プロピレンオキシド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, *n*-BuOH とプロピレンオキシドの反応をアルコール過剰の条件下で行ない、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。本反応は上記アルコール中では、プロピレンオキシドに関して 1 次式となり、1 次速度定数は触媒濃度に比例する。反応速度は MeOH, EtOH, *iso*-PrOH, *n*-BuOH の順に減少した。活性化エントロピーは各アルコール中で負であった。本反応は酸接触 2 分子機構 (A-2) によって進むとして説明される。

1 緒 言

著者らはさきに三フッ化ホウ素エーテラート ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) を触媒としエピクロルヒドリンとアルコール類の反応を、アルコール過剰の条件下で行ないその開環反応機構について報告した¹⁻⁵⁾。

これらの報告で、この反応が酸接触 2 分子機構 (A-2 または $\text{S}_\text{N}2$) によって進むことを報告した。エポキシドの酸接触開環反応機構については諸説があり確定されていないようである。Long ら^{16,17)}はエピクロルヒドリン (EpCl) およびプロピレンオキシド (PO) の酸接触加水分解は 1 分子的に進むと結論している (A-1 または $\text{S}_\text{N}1$ といわれる)。これに対し le Noble ら⁶⁾は EpCl の酸接触加水分解は 2 分子的に進むことを報告しており、また Koskikallio ら¹⁸⁾は PO の酸接触加水分解もまた A-2 機構で進むことを記している。本報では PO と低級アルコールとの反応を類似の条件下で行ない、EpCl と異なる結果をえたのでこれについて考察を行なった。

2 実 験

2.1 試料

2.1.1 プロピレンオキシド プロピレンオキシドは旭電化工業株式会社より入手したものを粒状水酸化カリウム上で乾燥したのち、窒素気流下で精留したものを使用した。bp 34°C。

2.1.2 アルコール類 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⁾に準じて精製した。

2.2 プロピレンオキシドの定量

前報¹⁾に準じて行なった。

*1 本報を「環状エーテル化合物の開環に関する研究 (第 6 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).

5) 関口, 石井, 工化, 70, 46 (1967).

6) W. J. le Noble, N. Duffy, *J. Phys. Chem.*, 68, 619 (1964).

2.3 反応速度測定

測定方法は石井ら⁷⁾の方法に準じて行なった。測定温度は 13, 20, 30°C である。アルコール類と PO のモル比を常に 5 とし、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2$ は $1.4 \times 10^{-3} \sim 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の範囲で使用した。

2.4 反応生成物

反応生成物は大量理化学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: 124°C

カラム固定相液体: Carbowax 1500

カラム固定相担体: 日本クロマト工業 (株) 製 Diasolid M (含浸率 10%)

カラム長: 2 m

キャリアーガス: He

流速: 40 cm^3/min

PO とアルコールの反応では、2 種類のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、すなわち $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}$ (I) と $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{CH}_2\text{OH}$ (II) を生ずる。これらの生成物は Chitwood ら⁸⁾の報告にもとづいて合成した。Chitwood らの報告では MeOH については行なっていないので、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を触媒として同じ方法により調製した。この反応の生成物をガスクロマトグラフィーにかけた結果を図 1 に示す。他のアルコールの場合も類似のガスクロマトグラムをえた。

図 1 のピーク 1, 2, 3, 4 のうち、1, 2 はそれぞれ未反応 PO, MeOH を示す。3, 4 はプロピレングリコールモノメチルエーテルを示す。ピーク 3, 4 の保持時間は 3 分 15 秒, 4 分 27 秒であった。別に水酸化ナトリウムを触媒とし Chitwood

図 1 MeOH と PO の反応生成物のガスクロマトグラム
(各ピークの強度は示していない)

7) 石井, 関口, 伊藤, 工化, 62, 86 (1959).

8) H. C. Chitwood, B. T. Freure, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 680 (1946).

らの方法にしたがい I を合成し (このときの生成物は大部分が I であることが知られている), ガスクロマトグラフィーにかけた保持時間を求めたところピーク 3 と一致した。ピーク 3, 4 のうち 3 は I に対応する。4 が II に対応することは表 1 に示すように水酸基価, 分子屈折値の実測値が計算値と一致することからほぼ確実であると考えられる。表 1 にプロピレングリコールモノメチルエーテルの性状を示す。

表 1 プロピレングリコールモノメチルエーテルの性状

種 類	沸 点 (°C)	比重 ^{a)} (d ₄ ²⁰)	分析屈折値 ^{b)}		屈折率 ^{c)} (n _D ²⁰)	水酸基価 ^{d)}	
			実測	計算		実測	計算
CH ₃ CH(OH)·CH ₂ OCH ₃ (I)	121.2 ~122	0.9244	23.83	23.83	1.4038	18.81	18.87
CH ₃ CH(OCH ₃)·CH ₂ OH (II)	127~128	0.9341	23.72	23.83	1.4065	18.83	18.87

a) ビクノメーターにより測定

b) 前報²⁾表 1 に記す方法により求めた。

c) アッペ屈折計により測定

d) ビリジン・無水酢酸法により求めた ("油脂化学便覧" 丸善 (1958) p. 353)。

このようにして反応生成物がすべて予想できたので, Chitwood らの方法および前報の方法³⁾により各生成物を合成し, 内部標準物質として 2-エチルヘキサノールを用い検量線を求めた。

3 実験結果

3.1.1 触媒濃度と速度定数との関係 本反応は PO に関して 1 次となるので式 (1) が成立する。

$$-\frac{d[\text{PO}]}{dt} = k_1[\text{PO}] \quad (1)$$

k_1 : 1 次速度定数, $[\text{PO}]$: PO の残存濃度

触媒濃度を変え, k_1 との関係求めたところ, 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 MeOH の場合について図 2 に示す。したがって式 (1) は式 (2) のように示すことができる。

$$-\frac{d[\text{PO}]}{dt} = k_2[\text{PO}][\text{Cat}] \quad (2)$$

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。

図 2 k_1 と触媒濃度との関係 (MeOH)

3.1.2 2 次速度定数と見かけの活性化エネルギー (E) および頻度因子 (PZ) 以上のようにして k_2 を求め Arrhenius プロットを行ない, 活性化エネルギー (E) および頻度因子 (PZ) を求め, さらに 20°C における速度定数を用いて算出した活性化エントロピーを併せ表 2 に示す。 k_2 は MeOH, EtOH, *iso*-PrOH, *n*-BuOH の順に減少している。

表 2 測定結果

アルコール の 種 類	反応温度 (°C)	k_2 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	E ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PZ ($\times 10^9$)	$\Delta S^{\ddagger \ast 3}$ (20°C)
MeOH	13	9.85×10^{-2}	14.9	23.7	-13.1
	20	1.72×10^{-1}			
	30	3.33×10^{-1}			
EtOH	13	8.91×10^{-3}	15.5	6.78	-15.8
	20	1.54×10^{-2}			
	30	3.19×10^{-2}			
<i>iso</i> -PrOH	13	3.16×10^{-3}	15.5	2.01	-17.9
	20	5.37×10^{-3}			
	30	1.12×10^{-2}			
<i>n</i> -BuOH	13	1.45×10^{-3}	15.4	0.66	-19.6
	20	2.75×10^{-3}			
	30	6.36×10^{-3}			

3.1.3 反応生成物 各アルコールにつきつぎの条件下で反応させ, アルコールの相違による生成物収量の割合の変化を表 3 に示した。

反応条件:

ROH/PO=4, 5, 6 (モル比), 反応温度 13, 20, 30°C, BF₃

Et₂O の濃度 0.25 wt% (PO に対し), 反応時間 8 時間

PO を基礎にして計算した生成物 (I+II) の収率は, 各モル比, 各温度について, MeOH, EtOH, *iso*-PrOH, *n*-BuOH の場合, それぞれ 80.1~91.2%, 73.8~87.5%, 71.6~85.2%, 68.5~84.2% であった。

表 3 ガスクロマトグラフィーによる生成物の重量比 (I/II)

I: CH₃CH(OH)CH₂OR, II: CH₃CH(OR)CH₂OH

反 応 系	モル比 (ROH/ PO)	生 成 物 重 量 比		
		13°	20°	30°
MeOH+PO	4	1.19	1.18	1.03
	5	1.25	1.18	1.04
	6	1.21	1.17	1.05
EtOH+PO	4	1.50	1.40	1.22
	5	1.45	1.45	1.24
	6	1.40	1.47	1.23
<i>iso</i> -PrOH +PO	4	1.79	1.69	1.54
	5	1.77	1.82	1.44
	6	1.65	1.78	1.59
<i>n</i> -BuOH +PO	4	1.38	1.31	1.34
	5	1.47	1.35	1.34
	6	1.46	1.42	1.34

I/II の比は各アルコールとも, 各モル比, 各温度を通じ 1 より大であった。MeOH の場合は他のアルコールに比べ, この比は 1 に近いことが認められた。*iso*-PrOH の場合はこの比が最も高く, EtOH, *n*-BuOH の場合はほぼ同等であった。このことは α 位の炭素がアルキル置換されているため立体障害が効いているものと考えられる。4 の考察で述べるが, アルコール分子がエポキシドの β 炭素を S_N2 的に攻撃すると考えると, 上述の立体障害は合理的に説明できる。

3.1.4 k_2 と誘電率 表 3 より, それぞれのアルコールについて

*3 20°C の k_2 を用い, Eyring の式⁹⁾

$$\ln k_2 = \ln \left(\frac{ekT}{h} \right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

9) G. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London (1941) p. 295,

てみると、同一反応温度ではモル比を変えても、I/II の比はほぼ同程度である。このことはIおよびIIの生成反応が動力学的に同じ反応次数であることを示している¹⁰⁾。したがって全反応速度定数 (k_2) を生成物比に分ければ、IとIIの生成反応の速度定数 (k_2^I , k_2^{II} とする) をあたえることになる。このようにして求めた k_2^I , k_2^{II} を表4に示す。

表4 k_2^I および k_2^{II} ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)

反 応 率	13°		20°		30°	
	k_2^I	k_2^{II}	k_2^I	k_2^{II}	k_2^I	k_2^{II}
MeOH+PO	5.44×10^{-2}	4.41×10^{-2}	0.93×10^{-1}	0.73×10^{-1}	1.70×10^{-1}	1.63×10^{-1}
EtOH+PO	5.28×10^{-3}	2.63×10^{-3}	0.91×10^{-2}	0.63×10^{-2}	1.77×10^{-2}	1.42×10^{-2}
iso-PrOH+PO	2.00×10^{-3}	1.16×10^{-3}	3.46×10^{-3}	1.91×10^{-3}	0.66×10^{-2}	0.46×10^{-2}
n-BuOH+PO	5.88×10^{-4}	8.62×10^{-4}	1.58×10^{-3}	1.17×10^{-3}	3.65×10^{-3}	2.71×10^{-3}

k_2^I , k_2^{II} の値を求めるときは表3のモル比5の場合の数値を用いた。本反応では、アルコールを試剤ならびに溶媒として使用している。したがってアルコールの種類を変えることにより溶媒の誘電率は変化する。溶媒の誘電率と速度定数の関係については詳細に研究されている¹¹⁾。広海¹²⁾はLaidlerら¹³⁾の理論をさらに拡張し、速度定数の対数が反応媒体の誘電率に逆比例することを報告している。また、Kirkwood¹⁴⁾、Eyringら¹⁵⁾によれば、速度定数の対数が反応媒体の誘電率の函数 $(D-1)/(2D+1)$ に比例する。一例として、ROH/PO=5 (モル比)、反応温度 13°C の場合の k_2^I , k_2^{II} と、 $1/D$ または $(D-1)/(2D+1)$ との関係をプロットした結果を図3, 4に示す。また表5, 6に各温度、各モル比 (ROH/PO) について得られた傾斜を示す。表5, 6より各モル比を通じ、傾斜は、IとIIを生成する場合で大きくは異なっていない。このことはIとIIの生成反応が類似の機構で進行するこ

図4 $\log k_2$ と $(D-1)/(2D+1)$ の関係 (13°C)

(記号は図3に同じ)

表5 $\log k_2^I$, $\log k_2^{II} \sim 1/D$ プロットにおける直線の傾斜

モル比 (ROH/PO)	13°		20°		30°	
	k_2^I	k_2^{II}	k_2^I	k_2^{II}	k_2^I	k_2^{II}
4	-61.4	-71.3	-63.0	-64.0	-53.7	-49.3
5	-67.1	-71.4	-62.6	-66.9	-53.6	-42.5
6	-67.2	-71.2	-62.5	-67.2	-49.4	-53.5

表6 $\log k_2^I$, $\log k_2^{II} \sim (D-1)/(2D+1)$ プロットにおける直線の傾斜

モル比 (ROH/PO)	13°		20°		30°	
	k_2^I	k_2^{II}	k_2^I	k_2^{II}	k_2^I	k_2^{II}
4	83.4	96.8	87.7	92.6	69.0	76.6
5	91.2	97.0	87.3	93.3	69.3	74.6
6	91.2	96.7	87.1	93.6	69.1	70.5

とを示していよう。

4 考 察

PO とアルコールの反応は表2から $\Delta S^\ddagger$ (20°C) が負であることから酸接触2分子機構であることが予想される¹⁶⁾。しかしLongらは別の理由から考察し酸接触加水分解は1分子的に進むとしている¹⁷⁾。

ガスクロマトグラフィー分析でIとIIが生じていることが判明したが、これの生成機構としてつぎの2様の場合が考えられる。

第1はエポキシドの α -C と β -C にアルコール分子が S_N2 攻撃をする。第2は α -C がカルボニウムイオンになったのち (カルボニウムイオンの生成が律速段階) アルコールがここを攻撃する (A-1)。このとき β -C もイオン化するが、生ずるカルボニウムイオンの安定性は $-\text{CH}_3$ 基の +I 効果と超共役から考え α -C がイオン化する反応が速い。したがって完全に A-1 反応が起こるとすると、 α -C 攻撃によって生ずるIIがかなり多くなってい

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

17) F. A. Long, J. G. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2667, 6008 (1956); F. A. Long, J. G. Pritchard, F. E. Stafford, *ibid.*, **79**, 2362 (1957).

10) R. M. Laidler, R. E. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4277 (1961).

11) A. A. Frost, R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley and Sons, Inc., New York and London (1961) p. 123; E. S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, New York (1959) p. 50, 102; 文献 9, p. 419.

12) 広海, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1251 (1960).

13) K. J. Laidler, P. A. Landskroener, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 200 (1956).

14) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).

15) 文献 9, p. 419,

よう。しかし表3の結果は常にIが多く生成していることを示し、A-1 反応でないことを示唆している。 $3 \cdot 1 \cdot 4$ で k_2 を I と II の生成反応の速度定数 (k_2^I , k_2^{II}) にわけ、この対数を誘電率の函数に対してプロットすると図3, 4のように直線関係を示した。このことは反応が溶媒の極性に敏感であることを示す。表5, 6からこのプロットの傾斜をみると、各温度、各モル比を通じて k_2^I , k_2^{II} の場合とも互いに大きくは相違していない。 k_2^I あるいは k_2^{II} の場合だけについてみても、傾斜は各温度では、モル比によって影響されない。この結果は、I と II の生成は同一の反応機構によって進むことを示している¹⁰⁾。また A-2 機構と A-1 機構が併起するという考え方にも反している。すなわち、I が A-2 で、II が A-1 で生成するとすれば、傾斜は大きく相違しなければならないからである。広海は、 S_N1 , S_N2 の $\log k \sim 1/D$ プロットの傾斜は前者で -150 、後者で -100 より大きいことを報告している。したがって I, II の生成反応はいずれも A-2 で起こっているものとする(図3)。Eyring らは、 $\log k \sim (D-1)/(2D+1)$

のプロットの傾斜が S_N1 と S_N2 で異なっていることを示している¹⁰⁾。したがって図4も上述の A-2 機構を支持していることを示す。

Koskikallio ら¹⁰⁾ は、PO の酸接触加水分解は活性化容 ($\Delta V^\ddagger$) が負になることから A-2 機構で進むと報告している。

著者らは以上の考察にもとづき、PO の酸接触アルコール分解は A-2 機構で進むものとする。

(昭和 40 年度有機合成研究発表講演会発表)

反応機構に関して種々御教示頂いた名古屋大学工学部石井義郎教授に深謝いたします。また実験上の便宜を与えて頂いた群馬大学工学部松井弘次教授に感謝いたします。プロピレンオキシドを御提供頂いた旭電化工業株式会社に厚く御礼申し上げます。

18) J. Koskikallio, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 815 (1959)

長鎖 α -アミノアルキルホスホン酸の合成と性状

(昭和 41 年 6 月 17 日受理)

岡本 能樹・桜井 洸^{*1}

α 位にアミノ基を持つ長鎖アルキルホスホン酸を次式に従って合成した。

ただし $n=9 \sim 15$ の奇数。得られた生成物の溶解度および表面張力低下能などを測定した。このものは分子内にアミノ基を持つため、ホスホ基と塩を形成し、酸性および中性で水および有機溶媒にきわめて難溶性であった。アルカリ性水溶液には溶け、アルキル基の大きいものほど表面張力低下能が良くなり炭素数 17 のアミノホスホン酸では、濃度 0.1%, pH 11, 温度 20°C で 41.0 dyne/cm であった。

1 緒 言

ほかに極性基を持たない長鎖 n -アルキルホスホン酸は酸性では水に不溶でアルカリ性でのみ、表面張力低下能を示したが¹⁾, β -オキシアルキルホスホン酸は酸性および中性でも可溶で、その全領域ですぐれた表面張力低下能を示した²⁾。 α -カルボキシアルキルホスホン酸も酸性で溶け、表面張力低下能を示すが、アルカリ性ではほとんどそれを示さなかった³⁾。この pH による表面張力低下能の大きな変化はホスホ基とカルボキシル基がともにアルカリ性で解離し、極性を著しく増加させ親油性のアルキル基とのバランスを変えるためであると考えられる。このように長鎖アルキルホスホン酸の分子中に他の極性基を導入することによって

その性質を著しく変化させることが認められた。

本報では酸性基であるカルボキシル基に替えて塩基性のアミノ基を導入した α -アミノアルキルホスホン酸を合成して、その性状をほかのものと比較検討した。

2 実験と結果

2.1 試 薬

前報³⁾と同じ炭素数 12~18 の偶数炭素数の脂肪酸を用いて、同じ方法で α -エトキシカルボニルアルキルホスホン酸ジエチルを合成した。それらの性状を表1に示す。

表1 α -エトキシカルボニルアルキルホスホン酸ジエチルの性状 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)

n	沸 点 (mmHg)	n_D^{20}	元素分析値 % (計算値)		
			P	C	H
9	161~163 (1)	1.4454	8.5(8.47)	59.10(59.11)	10.17(10.19)
11	179~182 (1)	1.4473	7.9(7.86)	60.72(60.99)	10.50(10.49)
13	199~203(1.5)	1.4500	7.2(7.34)	62.33(62.64)	10.69(10.75)
15	211~212(1.5)	1.4509	6.8(6.88)	64.08(64.06)	10.99(10.98)

*1 Yoshiki OKAMOTO, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所・堺市東浅香山町。

1) 桜井 洸, 岡本能樹, 青山正英, 岡本輝彦, 工化, **65**, 938 (1962)。

2) 岡本能樹, 桜井 洸, 日本化学会第 19 年会講演。

3) 岡本能樹, 桜井 洸, 工化, **69**, 1871 (1966)。