γ 線によるメルカプタンとビニル化合物との付加反応

(昭和 42 年 1 月 26 日 受理)

沢田 周三・九里 善一郎^{*1} γ 線によるメルカプタンとビニル化合物との付加反応において、原料組成と収率との関係を研究した。メルカプタンとビニル化合物との 1:1 付加物の最大収率を与える原料組成 (Z_M^0) は初期ラジカル収率の比のみならず付加、引抜きおよび停止反応の速度定数に依存する。 Z_M^0 は温度によって変化し、 Z_M^0 の温度依存性から付加 (E_a) と引抜き反応の活性化エネルギー (E_d) との差が求められる。この活性化エネルギーの差とみかけの活性化エネルギー (E) を用いて付加と引抜き反応の活性化エネルギーが別々に求まる。 E は二つのグループに分けられ、一つのグループでは E はほぼ E_a に等しく、他のグループでは E_d に等しい。さらに E はおのおのグループの中で Z_M^0 と直線関係にあることがわかった。

1 緒 言

メルカプタンとビニル化合物との二成分系に γ 線を照射すると主として 1:1 付加物が生成するが、その付加物の収率は原料の仕込み組成に対して最大値をもち、この最大収率を与える仕込み組成は、メルカプタンおよびビニル化合物の種類や反応温度によって異なることはすでに報告したり。

本報ではその最大収率を与える仕込み組成が、ものや温度によって異なる原因、または規則性を解明するため、特にエチルメルカプタンについて速度論的に検討した結果を報告する。

2 理 論

2.1 反応機構

前報¹⁾ で報告したように液相での反応は種々のラジカル禁止剤 (DPPH, ベンゾキノン, I_2 , O_2) により完全に抑制されることからラジカル反応であり、また、大きな G (生成物) 値は連鎖反応を意味する。さらにシクロヘキセンを除いては反応速度が線量率のほぼ 1 乗に比例することから、常温付近の液相では次のような 1 分子停止機構が推定される。

i) 連鎖開始反応

ii) 連鎖反応

iii) 停止反応

ただし、 RSH :メルカプタン, M :ビニル化合物, P :メルカプタンとビニル化合物の 1:1 付加物, X :1 分子停止を与える第 3 物質。

$RS\cdot$, $RSM\cdot$, $H\cdot$, $R_1\cdot$ および $R_2\cdot$ について定常状態を仮定すると、

^{*1} Shuzo SAWADA, Zen-ichiro KURI 名古屋大学工学部 化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) 沢田, 山本, 九里, 工化, 69, 1964 (1966)。

$$[RSM\cdot] = \frac{k_a I [M] \left\{ \frac{n_1}{F} \phi_1 [RSH] + \frac{n_2}{F} \phi_2 [M] \right\}}{k_a k_4 [X] [M] + k_d k_3 [X] [RSH] + k_3 k_4 [X]^2}$$

分母の第 3 項は他の 2 項に比べて非常に小さく無視し得ると考えられるから、

$$[RSM\cdot] = \frac{(I/F) \{n_1 \phi_1 [RSH] + n_2 \phi_2 [M]\}}{k_4 [X] \left\{ 1 + \frac{k_3 k_d [RSH]}{k_a k_4 [M]} \right\}}$$

$$\therefore R = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_d (I/F) \{n_1 \phi_1 [RSH] + n_2 \phi_2 [M]\} [RSH]}{k_4 [X] \left\{ 1 + \frac{k_3 k_d [RSH]}{k_a k_4 [M]} \right\}} \quad (1)$$

ただし F :フリッケ線量計の全電子数 ($F=18$)

n_1, n_2 : RSH および M の全電子数

I :線量率

2 分子停止の場合は次のようになる。

iii)' 停止反応

Sivertz によれば²⁾, $k_6^2 = k_6 \cdot k_7$ の仮定のもとに

$$R = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_d (I/F)^{0.5} \{n_1 \phi_1 [RSH] + n_2 \phi_2 [M]\}^{0.5} [RSH]}{k_7^{0.5} \left\{ 1 + \left(\frac{k_6}{k_7} \right)^{0.5} \frac{k_d [RSH]}{k_a [M]} \right\}} \quad (2)$$

となり 1 分子停止と同様な速度式が得られる。

2.2 最大収率を与える原料組成

ビニル化合物 (M), メルカプタン (RSH) および生成付加物 (P) のモル分率を Z_M , Z_S および Z_P ^{*2} とすると、

$$Z_M = \frac{[M]}{[M] + [RSH]}, \quad Z_S = \frac{[RSH]}{[M] + [RSH]}, \quad Z_P = \frac{[P]}{[M] + [RSH]}$$

M と RSH のモル容がほぼ等しいので $\{[M] + [RSH]\}$ はほぼ一定である^{*3}。また $Z_M + Z_S = 1$ であるから (1) 式を (3)

2) C. Sivertz, *J. Phys. Chem.*, 63, 34 (1959)。

^{*2} 原料に対する P のモル分率。

^{*3} 最初に M を a mol RSH を b mol 混合して容積が c l となったとすると, $[M] + [RSH] = (a+b)/c$ 。 M および RSH のモル容 (l/mol) を α, β とすると, $c = a\alpha + b\beta$ となることが確かめられた。

$$\begin{aligned} \therefore [M] + [RSH] &= \frac{a+b}{a\alpha + b\beta} = 1/(\alpha Z_M + \beta Z_S) \\ &= \frac{1}{\beta + (\alpha - \beta) Z_M} \doteq \frac{1}{\beta} = \text{const.} \end{aligned}$$

式のようにモル分率で表わすことができる。

$$R' = \frac{dZ_P}{dt} = K \cdot \frac{\{1 + (A-1)Z_M\}(1-Z_M)}{1 + B\left(\frac{1-Z_M}{Z_M}\right)} \quad (3)$$

$$\text{ただし } A = \phi_2 n_2 / \phi_1 n_1, \quad B = k_3 k_d / k_4 k_a, \\ K = k_d \cdot I \cdot \phi_1 n_1 / k_4 [X] \cdot F$$

実際の原料組成対収率曲線は Z_M 対 Z_P で表わされているが、収率が時間とともに直線的に増加する反応の初期を取り扱っているため、収率(Z_P)と反応速度(dZ_P/dt)とは比例し、 dZ_P/dt が最大の時 Z_P も最大である。それゆえ、原料組成(Z_M)対収率(Z_P)曲線において、収率の極大値を与える原料組成(Z_M^0)は(3)式において、 $dR'/dZ_M=0$ において得られる(4)式より求められる。

$$\left\{ \frac{Z_M^0}{1-Z_M^0} \right\}^2 \left\{ \frac{1 + (A-1)(2Z_M^0-1)}{1 + 2(A-1)Z_M^0} \right\} = B \quad (4)$$

2 分子停止の場合も同様に(2)式から(4)式に対応する(5)式が得られる。

$$\left\{ \frac{Z_M^0}{1-Z_M^0} \right\}^2 \left\{ \frac{1 + 0.5(A-1)(3Z_M^0-1)}{1 + 1.5(A-1)Z_M^0} \right\} = B' \quad (5)$$

$$\text{ただし, } B' = (k_5/k_7)^{0.5} (k_d/k_a)$$

(4)式または(5)式より Z_M^0 は初期ラジカル収率の比(ϕ_2/ϕ_1)に関する値(A)と速度定数に関する値(B または B')によって決まることがわかる。

3 実 験

エチルメルカプタンと種々のビニル化合物との二成分系を、任意の混合比にとりガラスアンプル中で脱空気し ^{60}Co γ 線を照射後、ガスクロマトグラフィーで 1:1 付加生成物の収率を求めた(詳細は前報¹⁾参照)。

4 結 果

4.1 Z_M^0 と B (または B') との関係

常温で 1:1 付加物の最大収率を与えるビニル化合物の仕込みモル分率(Z_M^0)を、種々のビニル化合物とエチルメルカプタンとの各系で求めて表 1 の第 1 欄に示した。

表	1			
	$M_0(25^\circ\text{C})$	A ($=\phi_2 n_2 / \phi_1 n_1$)	B (or B')	$\log B$ (or $\log B'$)
酢酸ビニル	0.75 ± 0.02	0.54	22	1.35
アリルアルコール	0.67 ± 0.02	0.38	19	1.28
イソブテン	0.65 ± 0.02	0.39	14	1.13
エチルビニルエーテル	0.48 ± 0.02	0.47	1.8	0.25
1-ペンテン	0.44 ± 0.02	0.47	1.2	0.09
アクリル酸メチル	0.40 ± 0.02	0.54	0.77	-1.89
酢酸アリル	0.37 ± 0.02	0.64	0.51	-1.71
シクロヘキセン	0.32 ± 0.02	0.54	(0.29)	(-1.45)

次に、エタノールの $G(R\cdot) = 9.9^9$ より $\phi_1 = 10$ 、イソブテンの $G(R\cdot) = 3.7 \pm 0.2^4$ より、取り扱ったすべてのビニル化合物に対して $\phi_2 = 4$ と仮定して $A = \phi_2 n_2 / \phi_1 n_1$ を計算して第 2 欄に示した。

前報¹⁾で報告したように、常温ではシクロヘキセンは 2 分子停止で、その他は 1 分子停止と考えられるから、シクロヘキセン以外は、これらの Z_M^0 と A の値を(4)式に代入して B および $\log B$

を計算し、シクロヘキセンの場合は(5)式に代入して B' および $\log B'$ を計算しておのおの表 1 の第 3, 第 4 欄に示した。

これらの Z_M^0 と $\log B$ (シクロヘキセンは $\log B'$) をプロットしたところ、図 1 に示したようによい直線関係が得られた。その実験式は(6)式である。

$$\ln B = 11 Z_M^0 - 5.0 \quad (6)$$

(ただし, $0.3 < Z_M^0 < 0.8$)

(6) 式にはシクロヘキセンも含まれている。

図 1 最大収率を与える仕込みモノマーモル分率(Z_M^0)と B との関係 (ただし, $B = k_3 k_d / k_4 k_a$)

1: 酢酸ビニル, 2: アリルアルコール, 3: イソブテン, 4: エチルビニルエーテル, 5: 1-ペンテン, 6: アクリル酸メチル, 7: 酢酸アリル, 8: シクロヘキセン(B')

4.2 Z_M^0 の温度による変化

$$B = k_3 k_d / k_4 k_a = C \cdot \exp \left\{ -\frac{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)}{RT} \right\}$$

$$\therefore \ln B = -\frac{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)}{RT} + \ln C \quad (7)$$

であるから(ただし, C は衝突の項), (6)式と(7)式より(8)式が得られ, Z_M^0 は $1/T$ と直線関係があることが予想される。

$$Z_M^0 = -\frac{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)}{11R} \left(\frac{1}{T} \right) + \left\{ \frac{5.0 + \ln C}{11} \right\} \quad (8)$$

図 2 最大収率を与える仕込みモノマーモル分率の温度による変化

○: 酢酸ビニル ●: エチルビニルエーテル ●: 酢酸アリル
●: アリルアルコール ●: シクロヘキセン

3) G. E. Adams et al., *J. Phys. Chem.*, 63, 854 (1959).

4) F. S. Dainton et al., *J. Phys. Chem.*, 63, 909 (1959).

表	2			
$(E_d - E_4)(E_a - E_3)$ (kcal/mol)	C (or C')	E (kcal/mol)	r b)	
酢酸ビニル	1.0	130	0.5	2.0
アリルアルコール	2.2	410	1.1	2.0
エチルビニルエーテル	0.6	3.3	2.1	0.26
酢酸アリル	1.3	3.3	6.4	0.20
シクロヘキセン	1.5 ^{a)}	(3.0)	8.2	0.18

a) シクロヘキセンの場合 $(E_d - E_7/2) - (E_a - E_5/2)$ である。

b) $r = [(E_d - E_4) - (E_a - E_3)]/E$

実際に各系について Z_M^0 と $1/T$ をプロットしたところ図2に示したように Z_M^0 と $1/T$ とはいく直線関係にあり、おのおのの直線に (8) 式を適用して、各系の $\{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)\}$ および C を求めて表2に示した (ただし、シクロヘキセンの場合は $\{(E_d - E_7/2) - (E_a - E_5/2)\}$ と C' である)。

4.3 Z_M^0 とみかけの活性化エネルギー (E) との関係

Z_M^0 はみかけの活性化エネルギー (E)*4 が大きいものほど小さいことがわかった (図3)。その関係を定量的に説明するために (8) 式で求めた値を用いて次のような r なる値を計算した (表2)。

$$r = \frac{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)}{E} \quad (9)$$

その結果、二つのグループに分けて考えればおのおののグループの中では r と C がほぼ一致していることがわかる。 r と C がおのおの等しいモノマーの系列の中では (8), (9) 式より Z_M^0 が E と直線関係にあることを示す (10) 式が得られる。

$$Z_M^0 = -\left(\frac{r}{11RT}\right)E + \left(\frac{5.0 + \ln C}{11}\right) \quad (10)$$

第1グループ (酢酸ビニル, アリルアルコール) では

$$r = 2.0, C = 250$$

第2グループ (他の3種アリルアルコール) では

$$r = 0.20, C = 3.3$$

なる値をとり (10) 式に代入すると、

第1グループでは、

$$Z_M^0 = -\left(\frac{2.0}{11RT}\right)E + 0.95 \quad (11)$$

第2グループでは、

$$Z_M^0 = -\left(\frac{0.20}{11RT}\right)E + 0.56 \quad (12)$$

図3 みかけの活性化エネルギー (E) と Z_M^0 との関係

○: 25°C ●: -78°C

1: 酢酸ビニル, 2: アリルアルコール, 3: エチルビニルエーテル,
4: アクリル酸メチル, 5: 1-ペンテン, 6: 酢酸アリル, 7: シクロヘキセン

*4 みかけの活性化エネルギーは前報¹⁾に報告した。

なる実験式が得られる。

実際に 25°C と -78°C の二つの温度で求めた Z_M^0 を E に対してプロットした図3に (11), (12) 式を書き入れてみるとこれらの点は、それらの直線上によくのっていることがわかる。それゆえ (11), (12) 式は妥当であり、あるビニル化合物の系列においては Z_M^0 は E と近似的に直線関係にあるといえる。

5 考 察

5.1 (6) 式の妥当性

n -ブチルメルカプタンと1-ペンテンとの系において Sivertz²⁾ は速度定数を直接求めて B' の値を計算している。彼の場合は UV 開始反応であり2分子停止機構を考えているので B' であるが、彼によれば $B' = 0.5^{*5}$ である。一方、著者らはエチルメルカプタンと1-ペンテンの系の r 線開始反応で 25°C で $Z_M^0 = 0.42$ を得ている。この値を (6) 式に代入して計算すると $B' = 1.2$ となる。メルカプタンにおいてエチルと n -ブチルの相違はあるが (6) 式で計算した B' が Sivertz の値と大きく異なるのは (6) 式が妥当であることを示していると思われる。

また、(4) 式は数学的に (6) 式のような形に近似される。すなわち、(4) 式において、

$$-0.23 < (A-1)(2Z_M^0-1) < 0.17,$$

$$-0.83 < 2(A-1)Z_M^0 < -0.29, \quad 0 < Z_M^0 < 1$$

であるから、

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - x^2/2 \pm x^3/3 - x^4/4 \pm \dots \quad (-1 < x < 1) \quad (13)$$

なる近似式を用いて (4) 式を近似すると、

$$\ln B = mZ_M^0 - n$$

(ただし、 m, n は A, B, Z_M^0 に無関係な定数)

なる (6) 式と同形の近似式が得られる*6。

(5) 式においても同様である。

5.2 二つのグループの意味

二つのグループに分けて考えることを4.3で述べたが、その意味を解明するため、みかけの活性化エネルギー (E) の内容を考える。

E を求めたときの原料組成はすべて 1:1 であった。このときの初期反応速度 (R_i) は1分子停止の場合を例にとれば、

$$R_i = \frac{k_d(I/F)\{\phi_1 n_1 + \phi_2 n_2\}(0.5)^2}{k_4[X] + \left\{1 + \frac{k_3 k_d}{k_4 k_a}\right\}}$$

となるが、 $\log R_i$ と $1/T$ が直線となり E が求まるためには、実験温度範囲 (25°C ~ -78°C) で、

$$i) \quad 1 \gg \frac{k_3 k_d}{k_4 k_a} = B$$

*5 $(k_3/k_7)^{0.5} = \sqrt{10}$, $k_d = 1.4 \times 10^6$, $k_a = 7 \times 10^6$ 。

*6 $\ln B = -\left\{\frac{25}{6} + (A-1) + \frac{(A-1)^2}{2} + \frac{(A-1)^3}{3} + \frac{(A-1)^4}{4} + \dots\right\} Z_M^0$
 $- [5 + 2(A-1)^3(3A-1) + \dots](Z_M^0)^2$
 $+ \left\{\frac{11}{6} + 8(A-1)^4 + \dots\right\}(Z_M^0)^3 - \dots$

(Z_M^0)² 以上の項は他項に比べて小さいので無視し得ると考えられ、かつ $|A-1|$ が十分小さいとき

$$\frac{25}{6} \gg (A-1) + \frac{(A-1)^2}{2} + \dots,$$

$$10 \gg 2(A-1)^2[1 + (A-1) + \dots]$$

ii) $1 \ll B$

iii) B は 1 に近いが k_d/k_4 に比べて温度による変化が小さく温度変化に対してほとんど一定と考えられる場合のいずれかである。

4・2 で求めた $\{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)\}$ と C を用いて $25^\circ\text{C} \sim -78^\circ\text{C}$ の B の値を調べてみると、酢酸ビニルとアリルアルコールは ii) に属し、エチルビニルエーテルと酢酸アリルは iii) に、シクロヘキセンは i) に属すると考えられる。

ところで ii) の場合は $E = (E_a - E_3)$ であり、i) と iii) の場合は $E = (E_d - E_4)$ である。第 1 グループは前者に属し、第 2 グループは後者に属する。したがって、二つのグループの区別は、 $E = (E_a - E_3)$ か $E = (E_d - E_4)$ かによると考えられる。

5・3 付加と引抜きの素反応の活性化エネルギー

前節で述べたように E は $(E_d - E_4)$ かまたは $(E_a - E_3)$ に等しい。一方、 $\{(E_d - E_4) - (E_a - E_3)\}$ は 4・2 で求めているので各系で $(E_d - E_4)$ および $(E_a - E_3)$ が求まる。さらに E_4 および E_3 はラジカル停止反応の活性化エネルギーであるので $E_4 \gg E_4 \neq 0$, $E_a \gg E_3 \neq 0$ と考えられる。したがって各系で付加と引抜きの活性化エネルギー (E_a と E_d) が求まることになる。それを表 3 に示す。

表 3

	E_a (kcal/mol)	E_d (kcal/mol)
酢酸ビニル	0.5	1.5
アリルアルコール	1.1	3.3
エチルビニルエーテル	1.5	2.1
酢酸アリル	5.1	6.4
シクロヘキセン	6.7	8.2

5・4 速度式の吟味

以上の議論の基礎となっている速度計の妥当性が、次の二つの

事実より確認される。

- 1) Sivertz が UV 開始反応で (2) 式と同様な式を導いている²⁾。
- 2) たとえばシクロヘキセンの場合求めた定数を (2) 式をモル分率で表わした式に代入してみると 25°C で

$$R_i = \text{const} \frac{\{1 + (0.54 - 1)Z_M\}^{0.5}(1 - Z_M)}{1 + (0.29)\left(\frac{1 - Z_M}{Z_M}\right)}$$

となり Z_M を 0~1 まで変化させたときの R_i の計算値をプロットしてみると、図 4 に破線で示した曲線となり実測値 (Z_P) の曲線とよく一致する (ただし、 R_i の計算値曲線がなるべく実測値曲線と合うように上式の const 値をきめる)。

図 4 反応速度式の検討 (シクロヘキセンとエチルメルカプタン)

— : 実験値 (Z_P) ---- : 計算値 ($dZ_P/dt \times (\text{const})$)