両者のうちの遅い方(律速過程)によって支配されるので、結局反応(B)の速度、したがって反応(A)+(B)の選択率は、金属イオンの酸化還元電位に対して山型の曲線を描くと考えることができる。

このように、本酸化反応は、触媒を用いても完全なイオン反応形式をとることができず、これがメタクリル酸選択率が60%(メタクロレイン変化率20~40%)以上にならなかった理由の一つと考えることができる。

しかしながら、表1~3において選択性の高いナフテン酸銀および水銀触媒において反応が遅いことは、これらの触媒がラジカル連鎖反応の抑制効果を有し、また酢酸コバルト、酢酸マンガンのように、少なくとも初期において反応が著しく速く、選択性の

低いものでは、これらの触媒がラジカル連鎖反応を促進する効果をも有していることを暗示している。さらに、無触媒系以下の低選択率を与える触媒系については、これらの触媒がメタクロレインあるいはメタクリル酸の重合反応を促進すること等が推定される。したがって、本反応の機構は、上に述べたように単純なものでは決してない。しかし、上記のように実験データを整理することにより、本反応において、理想的な触媒種を発見し、これのみによって反応を高選択率で行なわせることがかなり困難であることが推定される。

本研究の発表を許可された三菱レイヨン株式会社、終始御指導を賜った中山幸雄博士に深く感謝致します。

α -メチルスチレンとクメンの液相共酸化^{*1}

(昭和40年6月29日受理)

二木 鋭雄・神谷 佳男^{*2}

アゾビスイソブチロニトリルを連鎖開始剤として用い、70°Cで α -メチルスチレン(M)とクメン(RH)の液相共酸化を行ない、共重合の理論をもとに検討した。モノマー反応性比をMayo-Lewis法により求めると、 $r_M=9.3$, $r_R=0.10$ という値を得、この値はFineman-Ross法によって求めた値とよく一致した。二つのモノマー反応性比の積がほぼ1に等しいという事実から、炭化水素のペルオキシラジカルに対する反応性がペルオキシラジカルの種類には依存しない⁷⁾と考えられる。共酸化速度を α -メチルスチレンの濃度に対してプロットすると直線関係が得られた。2成分の共酸化において、酸化速度が一方の被酸化物濃度と直線関係が成立する場合について考察した。 α -メチルスチレンとクメンの場合に直線関係が得られるのは、両者の連鎖停止反応速度定数が等しく、かつ $r_M \cdot r_R=1$ であり、さらに $\phi=k_{tMR}/(k_{tMM} \cdot k_{tRR})^{1/2}$ が1に等しいことによると考えられる。

1 緒 言

炭化水素の液相自動酸化反応については、これまで数多くの研究者によって論ぜられ、現在ではその機構も相当明確になっている¹⁻⁶⁾。2成分、あるいはそれ以上の被酸化物を同時に酸化するいわゆる共酸化は、近年理論的な面からも、また工業的観点からも注目されている。共酸化の利点としては、例えば酸化を受けにくい化合物に、より酸化を受けやすい化合物を共存させることにより、前者の反応速度を増加せしめること、あるいは、特定の組合せにより、選択的に目的の生成物を製造することなどがあげられる。一方、理論的な観点からは、炭化水素のラジカルに対する相対的反応性を知ることにより、化学的構造と反応性の関係を求めること、さらに連鎖停止反応の機構についても知見を得ることができるなど、共酸化は興味ある研究の対象である。

共酸化において認められる興味ある現象の一つは、酸化速度の

異常な挙動である。Russellの研究⁷⁾によると、クメン酸化において、クメンより酸化されやすいテトラリンを少量添加すると酸化速度が減少し、テトラリンを2mol%添加したところで酸化速度が最小値をとり、それ以上テトラリンを増すと速度は次第に増加する。またテトラリンの代りに、スチレン、シクロヘキセン、インデン、ジベンジルエーテルなど第2級のペルオキシラジカルを生成する炭化水素をクメンに添加しても、同様に酸化速度の減少が認められるが、第3級ペルオキシラジカルを生成する α -メチルスチレンを添加しても酸化速度の減少は認められなかった⁷⁾。その後、炭化水素の共酸化について、いくつかの興味ある報告が見受けられる⁸⁻¹⁵⁾。しかし、これまでの研究の多くは、系

*1 この報文を「炭化水素の液相共酸化に関する研究(第1報)」とする。

*2 Etsuo NIKI, Yoshio KAMIYA 東京大学工学部燃料工学科: 東京都文京区本郷。

1) J. L. Bolland, *Quart. Revs.*, 3, 1 (1949).

2) L. Bateman, *ibid.*, 8, 147 (1954).

3) C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley, New York (1957).

4) 小方芳郎, "有機化合物の酸化と還元", 南江堂 (1963).

5) 太田暢人, "触媒工学講座, Vol. 7", 地人書館 (1964).

6) 神谷佳男, 石油学会誌, 9, 105 (1966).

7) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4583 (1955).

8) F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russell, *ibid.*, 80, 2500 (1958).

9) J. Alagy, G. Clément, J. C. Balacéanu, *Compt. Rend.*, 247, 2137 (1958); *Bull. Soc. Chim. France*, 1325 (1959), 1495 (1960), 1303, 1792 (1962); *Rev. Inst. Franc. Petrole. Ann. Combust. Liquides*, 18, 1 (1963).

10) J. R. Thomas, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2079 (1962).

11) J. A. Howard, J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1590 (1963).

12) G. A. Russell, R. C. Williamson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2364 (1964).

13) D. G. Hendry, G. A. Russell, *ibid.*, 86, 2371 (1964).

14) S. de Roch, *J. Chim. Phys.*, 61, 1490 (1964).

15) V. F. Tsepalov, V. Ya. Shlyapintokh, Péi-Huang Chou, *Zh. Fiz. Khim.*, 38, 52, 351 (1964).

全体の酸素吸収速度を測定し、これを連鎖停止反応速度定数と結びつけ、考察を行なっている。著者らは、 α -メチルスチレンとクメンの共酸化について、各モノマーの酸化速度を求め、共重合の理論をもとに検討を行なった。

2 理 論

2成分系の共酸化においては、6種の連鎖進行反応と3種の連鎖停止反応とが考えられる。 α -メチルスチレンは他の多くの炭化水素と異なり、反応性に富み、重合しやすい二重結合を持つため、ペルオキシラジカルは α -メチルスチレンより水素引き抜きによってヒドロペルオキシドを生成するのではなく、二重結合に付加しポリペルオキシドを生成する^{16,17)}。 α -メチルスチレンをM、クメンをRHとすると*3

連鎖進行：

連鎖停止：

ここで、通常の炭化水素の液相自動酸化の場合と同様、以下の仮定を導入する。(a) M・およびMO₂・の反応性は鎖長によらず一定で、末端のラジカル単位によってのみ反応性が決定する。(b) 連鎖進行反応のうち、アルキルラジカルと酸素との反応はきわめて速い。(c) 動力学的連鎖長は十分大きい。(d) 酸素分圧が十分高い場合、連鎖停止反応は上記の3種の反応だけから成り、M・およびR・は関与しない。これら(a)~(d)の仮定をもとに定常状態を考えると、

$$R_1 = R_t = 2k_{\text{tMM}}[\text{MO}_2 \cdot]^2 + 4k_{\text{tMR}}[\text{MO}_2 \cdot][\text{RO}_2 \cdot] + 2k_{\text{tRR}}[\text{RO}_2 \cdot]^2 \quad (1)$$

$$k_{\text{MR}}[\text{MO}_2 \cdot][\text{RH}] = k_{\text{RM}}[\text{RO}_2 \cdot][\text{M}] \quad (2)$$

$$-d\text{O}_2/dt = -d([\text{M}] + [\text{RH}])/dt = k_{\text{MM}}[\text{MO}_2 \cdot][\text{M}] + k_{\text{MR}}[\text{MO}_2 \cdot][\text{RH}] + k_{\text{RR}}[\text{RO}_2 \cdot][\text{RH}] + k_{\text{RM}}[\text{RO}_2 \cdot][\text{M}] \quad (3)$$

(1), (2) 式を解いて(3)式に代入すると、

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = \frac{\{k_{\text{MM}}k_{\text{RM}}[\text{M}]^2 + 2k_{\text{MR}}k_{\text{RM}}[\text{M}][\text{RH}] + k_{\text{MR}}k_{\text{RR}}[\text{RH}]^2\} \cdot R_1^{1/2}}{\{2k_{\text{RM}}^2 \cdot k_{\text{tMM}}[\text{M}]^2 + 4k_{\text{MR}}k_{\text{RM}}k_{\text{tMR}}[\text{M}][\text{RH}] + 2k_{\text{MR}}^2k_{\text{tRR}}[\text{RH}]^2\}^{1/2}} \quad (4)$$

ここで以下のパラメーターを導入し、(4)式を整頓すると(5)式を得る。

$$\begin{aligned} r_{\text{M}} &= k_{\text{MM}}/k_{\text{MR}}, \quad r_{\text{R}} = k_{\text{RR}}/k_{\text{RM}}, \quad \delta_{\text{M}} = (2k_{\text{tMM}})^{1/2}/k_{\text{MM}}, \\ \delta_{\text{R}} &= (2k_{\text{tRR}})^{1/2}/k_{\text{RR}}, \quad \phi = k_{\text{tMR}}/(k_{\text{tMM}} \cdot k_{\text{tRR}})^{1/2} \\ -\frac{d\text{O}_2}{dt} &= \frac{\{r_{\text{M}}[\text{M}]^2 + 2[\text{M}][\text{RH}] + r_{\text{R}}[\text{RH}]^2\} \cdot R_1^{1/2}}{\{r_{\text{M}}^2 \cdot \delta_{\text{M}}^2 [\text{M}]^2 + 2\phi r_{\text{M}}r_{\text{R}}\delta_{\text{M}}\delta_{\text{R}}[\text{M}][\text{RH}] + r_{\text{R}}^2\delta_{\text{R}}^2[\text{RH}]^2\}^{1/2}} \quad (5) \end{aligned}$$

R_1 = 連鎖開始速度

ここで導入した定数のうち、 δ_{M} , δ_{R} は α -メチルスチレン、クメンおのおのの酸化により、またモノマー反応性比と呼ばれる r_{M} , r_{R} は以下に述べる共重合式より求める。これらの定数、炭化水素の濃度および酸素吸収速度を知ることにより ϕ を計算することができる。

M, RH おおのの減少速度は

$$-d[\text{M}]/dt = k_{\text{MM}}[\text{MO}_2 \cdot][\text{M}] + k_{\text{RM}}[\text{RO}_2 \cdot][\text{M}] \quad (6)$$

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{MR}}[\text{MO}_2 \cdot][\text{RH}] + k_{\text{RR}}[\text{RO}_2 \cdot][\text{RH}] \quad (7)$$

(6)式を(7)式で割り、(2)式よりラジカル濃度を消去すると、いわゆる共重合式を得る¹⁸⁾。

$$\frac{-d[\text{M}]/dt}{-d[\text{RH}]/dt} = \frac{[\text{M}]}{[\text{RH}]} \times \frac{r_{\text{M}}[\text{M}] + [\text{RH}]}{[\text{M}] + r_{\text{R}}[\text{RH}]} \quad (8)$$

(8)式より r_{M} , r_{R} を求める方法としていくつかの方法が提案されているが、ここではMayo-Lewis法¹⁹⁾およびFineman-Ross法²⁰⁾を用いた。(8)式を積分すると¹⁹⁾、

$$r_{\text{R}} = \frac{\log \frac{[\text{RH}]_0}{[\text{RH}]_t} - \frac{1}{p} \cdot \log \frac{1-p \cdot \frac{[\text{M}]_t}{[\text{RH}]_t}}{1-p \cdot \frac{[\text{M}]_0}{[\text{RH}]_0}}}{\log \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t} + \log \frac{1-p \cdot \frac{[\text{M}]_t}{[\text{RH}]_t}}{1-p \cdot \frac{[\text{M}]_0}{[\text{RH}]_0}}} \quad (9)$$

$$p = \frac{1-r_{\text{M}}}{1-r_{\text{R}}} \quad (10)$$

$[\text{M}]_0$, $[\text{RH}]_0$ はそれぞれ α -メチルスチレン、クメンの初濃度、 $[\text{M}]_t$, $[\text{RH}]_t$ はある時間 t における α -メチルスチレン、クメンの濃度である。 p を任意の値に仮定し、(9)式より r_{R} を求め、その p と r_{R} を(10)式に代入して r_{M} を求める。こうして得られた r_{M} , r_{R} はある一つの実験で一本の直線を与える。初濃度を変化させていくつかの直線を求め、それらの交点より r_{M} , r_{R} を求める。一方、 $F = [\text{M}]_0/[\text{RH}]_0$, $f = (-d[\text{M}]/dt)/(-d[\text{RH}]/dt)$ とおくと(8)式は(11)式のような線型式に書くことができる²⁰⁾。

$$\frac{F}{f} \cdot (f-1) = r_{\text{M}} \cdot \frac{F^2}{f} - r_{\text{R}} \quad (11)$$

3 実験方法

試料 α -メチルスチレンはAlleid Chemical社製のものを、アルカリで重合防止剤を除去し、活性アルミナカラムを通して後使用した。クメンは三井石油化学のものを硫酸洗浄後、アルカリ洗い、水洗脱水し、窒素雰囲気下減圧蒸留して用いた。連鎖開始剤アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は市販特級品をエタノー

16) F. R. Mayo, A. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2480 (1958).

17) E. Niki, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1095 (1966).

*3 交互停止反応速度定数には2という係数をつける。何故なら、2種のラジカルが存在する系においては、異種のラジカル間の衝突は、同種ラジカルどおしの衝突よりも2倍起こりやすいと考えられるからである⁷⁾。

18) F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Revs.*, **46**, 191 (1950).

19) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).

20) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 259 (1950).

ルで再結晶して使用した。酸素吸収速度は恒圧式装置²¹⁾により、また各モノマーの減少量はガスクロマトグラフィーにより追跡した。

4 実験結果ならびに考察

4.1 δ_M , δ_R の測定

AIBN を開始剤として用いた場合の炭化水素の自動酸化の酸化速度は (12) 式で表わされる。(12) 式より α -メチルスチレン、ク

$$-dO_2/dt = k_p \cdot (2k_t)^{-1/2} \cdot [RH] \cdot R_1^{1/2} \quad (12)$$

k_p : 連鎖進行反応速度定数, k_t : 連鎖停止反応速度定数, $R_1 = 2ek_1[AIBN]$, e : 開始剤効率, k_1 : AIBN 分解速度定数
 メンの $\delta = (2k_t)^{1/2}/k_p$ を求め得る。Arnett²²⁾, Talât-Erben, Bywater²³⁾ および Van Hook, Tobolsky²⁴⁾ らの結果より, $k_1 = 3.96 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (70°C) を得る。また $e = 0.65$ とした。種々の AIBN 濃度での α -メチルスチレン、クメンの酸化の結果を表 1 に示す。表 1 より, $\delta_M = 4.10 \times 10$, $\delta_R = 1.96 \times 10^3$ を得る。

表 1 α -メチルスチレンおよびクメンの酸化, 70°C

モノマー	AIBN (mol/l)	$-dO_2/dt$ (mol/l/sec)	$(-dO_2/dt) / [AIBN]^{1/2}$ ($\text{mol}^{1/2}/\text{l}^{1/2}/\text{sec}$)	δ
α -メチルスチレン	4.0×10^{-2}	2.64×10^{-4}	1.32×10^{-3}	4.22×10
α -メチルスチレン	1.0×10^{-2}	1.35×10^{-4}	1.35×10^{-3}	4.16×10
α -メチルスチレン	4.0×10^{-3}	8.95×10^{-4}	1.41×10^{-3}	3.93×10
クメン	4.0×10^{-2}	5.00×10^{-5}	2.50×10^{-4}	2.08×10^3
クメン	1.0×10^{-2}	2.70×10^{-5}	2.70×10^{-4}	1.92×10^3
クメン	4.0×10^{-3}	1.76×10^{-5}	2.78×10^{-4}	1.87×10^3

4.2 モノマー反応性比: r_M , r_R

モノマー反応性比を求めるために初濃度を変えて行なった実験結果を表 2 に示す。

表 2 α -メチルスチレンとクメンの共酸化

70°C, $[AIBN] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

No.	$[M]_0$ (mol/l)	$[RH]_0$ (mol/l)	$[M]_t$ (mol/l)	$[RH]_t$ (mol/l)
1	5.13	2.40	3.13	2.28
2	5.13	2.40	2.63	2.22
3	5.13	2.40	2.25	2.19
4	3.85	3.60	2.71	3.47
5	3.85	3.60	2.39	3.42
6	2.57	4.80	1.97	4.65
7	2.57	4.80	1.66	4.60

表 2 の結果を (9), (10) 式に代入すると, 図 1 のようになり, これより $r_M = 9.3$, $r_R = 0.10$ を得る。また Fineman-Ross 法によって $F(f-1)/f$ を F^2/f に対してプロットすると図 2 を得る。図 2 の実線は Mayo-Lewis 法によって求められた $r_M = 9.3$, $r_R = 0.10$ という値を (11) 式に代入して求められた直線であり, これは実験結果とよく一致している。こうして得られたモノマー反応性比は, α -メチルスチレンがクメンよりも α -メチルスチリルペルオキシラジカルおよびクミルペルオキシラジカルに対してそれぞれ 9.3 倍, 10 倍反応しやすいことを示している。換言すれば, ペルオキシラジカルはクメンから水素を引抜くよりも約 10 倍の速さで α -メチルスチレンの二重結合に付加しやすいことを示している。

図 1 α -メチルスチレンとクメンのモノマー反応性比 (Mayo-Lewis 法)
70°C, $[AIBN] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

図 2 α -メチルスチレンとクメンの共酸化における Fineman-Ross 法プロット

70°C, $[AIBN] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 直線は $r_M = 9.3$, $r_R = 0.10$ の場合を示す

炭化水素のペルオキシラジカルに対する反応性はペルオキシラジカルの種類には大きく依存せず, 炭化水素によって決定すると考えられている。いま, ペルオキシラジカル $MO_2\cdot$ または $RO_2\cdot$ の M および R の構造によらないとすると

$$k_{MM} = k_{RM}, \quad k_{RR} = k_{MR}$$

となり, 二つのモノマー反応性比の積は 1 とならなければならない。 α -メチルスチレンとクメンの共酸化の場合, $r_M \cdot r_R = 0.93$ とほぼ 1 に等しい。Alagy ら⁹⁾ はいくつかの 2 成分系の共酸化においてモノマー反応性比を求めているが, いずれの場合もモノマー反応性比の積は 1 よりずれ, ペルオキシラジカルの構造にも依存すると報告している。一方 Russell, Williamson, Jr.¹²⁾ は数多くの炭化水素の共酸化を行ない, 炭化水素のペルオキシラジカルに対する反応性はペルオキシラジカルの構造には無関係であると報告している。しかし Russell ら¹²⁾ の結果では, モノマー反応性比の積が 1 よりかなりずれている場合が少なくない。モノマー反応性比の積が 1 となっても必ずしもペルオキシラジカルの構造にはよらないとはいえないが, α -メチルスチレンとクメンの場合ほぼペルオキシラジカルの種類には依存せず, α -メチルスチレンおよびクメンによって連鎖進行反応の反応性が決定すると思われる。モノマー反応性比の測定において少なからぬ誤差が入りやすいということを考えると, 結局炭化水素のペルオキシラジカル

21) 神谷佳男, 工化, 68, 1877 (1965).

22) L. Arnett, J. Am. Chem. Soc., 74, 2027 (1952).

23) M. Talât-Erben, S. Bywater, *ibid.*, 77, 3712 (1955).

24) V. Van Hook, A. Tobolsky, *ibid.*, 80, 779 (1958).

に対する反応性は、ペルオキシラジカルの構造にはほとんど依存せず、炭化水素自身によっておおむね決定すると考えられる。

最近伊香輪ら²⁵⁾はベンズアルデヒド-クメン、ベンズアルデヒド-テトラリンという系の共酸化において、反応性がモノマーの種類には依存せず、逆にペルオキシラジカルによって決定されるという仮定をとり、この仮定によって導かれた速度式が実験結果をうまく満足するという報告を行なっている。しかしこの仮定には理論的根拠が乏しく思われ、さらに、もしその仮定が成立するならば、モノマー反応性比がいずれも1に等しくなり、常にアゼオトロピックの関係²⁶⁾が成立することになる。しかし各炭化水素の反応速度比は、両者の初期濃度比とは必ずしも一致せず、どちらか一方の炭化水素の方がより選択的に酸化される場合が多い。

4.3 共酸化速度

α -メチルスチレンとクメンの共酸化速度を表3と図3に示す。

まずこの系において、AIBNの濃度および酸素分圧の影響を検討した。表3より酸化速度がAIBNの1/2次に比例すること、また酸素分圧が150 mmHgでは速度は酸素圧760 mmHgの場合に比して低いが、510 mmHg以上となると、酸素分圧によらず速度が一定となることがわかる。さらに動力学的連鎖長が十分長いこともわかる。これらの事実から、2の理論において述べた仮定の正当性が証明される。

図3に示したとおり酸化速度は α -メチルスチレンの濃度に対して直線的に変動する。2種の炭化水素の共酸化速度は二つのモノマー反応性比 r 、および二つの $\delta=(2k_t)^{1/2}/k_p$ 、さらに ϕ によって決定される。酸化速度を被酸化物に対してプロットすると、

図3 α -メチルスチレンとクメンの共酸化
70°C, [AIBN] = 1.0×10^{-2} mol/l

表3 α -メチルスチレンとクメンの共酸化, 70°C

モル分率		AIBN $\times 10^{-2}$ (mol/l)	P _{O2} (mmHg)	$-dO_2/dt$ $\times 10^5$ (mol/l/sec)	$(-dO_2/dt)/[AIBN]^{1/2}$ (mol ^{1/2} /l ^{1/2} /sec)	Kinetic chain length	ϕ
M	RH						
1.000	0.000	1.0	760	13.5		260	
0.763	0.237	1.0	760	10.7		210	0.96
0.616	0.384	1.0	760	9.58		190	-0.65
0.517	0.483	4.0	760	17.2	8.58×10^{-4}		
0.517	0.483	1.0	760	8.43	8.43×10^{-4}	160	-0.58
0.517	0.483	0.5	760	6.50	9.18×10^{-4}		
0.517	0.483	1.0	630	8.69			
0.517	0.483	1.0	510	8.48			
0.517	0.483	1.0	150	5.67			
0.264	0.736	1.0	760	5.70		110	-0.06
0.105	0.895	1.0	760	3.61		70	0.73
0.000	1.000	1.0	760	2.70		53	

この α -メチルスチレンとクメンの場合のように直線関係を示す場合の他に、極小点、極大点が生じたり、なだらかな曲線を示す場合がある。AとBとの共酸化において、速度を[A]に対してプロットした場合、直線関係が得られるのは(13)式が成立するときである。Cを一定として*4 (13)式を解くと、二つのモノマー

$$\frac{\{r_A[A]^2 + 2[A][B] + r_B[B]^2\} \cdot R_1^{1/2}}{\{r_A^2 \delta_A^2 [A]^2 + 2\phi r_A r_B \delta_A \delta_B [A][B] + r_B^2 \delta_B^2 [B]^2\}^{1/2}} = C \cdot R_1^{1/2} \cdot \left\{ \left(\frac{1}{\delta_A} - \frac{1}{\delta_B} \right) x + \frac{1}{\delta_B} \right\} \quad (13)$$

$$C = [A] + [B], \quad x = [A]/([A] + [B])$$

—反応性比の一方が0で他方が ∞ であるか、あるいは $\phi=1$ 、さらに(14)式または(15)式が成立するとき直線関係が得られることがわかる。前者の場合はいずれか一方が酸化をまったく受けず、単なる溶媒としてしか関与しない場合である(図3破線)。後者の場合、 $r_A \cdot r_B = 1$ でかつ $k_{tAA} = k_{tBB}$ が成り立つとき(14)式、(15)式を満足し、直線関係が認められる。この場合 $k_{AA} = k_{BA}$ 、

$$r_A \cdot \delta_A^2 - 2\delta_A \delta_B + r_B \delta_B^2 = 0 \quad (14)$$

$$\frac{k_{tAA}}{k_{AA} \cdot k_{AB}} - \frac{2k_{tAA}^{1/2} \cdot k_{tBB}^{1/2}}{k_{AA} \cdot k_{BB}} + \frac{k_{tBB}}{k_{BB} \cdot k_{BA}} = 0 \quad (15)$$

$k_{BB} = k_{AB}$ が成り立つ。すなわち、炭化水素のペルオキシラジカルに対する反応性がペルオキシラジカルの構造には依存せず、また二つの連鎖停止反応速度定数が等しく、さらに $\phi=1$ が成立すると直線関係を得ることになる。しかし、 $\phi=1$ 、 $k_{tAA} = k_{tBB}$ でも r_A 、 r_B によっては直線関係が成り立たない場合もある。逆に、直線関係が成立しても、 $\phi=1$ ではあっても、必ずしも $k_{tAA} = k_{tBB}$ 、 $r_A \cdot r_B = 1$ であるとは限らない。Alagyら⁹⁾およびRoch¹⁴⁾は直線関係が成り立つ場合は、両者の連鎖停止反応速度定数が等しいと考え、反応速度定数既知のクメン、シクロヘキセン、テトラリンを標準物質とし、それらとの共酸化において直線関係を与えるものを調べ、種々の化合物の反応定数を求めている。Alagyら⁹⁾の結果では必ずしも二つのモノマー反応性比の積が1となっていない。しかし上に述べたとおり、直線関係を示しても必ずしも $k_{tAA} = k_{tBB}$ 、 $r_A \cdot r_B = 1$ が成立するとは限らず、 $k_{tAA} \neq k_{tBB}$ 、 $r_A \cdot r_B \neq 1$ でも直線関係を示すことがあり得るが、実際は、直線関係を示す場合の多くは $k_{tAA} = k_{tBB}$ かつ $r_A \cdot r_B = 1$ であると思われる。

定数 ϕ は異種ペルオキシラジカル間の停止反応の傾向を示すものである。表3に ϕ の値を示したが1より小さい値を示してい

*4 ここで行なった α -メチルスチレンとクメンの共酸化では無溶媒のためCが一定でなく、 7.45 ± 0.25 mol/lと $\pm 3\%$ 程度の誤差があるがほぼ一定とみなすことができる。

25) T. Ikawa, M. Muto, T. Shintani, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 7, 41 (1965).

26) F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 2050 (1944).

る。しかし (4) 式から計算によって求める場合、わずかの誤差が非常に大きい変動を ϕ にもたらすことから、 ϕ はほぼ 1 であると考えられる。すなわち交互連鎖停止反応速度定数はおのおの単独の連鎖停止反応速度定数の幾何平均に等しい。

この共酸化反応に Alfrey と Price の $Q-e$ 概念²⁷⁾をあてはめてみると

$$k_{tMM} = A_{MM} P_M^2 e^{-e_M^2} \quad (16)$$

$$k_{tRR} = A_{RR} P_R^2 e^{-e_R^2} \quad (17)$$

27) T. Alfrey, J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience, New York (1952).

$$k_{tMR} = A_{MR} P_M P_R e^{-e_M \cdot e_R} \quad (18)$$

ここで P はラジカルの反応性を示し、 A は確率因子、 e_M , e_R は α -メチルスチレン、クメンおのおのの電荷を示す量である。これより

$$\phi = \frac{k_{tMR}}{(k_{tMM} \cdot k_{tRR})^{1/2}} = \frac{A_{MR}}{(A_{MM} A_{RR} r_M r_R)^{1/2}} \quad (19)$$

ここで A の値がすべて等しいと仮定すると²⁷⁾

$$\phi = (r_M \cdot r_R)^{-1/2} \quad (20)$$

となり、 $r_M = 9.3$, $r_R = 0.10$ より $\phi \approx 1$ となる。

本研究について御指導いただいた東京大学安東新午名誉教授に深謝の意を表する。

ジオキサン中でのエピクロルヒドリンとアルコールの反応^{*1}

(昭和 41 年 5 月 9 日 受理)

関 口 自 然・石 井 修 司^{*2}

三フッ化ホウ素エーテラートを触媒とし、MeOH, EtOH, *iso*-PrOH とエピクロルヒドリンの反応をジオキサン中で行ない、アルコールの相違による反応速度の変化を求め反応機構について考察した。本反応はエピクロルヒドリン、アルコールに関してそれぞれ 1 次となり、2 次速度定数は触媒濃度に比例する。活性化エネルギーおよび頻度因子は MeOH, EtOH, *iso*-PrOH の順に増加し補償効果を示し、反応速度の変化は活性化エネルギーによって支配されることを認めた。本反応は酸接触 2 分子機構によって進むとして説明される。

1 緒 論

著者らはさきに、 $BF_3 \cdot Et_2O$ を触媒とし、エピクロルヒドリン (EpCl) と低級アルコール類との反応を、アルコール過剰の条件下で行ない開環反応機構について報告した¹⁻⁴⁾。これらの報告でこの反応が酸接触 2 分子機構 (A-2) によって進むことを報告した。この反応ではアルコール過剰という条件であったため、アルコールに関する反応次数が速度式に現われていなかった。したがって活性化エントロピーの値から 2 次式 (EpCl に関して 1 次、アルコールに関して 1 次) であろうと推定した。アルコールの反応次数を確かめるため、この反応をジオキサン中で行ない、正確な反応次数の決定を行なった。この結果と、前報の結果を併せ反応機構について考察を行なったので以下に報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 エピクロルヒドリン 前報¹⁾に準じて精製した。

2.1.2 アルコール類およびジオキサン いずれも常法により精製した。

2.1.3 三フッ化ホウ素エーテラート 前報¹⁾に準じて精製し

*1 本報を「環状エーテル化合物の開環に関する研究 (第 5 報)」とする。

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

1) 関口, 高瀬, 松井, 工化, 66, 1827 (1963)

2) 関口, 石井, 松井, 工化, 68, 286 (1965).

3) 関口, 高瀬, 松井, 工化, 68, 945 (1965).

4) 関口, 高瀬, 松井, 工化, 68, 2413 (1965).

た。

2.2 エピクロルヒドリンの定量

前報¹⁾に準じて行なった。

2.3 反応速度測定

測定方法は前報¹⁾に準じた。EpCl, アルコールの初期濃度をそれぞれ約 0.6, 0.9 mol/l とし $BF_3 \cdot Et_2O$ は約 $8.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ mol/l の範囲で使用した。

2.4 反応生成物

反応生成物は大倉理化製熱伝導型ガスクロマトグラフィーを用いて分析した。ガスクロマトグラフィーの操作条件はつぎのとおりである。

カラム温度: 170°C, カラム
固定相液体: Carbowax
1500, カラム固定相担体:
Diasolid M, 含浸率 10%
(日本クロマト工業(株)製),
カラム長: 2 m, キャリヤ
ーガス: He, 流速: 40 cm³/
min

反応生成物のガスクロマトグラムを図 1 に示す。図 1 は EpCl と MeOH の反応生成物について示してある。このときの反応条件は、MeOH: EpCl: ジオキサン = 1.5: 1: 13.5 (モル比) とし、 $BF_3 \cdot Et_2O$ は EpCl に対し 3.07 重量%

チャートの移動方向
図 1 MeOH と EpCl の反応生成物のガスクロマトグラム
(各ピークの感度は示していない)