ酸素の少ない場合にはこの様な物が(6)式を進行させるに必要な量だけ反応の始めに既に生成され、酸素の多い場合にはその生成が遅いとすればよい。而してこの様な物質を反応により生成する水であるとする。

水は(1)が進行した時得られる亜硝酸の分解即ち(4)の反応から得られるが水の生成に必要な亜硝酸は他に起つているエチレンの酸化反応(5.1)からも得られる。而してエチレンの酸化反応は第3報から知られる如く光の照射により速くなるが反応の進行を促進さす光に依る過酸化窒素の勵起は酸素により妨害されることが知られている。<sup>1)</sup> 従つて一般に酸素量の多い程エチレンの酸化が遅くなると考え得るからエチレンの酸化に伴つて得られる水の生成速度も遅くなると推定し得る。

若し停留が起るのに水が必要であるならば *I*；停留が反応の途中に起る様に多量の酸素を入れた時でも反応氣體中に水も共存させて置けば停留は反応の初期から起らねばならない。また *II*；反応中に生成される水を氣相から除いてやれば酸素が共存していても停留は起らない筈である。

*I* の豫測は第6報に示した如く、反應器に豫め水蒸氣を共存させて置くことにより停留を反応の始めから起させることが出来た事により確められる。また第7報に示した如く反應器に硝子綿を入れることにより酸素があつても停留が起らなくなつた結果を硝子綿により水の吸着される面積が増した爲反応により生成する水が氣相に溜らない爲であると説明すれば *II* も確められたことになる。

(6)の反応の速度は Bodenstein,<sup>2)</sup> H. B. Baker<sup>3)</sup> 及び R. L. Hash<sup>4)</sup> 等により測定されている。Bodenstein に依れば水が共存してもその速度に影響がないと云われ、H. Baker 及び R. L. Hash 等に依れば十分に乾燥された酸化窒素と酸素との反應速度は Bodenstein の結果より遙かに遅いと云われている。

1) H. Holmes, F. Daniels J. Am. Chem. Soc., 56 (1934) 640

2) Bodenstein. Z. Elektrochem., 24 (1918) 183

3) H. B. Baker, J. Chem. Soc., 65 (1894) 611

4) R. L. Hash, J. Am. Chem. Soc., 48 (1926) 2253

## 觸 媒

若し後者の結果が正しいとすれば、過酸化窒素分壓の停留と水との關係は説明されたことになる。

以上の事からニトロエチレンの生成過程を緒言に述べた(1)乃至(5)の式に如くであると云うことが出来る。

本研究は堀内所長並びに管教授の御援助の下で行われ、茲に深く感謝の意を表わす