2・2・2 温度の影響 白金網触媒を用いた場合のシアン化水素の収率に対する温度の影響を図9に示す。シアン化水素の収率は温度によりあまり変化しないが、未反応のアセトニトリルが温度の低いほど多い。選択率を[生成HCN量]/2[反応CH₃CN量]として表わせれば、選択率は図に示す通り温度が低いほど良い。このことはアセトニトリルの分解、燃焼等の副反応が温度が上がるに

従って増すものと推定される。

白金網触媒は数時間反応温度で反応ガスを流していると活性化されてくるが、反応中の消耗も著しく、なお今後反応条件等について検討の余地がある。

(昭和39年4月、日本化学会第17年会発表)

エピクロルヒドリンとアルコールの反応†

(昭和39年7月23日受理)

関口 自然・石井 修司・松井 弘次*

三フッ化ホウ素を触媒とし、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび *n*-プロパノールとエピクロルヒドリンとの反応を検討し、アルコールの相違による反応速度の変化を求め、とくにアルコールの誘電率と反応速度との関係について検討し反応機構を考察した。本反応は上記アルコール中ではエピクロルヒドリンに関して1次式となり、1次の速度定数は触媒濃度に比例する。反応速度は *n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールの順に減少するが、*n*-ブタノールと *sec*-ブタノールとの差はわずかであった。活性化エネルギーおよび頻度因子は殆んど変わらない。本反応は酸接触による1分子機構と考えられる。

1 緒 言

エピクロルヒドリン (以下 EpCl と略) と過剰のアルコールを酸触媒下に反応させると、次式により 1-アルコキシ-3-クロルブ

著者らは前報※において、メタノール、エタノール、イソプロパノールと EpCl の反応について報告した。この場合反応条件として、アルコールを過剰に使用して副反応の生起を防ぎ、反応速度を測定したところ、速度式はエピクロルヒドリンに関して1次式であらわれ、1 次速度定数 (k_1 とする) を触媒濃度に対してプロットしたところ原点を通る直線を得た。活性化エネルギーおよび頻度因子はアルコールによって変わらず、また k_1 を触媒濃度で除した値、すなわち2次速度定数 (k_2 とする) の対数と溶媒の誘電率との間には次式の関係が存在することを認めた。

$$\log k_2 = mD + n \quad (2)$$

D : 溶媒の誘電率 m, n : 定数

以上の結果より、本反応は酸接触による1分子反応で進むと解釈した。この結果を確かめるため、さらに誘電率の測定されている溶媒、すなわち *n*-ブタノール (以下 *n*-BuOH と略)、*sec*-ブタノール (以下 *sec*-BuOH と略) および *n*-プロパノール (以下 *n*-PrOH と略) をえらび、式 (2) の関係が成立するか否かにつき検討するとともに反応機構についても考察した。

2 実 験

2・1 試 薬

† 本報を「環状エーテル化合物の開環に関する研究 (第2報)」とする。前報※は工化 66, 1827 (1963)。

2・1・1 アルコール類 各アルコールとも生石灰を用い常法により脱水したのち、ウィドマー精留管で精留し、定沸点分を使用した。

2・1・2 エピクロルヒドリン シェル石油化学製品をウィドマー精留管で一度分留したのち、無水炭酸カリウムを加え1昼夜放置してからろ過し、再度精留して使用した。bp 114~115°C, 比重 (d_4^{20}) 1.1682, 屈折率 (n_D^{20}) 1.4326。

2・1・3 三フッ化ホウ素エーテラート 前報※に準じて定沸点分を使用した。

2・2 エピクロルヒドリンの定量

前報※に準じて行なった。

2・3 反応速度測定

測定温度は 20, 30, 40°C とし、アルコールと EpCl のモル比を常に8とした。触媒は EpCl に対し 1~5.5 mol % の範囲で使用了。測定方法の詳細については前報※に記した。2・2の方法により EpCl の反応量を求め、1 次反応の速度式にあてはめて速度定数 (k_1) を算出した。その一例を *n*-PrOH について図1に示す。反応条件は次のごとくである。

モル比 *n*-PrOH/EpCl=8; 反応温度 30°C;

触媒 BF₃·Et₂O 2.25 mol % (EpCl に対し)

2・4 反応生成物

三フッ化ホウ素を触媒とする EpCl と低級アルコールとの反応については Ponomarev の研究¹⁻²⁾ があるが、予備実験として追試を行なった。アルコールと EpCl とのモル比を8とし、三フッ化ホウ素エーテラートを EpCl に対し、2 mol % 使用し、反応温

* Shizen SEKIGUCHI, Shuji ISHII, Koji MATSUI 群馬大学工学部: 桐生市天神町。

1) F.G.Ponomarev, Zhur. Obshchei Khim. 22, 929(1952); Chem. Abst. 47, 3794 (1953).

2) F.G.Ponomarev, ibid. 22, 128 (1952); Chem. Abst. 46, 11105 (1952).

図 1 $\log(a/a-x)$ と反応時間との関係
 a : EpCl の初期濃度 $a-x$: 残存 EpCl の濃度

図 2 k_1 と触媒濃度 ($sec\text{-BuOH}$) との関係

度 40°C で 9 時間反応させた。EpCl に対する 1-アルコキシ-3-クロルプロパノール-2 の収率は、 $n\text{-BuOH}$ 、 $sec\text{-BuOH}$ および $n\text{-PrOH}$ についてそれぞれ 75, 73, 78% であった。得られた生成物の性状を表 1 に示す。

表 1 1-アルコキシ-3-クロルプロパノール-2

アルコキシ基	沸 点 (°C/mmHg)	比重 ^{a)} (d_4^{20})	屈折率 ^{b)} (n_D)	分子屈折値 ^{c)}		水酸基価(% ^{d)}	
				実測	計算	実測	計算
$n\text{-ブトキシ}$	110~111/27	1.0450	1.4441 (23.5)	42.37	42.55	10.14	10.20
$sec\text{-ブトキシ}$	92~93/14	1.0446	1.4425 (23.8)	42.25	42.55	10.14	10.20
$n\text{-プロポキシ}$	114~115/55	1.0714	1.4447 (19.5)	37.89	37.93	11.10	11.13

a) ビクノメーターにより測定。

b) アッペ屈折計により測定、() 内の数字は測定温度 (°C) を示す。

c) 本表の比重、屈折率および分子量より、Lorenz-Lorentz の分子屈折式により実測値を求め、次の原子屈折値を用いて計算値を算出した。
 $C: 2.418$, $H: 1.100$, $O(-OH): 1.523$, $O(\text{エーテル}): 1.643$,
 $Cl: 5.967$

d) ビリジシ-無水酢酸法によって求めた(“油脂化学便覧”丸善(1958), p. 353)。

3 実験結果

3.1 触媒濃度と速度定数との関係

図 1 より本反応は EpCl に関して 1 次となるので式 (3) が成立する。

$$\frac{-d[\text{EpCl}]}{dt} = k_1[\text{EpCl}] \quad (3)$$

k_1 : 1 次速度定数 $[\text{EpCl}]$: EpCl の濃度

触媒濃度を変え k_1 との関係の求めたところ、各アルコールについて、いずれも原点を通る直線が得られた。これを $sec\text{-BuOH}$ の場合について図 2 に示す。したがって式 (3) は式 (4) のように表わすことができる。

$$\frac{-d[\text{EpCl}]}{dt} = k_2[\text{Cat.}][\text{EpCl}] \quad (4)$$

k_2 : 2 次速度定数 $[\text{Cat.}]$: 触媒濃度

ここで $k_2 = k_1/[\text{Cat.}]$ である。

3.2 2 次速度定数と見かけの活性化エネルギーおよび頻度因子

以上のようにして k_2 を求め Arrhenius プロットを行なったのが図 3 であり、明らかに直線性が認められる。最小 2 乗法により求めた活性化エネルギー (E) および頻度因子 (PZ) を速度定

図 3 $\log k_2$ と $1/T$ との関係

(Arrhenius プロット)

○: $n\text{-PrOH}$ ○: $n\text{-BuOH}$ △: $sec\text{-BuOH}$

表 2 測定結果

アルコールの種類	反応温度 (°C)	k_2 ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	E ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PZ $\times 10^{-9}$
$n\text{-BuOH}$	20	4.16×10^{-4}	16.7	3.25
	30	1.02×10^{-3}		
	40	2.62×10^{-3}		
$sec\text{-BuOH}$	20	3.88×10^{-4}	16.5	3.65
	30	9.54×10^{-4}		
	40	2.38×10^{-3}		
$n\text{-PrOH}$	20	6.31×10^{-4}	17.1	3.92
	30	1.63×10^{-3}		
	40	4.14×10^{-3}		

数とともに表2に示した。 k_2 は *n*-PrOH, *n*-BuOH, *sec*-BuOH の順に減少しているが, *n*-BuOH および *sec*-BuOH 中の k_2 の差は僅少である。PZ 項はほとんど一定であり, また活性化エネルギーもほぼ一定とみなすことができる。これについては考察の項で述べることにする。

3.3 アルコールと EpCl のモル比の影響

反応速度におよぼすモル比の影響をしらべるため, *n*-BuOH と EpCl のモル比を 5, 3 に変え, 触媒濃度を EpCl に対し約 1~4 mol % の範囲で使用し, 1 次速度定数 (k_1) と触媒濃度との関係を求めた。その結果を図4に示す。図より明らかなように, アルコールの濃度を変えても反応速度に影響のないことをたしかめることができた。モル比が小さくなった場合, 1 次速度式以外の速度式にあてはめて, k_1 を求めてみたが, 1 次速度式によって算出した k_1 が最もよい一定性を示した。

図4 k_1 と触媒濃度との関係
(モル比の影響)
モル比 ○: 8, △: 5, ⊙: 3

4 考 察

著者らは前報※において, 三フッ化ホウ素エーテラートによるアルコールと EpCl の反応は, 律速段階の前に共役酸を生成する速い平衡反応があると看做し, いわゆる A-1 機構 (acid-catalyzed unimolecular mechanism) と考えられることを述べた。本研究の結果も, 前報※と同じ結果を示し, この機構を支持するものと思われる。本反応はアルコールを過剰に用いている故, 一種の加溶媒分解反応とみることが出来る。このような反応で, 溶媒和が反応を支配する有力な一因子であることは多くの研究者により認められているところである³⁾。本反応が1分子機構で進むかまたは2分子機構で進むかを判定するため, 前報※と同じようにして活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger$) を求めてみた。20°C の k_2 を用いて算出した結果を表3に示す。 $\Delta S^\ddagger$ は Eyring の式 (5)⁴⁾ によ

表3 活性化エントロピー (20°C)

エポキシドの種類	溶媒の種類	$\Delta S^\ddagger$ (cal·mol ⁻¹ ·°C ⁻¹)
エピクロヒドリン	メタノール*	-18.9
"	エタノール*	-18.3
"	イソプロパノール*	-17.3
"	<i>n</i> -プロパノール	-16.3
"	<i>n</i> -ブタノール	-19.0
"	<i>sec</i> -ブタノール	-19.8
イソブチレンオキシド**	水	-4
プロピレンオキシド**	水	-4.3
エチレンオキシド**	水	-6.1

* 前報のデータ※を引用 ** Long らのデータ⁵⁾を引用

- 3) V. Gold, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 1, Academic Press Inc. Ltd., New York and London (1963), p. 23.
4) G. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London (1941) p. 295.

て求めた。

比較のため Long ら⁵⁾ のデータも併記した。

$$\ln k_2 = \ln \left(\frac{ekT}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

k : ボルツマン定数 h : プランクの定数 T : 絶対温度

R : 気体定数 E : 活性化エネルギー

表3より, 本研究の結果と Long らの結果を比較すると, 活性化エントロピーは, かなり小さくなっている。これは溶媒の相違より生じたものと思われるが, 後に再びふれることにする。式 (1) で示したように, k_2 は誘電率によって変化することが認められたので, 本研究の結果を前報※で得た, $\log k_2$ と D (誘電率) の関係直線⁶⁾ にプロットしたところ, 図5に示すようによく合致していることが認められた。表2から, k_2 はアルコールによって異なっているが, これはアルコールの誘電率が異なるために生じたものと考えられる。また速度定数は反応温度以外に, 温度による誘電率の変化の影響をも受けていることになる。図5の関係より, 本反応は, イオン反応の要素を多くもっていると思われる。

図5 $\log k_2$ と誘電率との関係

⊙: *n*-PrOH ○: *n*-BuOH △: *sec*-BuOH

表4* k_2 , $k_{2[D]}$ および E , $E_{[D]}$

反 温 (℃)	応 度 k_2 (mol·l ⁻¹ ·sec ⁻¹)	E (kcal·mol ⁻¹)	$k_{2[D]}$ (mol·l ⁻¹ ·sec ⁻¹)	$E_{[D]}$ (kcal·mol ⁻¹)
溶媒：メタノール**				
20	2.82×10^{-3}	15.6	2.82×10^{-3}	19.3
30	7.65×10^{-3}		9.43×10^{-3}	
40	1.56×10^{-2}		2.36×10^{-2}	
溶媒：エタノール**				
20	8.71×10^{-4}	16.5	8.71×10^{-4}	19.7
30	2.38×10^{-3}		2.84×10^{-3}	
40	5.34×10^{-3}		7.58×10^{-3}	
溶媒：イソプロパノール**				
20	5.35×10^{-4}	16.9	5.35×10^{-4}	19.6
30	1.28×10^{-3}		1.49×10^{-3}	
40	3.44×10^{-3}		3.60×10^{-3}	
溶媒：n-ブタノール				
20	4.16×10^{-4}	16.7	4.16×10^{-4}	19.6
30	1.02×10^{-3}		1.33×10^{-3}	
40	2.62×10^{-3}		3.60×10^{-3}	
溶媒：n-プロパノール				
20	6.31×10^{-4}	17.1	6.31×10^{-4}	20.0
30	1.63×10^{-3}		1.90×10^{-3}	
40	4.14×10^{-3}		5.69×10^{-3}	

* *sec*-ブタノールについては, 30 および 40°C の誘電率が得られないので, $k_{2[D]}$, $E_{[D]}$ は計算してない。

** 前報のデータ※を引用。

- 5) F. A. Long, J. G. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2663 (1956).

- 6) 本直線は前報※の図5を利用したものである。

る。この変化を考慮した、いわゆる isodielectric rate constant ($k_{[D]}$)⁷⁾ を求める必要がある。このような速度定数を求めることができれば、Arrhenius プロットから、いわゆる isodielectric energy of activation ($E_{[D]}$) を求めることができる。このようにして求めた $k_{[D]}$ および $E_{[D]}$ を表 2 のデータとともに示したのが表 4 である。比較のため前報のデータ※も併記した。表 4 の結果より $E_{[D]}$ は、実験誤差以内で一定であるとみることができ。反応の遷移状態はいずれのアルコール中でも同一であることを示している。アルコールにより見かけの活性化エネルギー (E) が僅かながら相違しているのは、誘電率の温度変化がアルコールによって異なるために生じたものであろう。 $E_{[D]}$ を用いて活性化エントロピーを再計算した結果を表 5 に示す。 ΔS^* の値は、表 3 に示した Long らの各種エポキシドの加水分解のときの値に近い。この値は、酸接触加溶媒分解反応における 1 分子反応 (A-1 反応、遷移状態で溶媒分子を含まない) と 2 分子反応 (A-2 反応、遷移状態で溶媒分子を含む) の活性化エントロピーの値の中間にある。 ΔS^* が反応機構の評価として有用なことは、既知の事柄である⁸⁾。Parker ら⁹⁾および石井⁹⁾の総説によれば、エポキシドの開環反応は元来 $S_N 2$ であるが、その内容にはかなり $S_N 1$ 的要素が含まれている。遷移状態でエポキシドの炭素と親核試薬との間の結合

表 5 活性化エントロピー (20°C)

溶 媒	ΔS^*
メタノール*	-6.33
エタノール*	-7.30
イソプロパノール*	-8.61
n-ブタノール	-9.11
n-プロパノール	-6.92

* 前報※のデータを利用して算出した。

生成と、この炭素と酸素との間の結合開裂との相対的重要性により、

なる機構の移行が考えられる。Swain ら¹⁰⁾ は、エチレンオキシドの加水分解 (酸接触) で次のような遷移状態モデルを考え、そのとき生ずる Z , Z'' , Z' なる部分正電荷の割合を計算し、 $Z=0 \sim 0.36$ なることを示している。この結果は遷移状態で、水と C^1 水との間の結合は、それほど発達しておらず、A-1 機構を支持していることになる。彼自身は上の結果に対し、遷移状態は、水分子とエポキシオニウムイオンを含み、これがカルボニウムイオンを経ることなく直接グリコールの双極イオン (dipolar ion) 的な互変異性体をあたえるものとし、A-2 機構をとっているが、まだ断定的な結論を得るに至っていない。Long ら⁹⁾は、 ΔS^* の値から機構は $S_N 2$ と $S_N 1$ との中間に位ずるとしているが、遷移状態では結合生成よりはむしろ結合開裂が重要な役割を演じているとして $S_N 1$ 機構 (すなわち A-1 機構) の立場をとっている。前報※ならびに、本報の結果は、 ΔS^* が Long らの結果よりやや小さいことを示しており、やはり中間の機構をとるものと考えられるが、遷移状態では、結合生成よりも結合開裂が重要な役割を占めているものと考えられ、A-1 機構の要素が多いと思われる。このことは 3・3 に述べたように、モル比の変化によっても k_a の値が変わらないことから支持されるであろう。

(本研究の一部は昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

- 10) C.G. Swain, E.R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3890 (1961).

1,1,2,2-テトラクロロエタンと 1,2-ジクロロエタンとの共熱分解†

(昭和 39 年 7 月 13 日 受理)

小 野 打 喬*

1,1,2,2-テトラクロロエタンと 1,2-ジクロロエタンとの同一反応系内での熱分解を、400~480°C にて流通法で検討した。

その結果、共熱分解におけるテトラクロロエタンとジクロロエタンとの速度係数の比は、 $0.48 \exp\{-(1200 \pm 500)/RT\}$ となり、両者の塩素化反応における速度係数の比、 $0.51 \exp\{-1100/RT\}$ と実験誤差の範囲内で一致したので、分解速度の差は、クロラジカルによる水素引き抜き速度の差に基づくものと結論した。また、本反応の連鎖開始と考えられるテトラクロロエタンの脱塩素反応の速度係数を、トルエンを添加したテトラクロロエタンの熱分解反応により求め、 $k_1 = 10^{8.2} \exp(-34 \times 10^3/RT) (\text{sec}^{-1})$ なる値を得た。

1 緒 言

1,1,2,2-テトラクロロエタンと 1,2-ジクロロエタンとを同一反応系内で熱分解すると、400°C 以上で容易に脱塩化水素し、ト

リクロロエチレン、塩化ビニルを生成する。この際の分解速度はジクロロエタンの方が速いが、単独で熱分解した場合はテトラクロロエタンの方が速いことに興味を持ち、この 2 成分系の熱分解反応について検討を行ない、脱塩化水素反応に関して若干の知見を得たので報告する。なお、テトラクロロエタンの熱分解については Barton¹⁾ らの報告があるが、生成物の分析などにつき不十

- 1) D.H.R. Barton, K.E. Howlett, *J. Chem. Soc.* 1951, 2033,

† 本報告を「有機塩素化合物の熱分解に関する研究 (第 4 報)」とする。

* Takashi ONOUCHI 昭和電工株式会社 中央研究所：東京都大田区原町。