四塩化スズを触媒とする環状エーテルの単独開環反応速度と競争開環反応速度の関係^{*1}

(昭和40年9月25日受理)

酒井 鎮美・坂野 静昭・石井 義郎^{*2}二塩化エチレン中、四塩化スズを触媒とする環状エーテルの競争反応速度 R^C を測定し、下記の反応性の序列を得た。

トリメチレンオキシド>2,3-エポキシブタン>プロピレンオキシド>3,3-ビス(クロルメチル)オキシタン>エピクロヒドリン>2-メチルテトラヒドロフラン>テトラヒドロフラン>2-クロルメチルテトラヒドロフラン>テトラヒドロピラン

この反応性の序列は環状エーテルの塩基性、単独開環反応性、あるいは環歪の序列では説明できず、この反応がアシリウムイオンよりオキソニウムイオンを生成する平衡過程 K_A およびオキソニウムイオンの S_N2 開環反応速度過程 k_A よりなり、 K_A は環状エーテルの塩基性 K_b に比例し、 k_A は単独開環反応速度 R^H に比例すると仮定して誘導した式 (a) で環状エーテルの競争反応性と塩基性および単独開環反応性の関係を示した。

$$\log R^C = a[\log R^H - b(\Delta pK_b)] \quad (a)$$

また、四塩化炭素中の競争反応性の序列は二塩化エチレン溶媒の場合と同じであるが、エーテルの種類による競争反応性の差は前者の方が小となった。

1 緒 言

ルイス酸を触媒とする環状エーテルの開環反応性と共重合性の関係の検討は、環状エーテルの重合機構の解明の一手段として興味深い。従来、環状エーテルの共重合性と開環反応性の相関は認められず、環状エーテルの塩基性との相関が認められた¹⁾。著者らはこれら三者の関係を求めるため、四塩化スズを触媒とする塩化アセチルと 3~6 員環の環状エーテルとの競争反応法による競争反応速度を求めたところ、単独反応速度と異なった反応性の序列を得たので、前報²⁾の結果と合わせ考察する。

2 実験方法

2.1 試料

トリメチレンオキシド (TMO)³⁾、2,3-エポキシブタン⁴⁾ (BO-2; この試料は *cis*-エポキシド 34.1% を含む)、7-オキサビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン (7-OBH)⁵⁾、および 2-クロルメチルテトラヒドロフラン (2-ClCH₂THF)⁶⁾ は常法で合成し、またプロピレンオキシド (PO)、ビス(クロルメチル)オキシタン (BCMO)、エピクロヒドリン (ECH)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-CH₃THF)、テトラヒドロフラン (THF) およびテトラヒドロピラン (THP) は市販品を精留して精製し、ガスクロマトグラフィーにより純度 99.9% 以上であることを確認後、水素化カルシウムで乾燥、蒸留して使用した。無水四塩化スズは透明な市販品をそのまま使用した。二塩化エチレンおよび四塩化炭素は市販品を五酸化リンで脱水後精留した。

2.2 競争反応速度測定法

ドライ・ボックス中で二種の環状エーテル E_A および E_B の 0.050 mol/l の溶液、塩化アセチル (AcCl) の 0.200 mol/l、および $SnCl_4$ の 2.0×10^{-3} mol/l の溶液を作り、ゴムの密栓をする。つぎにゴム栓をした試験管に注射器を用いてゴム栓をしたまま溶媒、 E_A 、 E_B 、AcCl、および $SnCl_4$ 溶液各 1.00 ml ずつ注入しよくかきまぜ、この時を反応開始点として反応時間を求めた。所定時間後、試験管にメタノール 1.0 ml を加えてかきまぜ反応を停止した。以上の操作はすべて 35.0°C の定温油浴中で行なった。つぎに反応生成物を島津 GC-1B 型ガスクロマトグラフ (代表的条件: PEG 6000, 75 cm, またはシリコン DC 550, 75 cm, 120~160°C, 80~130 ml(H₂)/min) で分析した。その結果は、本報の反応条件下ではいずれも使用した2種の環状エーテルと塩化アセチルより担当する 1:1 開環反応生成物である2種の酢酸 (ω -クロルアルキル) のみを生じ、重合反応その他の副反応は無視できることを示した。また、定量用の検量線は作成せずピーク面積を 1:1 開環反応生成物の理論分子量で割った値を用いて反応モル数の尺度とした。

2.3 単独反応速度

単独反応速度は主として文献値を用いたが、必要の場合は前報⁷⁾と同じ方法で測定した。

3 競争反応速度式

ルイス酸を触媒とする環状エーテルの AcCl による開環反応は環状エーテルの配位による触媒の不活性化 (1) およびアシリウム生成平衡反応 (2) に対する環状エーテルの塩基性の関与が複雑で、単独開環反応速度式は一般に簡単な式では示されない⁷⁾。しかし競争反応性は反応 (1) および (2) の影響を受けず、(6) の簡単な式で示しうる。

7) 酒井, 田中, 石井, 工化, 69, 印刷中 (1966),

*1 本報を「環状エーテルの開環反応性と重合性に関する研究 (第2報)」とする。

*2 Shizuyoshi SAKAI, Shizuaki BANNO, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) S. Iwatsuki, K. Takigawa, M. Okada, Y. Yamashita, Y. Ishii, *Polymer Letters*, 2, 549 (1964).

2) 酒井, 田中, 石井, 工化, 69, 印刷中 (1966).

3) S. Searles, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 952 (1957).4) Chester E. Wilson, Howard J. Lucas, *ibid.*, 58, 2396 (1936); 52, 1964 (1930).

5) 星野, 依田訳「高分子合成実験法」東京化学同人 p. 225. (1962).

6) E. C. Horning, "Org. Syntheses", Coll. Vol. 3, 698 (1955).

ここで、前報の結果⁷⁾より、律速過程はオキソニウムイオンに対する AcCl の S_N2 反応（フリーイオンかイオン対かは不確定）であり、したがって全活性種濃度（アンリウムイオンと2種のオキソニウムイオン濃度の和）を C_0^+ とすると、

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{-d[E_i]}{dt} = \frac{k_i K_i [E_i] [\text{AcCl}] [C_0^+]}{1 + K_i [E_i] + K_j [E_j]} \quad (5)$$

ゆえに

$$\frac{dP_A}{dP_B} = \frac{d[E_A]}{d[E_B]} = \left(\frac{k_A}{k_B} \right) \left(\frac{K_A}{K_B} \right) \left(\frac{[E_A]}{[E_B]} \right) = R^C \frac{[E_A]}{[E_B]} \quad (6)$$

$$\text{競争反応性: } R^C = (k_A/k_B) (K_A/K_B) \quad (7)$$

つぎに、 $k_A K_A > k_B K_B$ とし、(5)、(6) より

$$-\frac{d[E_B]}{dt} = \frac{k_B K_B [E_B] [\text{AcCl}] [C_0^+]}{1 + K_B [E_B] + K_A [E_A]_0 ([E_B]/[E_B]_0)^{R^C}} \quad (8)$$

ここで $[\text{AcCl}]$ 、 $[C_0^+]$ が一足となる反応条件を選ぶものと仮定すれば、 $d^2[E_B]/dt^2=0$ および $1 > [E_B]/[E_B]_0 > 0$ より $[E_B]$ の経時変化曲線が変曲点を有するための条件は (10) となる。

$$1 > \left(\frac{[E_B]}{[E_B]_0} \right)^{R^C} = \{ K_A [E_A]_0 (R^C - 1) \}^{-1} > 0 \quad (9)$$

ゆえに

$$k_A K_A - k_B K_B > k_B K_B / [E_A]_0 K_A \quad (10)$$

4 結果と検討

4.1 競争開環反応速度

二塩化エチレン中四塩化スズを触媒とする2種のエーテルと塩化アセチルとの競争反応における環状エーテルの反応モル数（相対値）と反応時間の関係の代表例を図1および図2に示す。四塩化炭素中の反応もこれらの図とよく似た結果であったので省略した。

2種の環状エーテル E_A および E_B の反応がそれぞれ全く独立に起るならば開環反応生成物の生成の時間変化はともに1次～2次速度式にしたがうはずであるが、図1の(a)、(d)あるいは図2の(g)、(h)などはS型曲線となる。この現象が環状エーテル自身によるかあるいは環状エーテル中の極微量の不純物による触媒の不活性化によるものではないことは、S型曲線を示す同一の環状エーテルも相手となる環状エーテルの種類を変えると正常な曲線となること（たとえばgとh、dとc）、およびこのような現象が多数の環状エーテルについて普遍的に認められることより理解される。このようなS型曲線は2種のモノマーの競争反応性の差が大きいときに現われ、このことは変曲点を持つための条件式(10)の内容と一致する。したがって、環状エーテルの開環反応の律速過程の前にオキソニウム生成平衡過程を考慮することが妥当となる。

競争反応の第二の特色は全反応速度 $d(E_A + E_B)/dt$ が非常に遅いことであり、いずれの場合も単独反応性のより大きい環状エーテル E_A が単独反応速度より遅く、この現象は(a)、(b)、および(e)のように開環性 k_B が小さく塩基性 K_B の大きい環状エーテル E_B との競争反応の場合に著しい。

4.2 競争開環反応性と単独開環反応性

2種の環状エーテルの競争反応におい

図1 THFを規準環状エーテルとする各種環状エーテルの競争反応
(35.0°C, 溶媒: 二塩化エチレン)

図2 ECHを規準環状エーテルとする各種環状エーテルの競争反応速度
(35.0°C, 溶媒: 二塩化エチレン)

て、反応性のより小さい環状エーテルを規準環状エーテル (E_B) に選び、これに対する相手の環状エーテル (E_A) の競争反応性比 ($k_A K_A / k_B K_B$) を求めるため、式(6)の dP_A/dP_B の値を図1および図2の(a)～(h)などの反応モル数: 時間曲線の原点に

表1 二塩化エチレン中の競争反応による反応性、($k_A K_A / k_B K_B$)比

反応温度: 35.0°C, 溶媒: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$		反応性小の環状エーテル (E_B)									
		TMO	BO-2	PO	BCMO	ECH	2-CH ₃ -THF	7-OBH	THF	2-ClCH ₂ -THF	THP
反応性大の環状エーテル (E_A)	TMO		2.1	3.1(5.0)		140					
	BO-1					100	6.7		$\geq 500(140)$		
	PO					45			$\geq 200(61)$		
	BCMO					2.7	17.5		15(31)		
	ECH						2.2		3.5(8.0)		
	2-CH ₃ -THF									≥ 1000	
	7-OBH								1.6		
	THF									≈ 1000	
	2-ClCH ₂ -THF										
	THP										

( ) の数値は四塩化炭素を溶媒とする反応 (35.0°C)

表2 環状エーテルの競争開環反応性, 単独開環反応性および塩基性

標準エーテル (E _B)	溶媒	TMO	BO-2	PO	BCMO	ECH	2-CH ₃ -THF	7-OBH	THF	2-ClCH ₂ -THF	THP
RC	ECH	C ₂ H ₄ Cl ₂	140	100	45	2.7	1	0.57	—	0.29	—
	THF	C ₂ H ₄ Cl ₂	—	(≥200)*	(≥50)*	4.3	1	—	0.46	0.29	0.001
	平均	C ₂ H ₄ Cl ₂	140	100	45	3.5	1	0.57	0.46	0.29	0.001
	THF	CCl ₄	37	18	7.5	3.9	1	—	—	0.13	—
	log RC(C ₂ H ₄ Cl ₂ 溶媒)		2.15	2.00	1.66	0.54	0	-0.24	-0.34	-0.54	-3
	log RH		0.40	2.38	1.48	-0.30	0	-1.72	—	-2.44	-3.82
	-ΔpK _b		5.37	2.87	1.90	3.19	0	5.37	—	4.42	3.26

* 表1の $k_A K_A/k_B K_B$ の値が大きく, 正確な値が得られないので ( ) で示した

おける接線の勾配の比, および E_A および E_B の初濃度より求めた結果を表1に示した。

表2は標準エーテル (E_B) としてエピクロルヒドリンあるいはテトラヒドロフランを使用した場合の相手の環状エーテルの競争反応性比を, エピクロルヒドリンの反応性を1とする相対値で示した値を R^C 値として表示したものである。

溶媒が二塩化エチレンのとき標準環状エーテルとしてエピクロルヒドリンを用いた場合とテトラヒドロフランの場合とでは R^C の順はほぼ一致し, トリメチレンオキシド>2,3-エポキシブタン>プロピレンオキシド>3,3-ビス-(クロルメチル)-オキサタン>エピクロルヒドリン>2-メチルテトラヒドロフラン>7-オキサビシクロ [2,2,1] ヘプタン>テトラヒドロフラン>2-クロルメチルテトラヒドロフラン>テトラヒドロピランの順となり, トリメチレンオキシドの反応性が一番大きく, 通常の環状同族体の反応性あるいは環歪の序列 (3->4->5->6-員環) とは異なった順となり, また環状エーテルの塩基性の序列 (4->5->6->3-員環) とは一致しない。

オキソニウムの生成の平衡過程 K_A および K_B を考えると競争反応性 (R^C) は式 (7) で示され, R^C はオキソニウム生成平衡過程 K_A または K_B とオキソニウムの開環反応速度 k_A または k_B の積で示される。同一のルイス酸に対する各種エーテルの造塩平衡定数はルイス酸が極度にかさ高い場合 (例 SnCl₄ の場合⁸⁾) を除き, ルイス酸の種類と関係なく同一の序列となり, ルイス酸が I₂⁹⁾, クロロホルム¹⁰⁾, メタノール-d¹¹⁾, フェノール¹²⁾ のおのおの場合の平衡定数あるいは環状エーテルの α-メチレンの化学シフト^{12,13)}はいずれの二つの定数間にもほぼ直接関係がある。そこで本報の場合のルイス酸であるアシリウムイオンはかさ高くないと考え, オキソニウムイオン生成平衡定数 K_A はメタノール-d により測定したエーテルの塩基性 K_b¹¹⁾ に比例するとし, (11) を仮定する。

$$\log K_A = ab(-pK_b), \quad a, b = \text{定数} \quad (11)$$

他方, オキソニウムイオンの開環律速反応定数 k_A の測定は困難である。ルイス酸を触媒とする塩化アセチルによる環状エーテルの単独開環反応の見掛速度定数は, 触媒の不活性化定数 K₀ を

含むため⁷⁾, k_A の尺度としては一般に好ましくない。そこで本報では 3~4 員環エーテルについては含水アルコール中過塩素酸触媒による水和反応の速度定数¹⁴⁾ を用いた。この場合, 触媒の不活性化は無視でき, またオキソニウムイオン生成平衡定数 K_H も大きいので, 見掛けの速度は律速過程の速度定数 k_H に近いと考

えられる。表2では各エーテルの k_H をエピクロルヒドリンの k_H に対する相対値で示し, 開環性 R^H として示した。

つぎに 5~6 員環状エーテルの水和反応は速度が遅すぎ測定困難である。そこで, やむを得ず SnCl₄ を触媒とする塩化アセチルと環状エーテルの反応の見掛速度定数⁷⁾ を同一条件下におけるエピクロルヒドリンの反応速度との比で示し, 表2の R^H とした。これらの R^H の値は真のオキソニウムイオンの開環反応速度のみでなく, 平衡定数 K₀, K_A, K_H 等の影響を受ける場合を含むので好ましくないが, 現状では他の手段がないのでやむを得ない。

さらに, 3員環エーテルは S_N 1 機構で開環するといわれ¹⁴⁾, 5~6 員環エーテルの S_N 2 機構による開環⁷⁾ と異なり, これらを同一の R^H で表示するのは問題を残すこととなる。しかし, Pritchard ら¹⁴⁾ の S_N 1 機構の主張に対しては Parker ら¹⁵⁾ の生成物のワルデン転移および重水中の速度論的研究, また Walley ら¹⁶⁾ の活性化容量の検討結果よりの反論もあり, 3員環エーテルの反応も S_N 1 か S_N 2 か決めがたい。そこで本報ではすべて S_N 2 機構として取扱った。そして式 (13) を仮定する。

$$\log \left(\frac{k_A}{k_B} \right) = a \log R^H \quad (13)$$

ゆえに, 式 (7) より

図3 競争反応性と開環性および塩基性の関係 (溶媒: C₂H₄Cl₂)

- 8) S. T. Zeuchelsky, R. R. Segatto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4796 (1958); *J. Chem. Phys.*, **67**, 357 (1963).
- 9) S. M. Brandon, M. Tamres, S. Searles, *J. A. Chem. Soc.*, **82**, 2129, 2134 (1960).
- 10) S. Searles, M. Tameress, *ibid.*, **73**, 3704 (1951); **75**, 2775 (1953).
- 11) 岩月, 滝川, 岡田, 山下, 石井, 工化, **67**, 1236 (1964).
- 12) M. Tamres, S. Searles, J. M. Goodenov, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3934 (1964).
- 13) G. Allen, D. J. Blears, K. H. Webb, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 810.

- 14) J. G. Pritchard, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2667 (1956); **80**, 4162 (1958).
- 15) R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959).
- 16) J. Koskikallis, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 809 (1959).

$$\log R^C = a \{ \log R^H - b(\Delta pK_b) \} \quad (14)$$

表2の結果を式(14)に適用し、もっともよい直線関係を得るよう b を選ぶと図3および図4となり、 $b \approx 0.5$ 、 a は塩化エチレン溶媒の反応では約0.5であるが、四塩化炭素溶媒の場合はそれよりやや小となる。 $b \approx 0.5$ でオキソニウム生成平衡過程はメタ

図4 競争反応性と開環性および塩基性の関係
(溶媒: CCl_4)

ノールd法で求めたエーテルの塩基性 K_b よりエーテルの種類による差が小さいが、このことはトリチルカチオンとのオキソニウム生成平衡定数⁷⁾ およびアシリウムよりのオキソニウムの生成平衡定数⁷⁾ がエーテルの塩基性で K_b ほど変化しないことより支持される。

四塩化炭素溶媒の反応の R^C は一般に二塩化エチレン中の値より1に近く、各種エーテルの競争反応性の差は減少するが、テトラヒドロフランの開環反応の結果⁷⁾ より考えれば K_A に対する溶媒効果は小さく、 k_A に対する溶媒効果の寄与が大きいものと推論される。

以上のように競争反応はアシリウムイオンと2種の環状エーテルより2種のオキソニウムイオンを生成する平衡反応を含むオキソニウムイオンの S_N2 開環反応と考えられたが、カチオン触媒を使用する共重合反応はカルボニウムイオンより2種のオキソニウムイオンを生成する平衡反応を含む S_N2 開環反応と考えられ、式(14)は共重合性比 $\log(1/r_A)$ にも適用できるが詳細は次報で報告する。

(1965年4月、日本化学会第18年会発表)

本研究を発表するにあたり親切に検討いただいた名古屋大学工学部山下雄也教授に感謝の意を表します。

エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションにおける芳香族溶媒の添加効果

(昭和41年1月7日受理)

浅原 照三^{*1}・平野 二郎^{*2}

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを芳香族溶媒(ベンゼン、クロルベンゼン、トルエン、ニトロベンゼン)中で行わせ、反応条件、反応生成物テトラクロロアルカンの収量および組成などにおよぼす溶媒の効果を検討した。これらの溶媒はいずれもエチレンの溶解剤としての作用を有し、反応系におけるエチレン/四塩化炭素のモル比を増大させる効果を示す。しかしながら、これらの芳香族溶媒は、このラジカルテロメリゼーションに対して大きな禁止作用を示し、生成テトラクロロアルカンの収率は、四塩化炭素単独使用の場合に比べて、低温(55°C)では72%以上、高温(90°C)では48%以上低下する。一方、生成テトラクロロアルカンの重合度分布は、四塩化炭素単独使用の場合に比べて、高分子側に移行するが、溶媒の極性の差異による効果は認められず、いずれの場合でも類似の重合度分布を示した。

1 緒 言

アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどを開始剤としてエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを行わせる研究は従来、多数の研究者によって行われている¹⁾。この反応は、オートクレープ中に仕込む四塩化炭素の相対仕込量(容量比)、エチレン/四塩化炭素の仕込みモル比、開始剤濃度などを増加させるにつれて、はげしく進行し、時には爆発の危険性も認められた²⁾。

したがって、反応熱を緩和し、反応を温和な条件下で行わせるために反応性の非常に小さな非極性溶媒(イソオクタン、ベンゼン、 n -ヘプタン)を添加する方法が用いられた³⁾。これらの非極性溶媒がテロメリゼーションに及ぼす効果について、高木⁴⁾が検討を行ない、これらの溶媒は単なる反応熱の希釈剤であるばかりでなく、液相中のエチレンの溶解量を増大させる効果があることを示した。

一方、エチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションによって得られるテトラクロロアルカン混合物の組成は、エチレン/四塩化炭素の仕込みモル比を広範囲に変化させても、テトラクロロペンタン(エチレン重合度=2)の生成が優勢に行なわれ、重合度分布には大きな変化が認められない。この事実に対して、中間に生成するトリクロロペンチルラジカルがその末端の親電子性原子団ト

*1 Teruzo ASAHARA 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新土町。

*2 Jiro HIRANO 日本油脂株式会社：東京都千代田区丸の内。

1) a) R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2529 (1948); b) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetyan, R. Kh. Freidlina, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **109**, 791 (1956); c) 浅原, 高木, 工化, **62**, 396 (1959).

2) R. M. Joyce, *Chem. Eng. News*, **25**, 1866 (1947).

3) R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, U. S. P., 2,440,800.

4) 高木, 浅原, 工化, **64**, 1634 (1961).