度が少なくなっている。また、図 10 と同様にイソブレン添加分圧に対して初速度の逆数をプロットすると図 12 のようにほぼ直線関係が得られた。

以上のように、イソブレンの阻害作用の程度は用いる触媒によ

っても、反応温度によっても著しく異なり、またその作用は Adams らの示した説にしたがい、イソブレンが酸素と吸着席を奪い合うものとして説明できた。

塩化銅(II)によるスチレンの液相塩素化反応の速度論的研究

(昭和 44 年 5 月 23 日 受理)

植 村 栄^{*1}・高 垣 好 宏^{*2}・市 川 克 彦^{*2}

有機溶媒中における塩化銅(II)によるオレフィンの液相塩素化反応の機構をスチレンを試料として初速度法により速度論的に詳しく検討した。その結果、塩化リチウムを含むアセトニトリル溶媒中で、速度 $v = k_0[\text{CuCl}_2][\text{Styrene}] + k_1[\text{LiCl}][\text{CuCl}_2][\text{Styrene}]$ で進行し、水、塩酸および塩化銅(I)により反応が抑制され、過塩素酸イオンにより促進されることを明らかにした。1-プロピルアルコール溶媒中では、 $v = k_0[\text{CuCl}_2]^{1.8}[\text{Styrene}]$ なる速度式で進行した。この速度実験の結果および合成実験の結果をもとにして反応機構を推定した。

1 緒 言

いろいろな有機溶媒中で塩化銅(II)によりオレフィンが塩素化され、ジクロルパラフィンをあたえることをさきに報告した¹⁾。その際スチレンに関する予備的な速度実験の結果を報告し、アセトニトリル中では銅塩(II)およびスチレンに関し、それぞれ1次の反応であることを示した。本報では水、塩化銅(I)、酸などの添加剤や温度の影響などについて詳細な検討した結果について述べる。また合成実験の場合に、アセトニトリルについて副反応の少なかった1-プロピルアルコール溶媒についても速度実験を行った。

2 実 験

2.1 試 料

スチレンおよびアセトニトリルは市販品(おのおの1級および特級)を蒸留直後に使用した。1-プロピルアルコールは市販品(特級)を生石灰上で5時間還流後、1~2日放置した後蒸留して使用した。塩化銅(II)は市販品(特級、二含水塩)を100°Cで1時間乾燥後粉砕し2~3日減圧乾燥した後、ヨウ素法²⁾により2価の銅を定量し、純度を決定した後使用した。塩化銅(I)は市販品(1級、ヨウ素法により2価の銅を定量したがほとんど認められなかった)を100°Cで5~10時間乾燥した後、セリウム法³⁾により1価の銅を定量し、純度を決定した後使用した。塩化リチウム、過塩素酸ナトリウムは市販品(1級)を100°Cで5時間乾

燥した後使用した。酸は市販品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

塩化銅(II)を所定の温度で溶媒に溶かし1 mol/l になるように調整した後、ヨウ素法²⁾で正確にその濃度を決定した。この塩化銅(II)の溶液、適当な濃度に調整したスチレンの溶液、他の添加剤の溶液および溶媒(アセトニトリルまたは1-プロピルアルコール)を所定の濃度になるよう一定温度(±0.1°C)に保った恒温槽中で混合して反応させた。一定時間後混合液の1~10 ml をビベットで採取し、これを1 mol/l の硫酸[第二]鉄アンモニウムの硫酸溶液(3 mol) 2 ml を含む10~20 ml の3 mol/l 硫酸溶液に注下し、指示薬としてフェロイン溶液を2滴加えた後、0.01 N 硫酸[第二]セリウムアンモニウム溶液で滴定し、反応により生成した1価の銅を定量した³⁾。1回の実験に10~20回試料を採取した。

3 結果と考察

式(1)により生成する塩化銅(I)をセリウム法³⁾により定量し反応を追跡したが、積分法による1次、2次および3次の各速度式はいずれも不適当であること、また反応時間が長くなるとスチレンの重合反応が起こること、さらに塩化銅(I)の存在によって反応が抑制されるなど反応が相当複雑であるため、Walling ら⁴⁾によるアルデヒドの塩素化反応の報告にも見られるように初速度法により解析した。

3.1 アセトニトリル溶媒での反応

表1において、スチレンの濃度以外がほぼ同一条件にある実験3, 6, 7 から、反応がスチレンに関して1次で進行することがわかる。初速度 $v = k[\text{CuCl}_2]^n[\text{Styrene}]$ として、スチレンの濃度が一定である実験1~5 で n を求めるため、両辺の対数を点綴したが直線性を示さず、塩化リチウム、水その他の影響があると思

4) A. Lorenzini, C. Walling, *J. Org. Chem.*, 32, 4008 (1967).

*1 Sakae UEMURA 京都大学工学部石油化学教室：京都市左京区吉田本町、現在京都大学化学研究所：京都府宇治市五ヶ庄。

*2 Yoshihiro TAKAGAKI, Katsuhiko ICHIKAWA 京都大学工学部石油化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) 市川克彦, 植村 栄, 平本 哲郎, 高垣 好宏, 工 化, 71, 1657 (1968)。

2) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", The MacMillan Company, New York (1961) p. 582.

3) I. M. Kolthoff, R. Belcher, "Volumetric Analysis, Vol. III", Interscience, New York (1957) p. 121,

表 1 塩化銅(II)によるスチレンの塩素化反応の初速度

アセトニトリル溶媒, 60.0°C					
実験番号	[塩化銅(II)] (mol/l)	[スチレン] (mol/l)	[塩化リチウム] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	初速度 $v \times 10^5$ (mol/l·sec)
1	0.102	0.500	0.10	0.2	0.9
2	0.311	"	0.30	1.0	1.6
3	0.519	"	0.50	1.7	3.4
4	0.622	"	0.60	2.0	4.4
5	0.804	"	0.80	2.3	6.4
6	0.519	0.100	0.50	1.7	0.7
7	0.534	1.00	"	1.3	8.0
8	0.525	0.500	"	4.3	1.6
9	0.523	0.500	"	1.7	0.04

われる。反応の進行により生成する塩化銅(I)をあらかじめ添加しておく、実験3と9より明らかなように速度は相当低下する。また実験8に見られるように、水も同様に速度を低下させる。以下にそれぞれの添加剤の影響について述べる。

3・1・1 塩化銅(I)の影響 反応が30~50%進行したところでスチレンおよび2価の銅が残存しているにもかかわらずほとんど進まなくなること、および合成実験においてある時間以上反応させても生成物の収量が変わないということから、反応の進行に伴って生成する塩化銅(I)が反応を抑制するものと考え、最初から塩化銅(I)を加えて行なった実験結果を表2に示す。表2より、塩化銅(I)の添加量を増加するにつれ速度は減少し、実験10~14で添加した塩化銅(I)の平方根に対しておのおのの初速度を点綴すると直線性を示した。この直線の傾きは -13×10^{-5} (mol/l)·sec⁻¹ であった(図1)。実験15と16の結果は塩化銅(I)を添加(0.01 mol/l)したことによる抑制効果が 0.7×10^{-5} (mol/l·sec)であることを示し、塩化銅(I)のみによる影響と考えた時 $(13 \times 10^{-5} \times \sqrt{0.01} = 1.3 \times 10^{-5})$ の約1/2である。この

表 2 塩化銅(I)および水の影響

アセトニトリル溶媒, 60.0°C					
実験番号	[塩化銅(II)] (mol/l)	[スチレン] (mol/l)	[塩化リチウム] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	初速度 $v \times 10^5$ (mol/l·sec)
10	0.509	0.500	0.50	1.2	—
11	0.524	"	"	1.3	0.001
12	0.509	"	"	1.2	0.005
13	0.509	"	"	1.2	0.024
14	0.509	"	"	1.2	0.044
15	0.102	"	0.10	0.2	—
16	0.102	"	0.10	0.2	0.01
17	0.519	0.100	0.50	1.7	—
18	0.509	0.100	0.50	1.2	0.01
19	0.102	0.500	0.10	1.0	—
20	0.102	0.500	0.10	2.4	—

図 1 初速度に対する塩化銅(I)の影響

ことは塩化銅(I)以外にも抑制効果に関与する要素があることを示しており、塩化銅(II)と塩化銅(I)が1対1の錯体を形成するという Walling らの仮定⁴⁾から考えて塩化銅(II)の効果が期待される。塩化銅(II)が1/2次でこの速度抑制に関与しているとすれば、抑制効果は $1.3 \times \sqrt{0.102/0.509} \times 10^{-5} = 0.6 \times 10^{-5}$ となり実験結果とほぼ一致する。さらに実験17と18の結果から、塩化銅(I)の添加による抑制は 0.2×10^{-5} で、塩化銅(I)のみによるとした時の約1/6であり、この時にはスチレンの濃度が1/5になっていることから、スチレンが1次でこの抑制効果に関与しているものと考えられる。以上の解析から塩化銅(I)による抑制効果は $-3.8 \times 10^{-4} [\text{Cu}_2\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CuCl}_2]^{1/2} [\text{Styrene}]$ と示することができる。

3・1・2 水の添加効果 表1の結果からも明らかであるが、水によっても反応は影響を受ける。表2の実験15, 19, 20から、水を添加するにつれ速度は水の濃度に対し直線的に減少していることがわかる。この直線の傾き $(3.6 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1})$ と実験10, 18の結果を検討した結果、この水による抑制効果は $-7.1 \times 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}] [\text{CuCl}_2] [\text{Styrene}]$ となった。

3・1・3 アセトニトリル溶媒における速度式 前項で明らかにした水の影響に関する補正を実験1~5について行ない、水を含まない場合の初速度 v_0 を計算した結果を表3に示す。ここで再び $v_0 = k [\text{CuCl}_2] [\text{Styrene}]$ として両辺の対数を点綴したが直線性を示さず、塩化リチウムの濃度が影響していることがわかった。塩化リチウム濃度に対し $v_0/[\text{CuCl}_2] [\text{Styrene}]$ の値を点綴してはじめて直線関係が得られた。

以上の解析から、アセトニトリル溶媒での全体の速度式は

$$v = (k_0 + k_1 [\text{LiCl}]) [\text{CuCl}_2] [\text{Styrene}] - k_2 [\text{H}_2\text{O}] [\text{CuCl}_2] [\text{Styrene}] - k_3 [\text{Cu}_2\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CuCl}_2]^{1/2} [\text{Styrene}] \quad (2)$$

と示することができる。

表 3 塩化銅(II)によるスチレンの塩素化反応における初速度の補正值

アセトニトリル溶媒, 60.0°C				
実験番号	[塩化銅(II)] (mol/l)	[塩化リチウム] (mol/l)	$v_0 \times 10^5$ (mol/l·sec)	$v_0/[\text{CuCl}_2]$ [Styrene] $\times 10^4$ (l/mol·sec)
1	0.102	0.10	1.0	2.0
2	0.311	0.30	2.7	(1.8)
3	0.519	0.50	6.5	2.5
4	0.622	0.60	8.8	2.8
5	0.804	0.80	13	3.2
10	0.509	0.50	6.5	2.6

[スチレン] = 0.500 mol/l

図 2 反応速度に対する塩化リチウムの影響

3.1.4 反応温度の影響 以上は 60.0°C で反応の結果について述べたが、この反応の活性化エネルギーを知るため、50.0°C および 70.0°C で反応を行なった。その結果を表 4 に示す。

式(2)におけるそれぞれの速度定数は表 5 に示す値である。 k_0 における活性化エネルギーをこれらの値から求めると 12 Kcal/mol となる。

表 4 塩化銅(II)によるスチレンの塩素化反応の初速度

実験 番号	反応温度 (°C)	アセトニトリル溶媒				初速度 $v \times 10^5$ (mol/l·sec)
		[塩化銅(II)] (mol/l)	[スチレン] (mol/l)	[塩化リチウム] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	
21	70.0	0.101	0.500	0.10	0.3	1.4
22	"	0.503	0.500	0.50	1.3	6.6
23	"	0.503	1.00	0.50	1.3	13
24	"	0.805	0.500	0.80	2.0	10
25	50.0	0.102	0.500	0.10	0.3	0.5
26	"	0.510	0.500	0.50	1.3	2.2
27	"	0.510	1.00	0.50	1.3	4.3
28	"	0.816	0.500	0.80	2.1	3.0

表 5 アセトニトリル溶媒での各速度定数

反応温度 (°C)	$k_0 \times 10^4$ (l/mol·sec)	$k_1 \times 10^4$ (l ² /mol ² ·sec)	$k_2 \times 10^4$ (l ² /mol ² ·sec)
50	1.0	0.7	0.4
60	1.8	1.4	0.7
70	2.8	2.7	1.2

3.1.5 酸の影響 反応系に過塩素酸や硝酸を添加すると反応は促進される。また過塩素酸ナトリウムを添加しても反応は速くなるが、塩酸では反応が抑制されることがわかった。それらの結果を表 6 に示す。実験 3, 29~31 で過塩素酸イオンによる促進効果を $k_4[\text{ClO}_4][\text{CuCl}_2][\text{Styrene}]$ とすると 3.1.3 におけると同様 $v_0/[\text{CuCl}_2][\text{Styrene}]$ は $[\text{ClO}_4^-]$ に対し直線的に変化している (図 3)。つまりこの促進効果に対しては $[\text{H}^+]$ でなく、 $[\text{ClO}_4^-]$ が作用していることを示している。過塩素酸により反応が促進されることを示した Walling ら⁴⁾は、 $[\text{H}^+]$ がアルデヒド

表 6 酸の影響

実験 番号	[塩化銅(II)] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	[添加剤] (mol/l)	アセトニトリル溶媒, 60.0°C		
				初速度 $v \times 10^5$ (mol/l·sec)	$v_0 \times 10^5$ (mol/l·sec)	$v_0/[\text{CuCl}_2][\text{Styrene}] \times 10^4$ (l/mol·sec)
3	0.519	1.7	—	3.4	6.6	2.6
29	0.517	1.6	[HClO ₄] 0.10	5.5	8.4	3.3
30	0.517	2.4	[HClO ₄] 0.50	14	18	7.1
31	0.509	1.2	[NaClO ₄] 0.10	6.8	8.9	3.5
32	0.509	1.4	[HNO ₃] 0.10	4.8		
33	0.517	1.7	[HCl] 0.10	1.9		

[スチレン]=0.500 mol/l, [塩化リチウム]=0.50 mol/l

図 3 反応速度に対する過塩素酸イオンの影響

基のエンメル化を促進するものと考えているが、著者らの場合においては塩化銅(II)における配位子交換にその促進作用の原因を求めざるを得ない。

3.2 1-プロピルアルコール溶媒での反応

60.0°C で結果を表 7 に示す。実験 35 と 36 から、反応はスチレンに関して 1 次で進行することがわかる。またアセトニトリル溶媒の場合と同様に実験 35 と 38 から、水を添加すると速度は減少する。水によるこの抑制効果を $-k[\text{H}_2\text{O}][\text{CuCl}_2][\text{Styrene}]$ の 3 次式からなるものとして、アセトニトリル溶媒の場合と同様にして解析し、水による影響を補正した値を v_0 として表わす。次に塩化銅(II)に関する次数を知るため初速度 $v_0 = k_0[\text{CuCl}_2]^n[\text{Styrene}]$ として、両辺の対数を点綴し n を求めた (図 4)。 n すなわち直線の傾きは、60°C, 70°C, 80°C それぞれ 1.7, 1.8, 1.8 でほとんど一致している。したがって 1-プロピルアルコール溶媒での速度式はアセトニトリル溶媒の場合とは異なり、式(3)で示される。

$$v = k_0[\text{CuCl}_2]^{1.8}[\text{Styrene}] - k_1[\text{H}_2\text{O}][\text{CuCl}_2][\text{Styrene}] \quad (3)$$

60.0°C, 70.0°C, 80.0°C におけるそれぞれの速度定数 k_0 , k_1 を表 8 に示す。アセトニトリル溶媒の時の値 (表 5) に比べると、数十分の一となっていることがわかる。 k_0 においてこの反応活性化エネルギーを算出すると 27 kcal/mol となる。

3.3 反応機構

3.3.1 アセトニトリル溶媒 式(2)で示した速度式をもとにして反応機構を考えると、まずスチレンと塩化銅(II)がそれぞれ 1 次で反応していることがわかる。この結果とシクロヘキセンカ

表 7 塩化銅(II)によるスチレンの塩素化反応の初速度

実験番号	1-プロピルアルコール溶媒, 60.0°C				
	[塩化銅(II)] (mol/l)	[スチレン] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	初速度 $v \times 10^6$ (mol/l·sec)	$v_0 \times 10^6$ (mol/l·sec)
34	0.108	0.500	0.3	0.05	0.05
35	0.534	0.500	1.4	0.7	0.8
36	0.534	1.00	1.4	1.4	1.7
37	0.860	0.500	2.3	1.5	1.8
38	0.538	0.500	6.5	0.3	0.8

図 4 1-プロパノール溶媒中における塩化銅(II)の反応次数

(a): 60.0°C, [スチレン]=0.500 mol/l, (b): 70.0°C, [スチレン]=1.00 mol/l, (c): 80.0°C, [スチレン]=0.500 mol/l

表 8 1-プロピルアルコール溶媒での速度定数

反応温度 (°C)	$k_0 \times 10^5$ (l ^{1.8} /mol ^{1.8} ·sec)	$k_1 \times 10^5$ (l ² /mol ² ·sec)
60.0	0.5	0.3
70.0	1.7	1.1
80.0	4.7	2.8

らトランス体のジ塩素化物が得られるという合成実験の事実とを合わせて考えると、スチレンと塩化銅(II)がそれぞれ1分子で律速段階においてまず錯体を形成し、それにもう1分子の塩化銅(II)が錯体における塩化銅(II)とはトランスの方向から攻撃してくるものと考えることができる(式4)。反応を促進する濃度項として塩化リチウムの項があるが、塩化リチウムがアセトニル溶媒への塩化銅(II)の溶解度を高めるという事実を考えると、これは塩化銅(II)とまず錯体を形成するものと思われる。この錯体が塩化銅(II)そのもの以上に反応性に富み、式(4)の[A]と同様な錯体をスチレンとの間に形成して反応を促進すると考えることができる(式5)。

反応を抑制する項としてはまず水が関与した項があるが、これは式(4)、(5)の[A]または[B]の錯体を分解するためであると考えられる(式6)。

いま一つの速度抑制項として1価の銅塩による項があるが、2価および1価の銅塩にそれぞれ1/2次、さらにスチレンに1次となっている。Walling⁴⁾による塩化銅(I)の抑制効果はそれがただ単に2価の塩化銅と不活性な錯体を形成するためであるとしているが、この速度式においてスチレンが関与していることを考慮すると、これらは式(7)を仮定することによって合理的に説明できる。通常知られているように1価の銅塩がスチレンと π 錯体[C]を形成し、これが錯体[A]と速く反応して不活性な錯体[D]を形成する。水溶媒中でエチレンからEDCを合成する反応においてSpectorらが1価と2価の塩化銅の錯体がまずエチレンと反応するとした考え方は合成実験の面から先に否定したが¹⁾、速度論の結果からも不合理であることがわかる。

表 9 1-ブタノール溶媒中での合成実験

1-ブタノール溶媒 150 ml, 反応温度 120°C, 反応時間 10 hr

CuCl ₂ ·2H ₂ O (mol)	Styrene (mol)	HCl (mol)	生成物 (mol)

0.15	0.15	—	0.045	0.028	0.027
—	0.15	0.028	0.026	—	—

3.3.2 1-プロピルアルコール溶媒 この溶媒においてはアセトニル溶媒の場合と異なり、塩化銅(II)に関しほぼ2次で反応が進んでいる。銅塩(II)2分子とスチレンが錯体を形成することは考え難いので、銅塩(II)-スチレン錯体に銅塩(II)が攻撃する段階が律速であると考えられる。すなわちアセトニル中と1-プロピルアルコール中ではその律速段階が異なるものと推定される。この反応における活性種は塩化銅(II)そのもの、および式(8)に示すようにその塩素が溶媒で置換された[E]の両者があると考えられる。

酢酸ナトリウムまたは塩化ナトリウムを含む酢酸中における塩化銅の塩素化に際し、その活性種の少なくとも一部がCl·Cu·OAc型のものであることを推定した⁵⁾のであるが、アルコール溶媒の場合にもこれと類似のEが活性種である可能性がある。式(8)にしたがえば、Eの生成は等モルの塩酸の生成を伴うはずであるので、その定量を行えば式の可能性を検討することができる。しかしながら、スチレンのアルコール溶液に塩酸が存在すれば付加反応により α -クロルエチルベンゼンが、さらにその加溶媒分解で塩酸が再生され α -アルコキシエチルベンゼンが生成する。したがって遊離の塩酸を定量するよりも α -クロルエチルベンゼン(実際には検出できない)と α -アルコキシエチルベンゼンの生成量の和によって系内に生成する塩酸の量を推定する方が、この場合適当と思われる。実験の便宜上ブタノールを用いた結果を表9に示した。

二つの実験は同条件下におけるものであるが、塩化銅を用いた時の方が α -ブトキシエチルベンゼンの収率が高く、塩酸を加えた時の2倍に近い。後者の場合に含まれる塩酸の量は、前者の実験における α , β -ジクロルエチルベンゼンの α -位塩素の加溶媒分解の量に等しいのであるから、前者においてはこれ以外の反応から生成した塩酸がさらに加わっていると考えざるを得ない。このことも式(8)を考えることが妥当であることを示唆している。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費試験研究補助金によった。深く感謝の意を表する。

(1969年3月、日本化学会第22年会講演)

5) 植村栄, 平本哲郎, 高垣好宏, 市川克彦, 工化, 72, 2390 (1969).