α -メチルスチレンの硫酸接触アルコール付加反応^{*1}

(昭和45年6月30日受理)

関口自然・阿部桂三・竹中純一・松井弘次^{*2}

α -メチルスチレンの硫酸接触アルコール付加反応の機構について検討した。 α -メチルスチレンの濃度減少を分光光度計を用いて測定することにより反応速度を求めた。反応速度定数の温度依存性より求めた活性化エネルギーおよび活性化エントロピーは次のとおりである。

	E (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.) (40°C)
メチルアルコール	21.4	-7.7
エチルアルコール	21.5	-8.9
<i>n</i> -プロピルアルコール	23.9	-2.0

i-プロピルアルコールとの反応は大へんおそく、測定不可能であった。メタノールおよび重水素化メタノール (CH₃OD) の混合溶液と α -メチルスチレンの反応で、反応途中で回収した α -メチルスチレンには重水素は含まれていなかった。これらの結果から酸接触一分子機構 (A-1) を推定した。

1 緒 言

オレフィン水和反応は低級アルコール合成法として工業上重要であることはよく知られている。したがって水和反応に関しては既に多くの特許および報告があり総説もある^{1,2)}。しかしその反応機構に関する報告は比較的少ない。反応機構に関しては酸接触による液相水和反応を対象としたものが多く、これについては Taft ら³⁾ の詳細な研究がある。Taft らは、プロトンの π 電子軌道への配位を考え、次のような二通りの反応経路を示した。

または

^{*1} 本報を「オレフィン類のアルコール付加反応に関する研究 (第1報)」とする。

^{*2} Shizen SEKIGUCHI, Keizo ABE, Junichi TAKENAKA, Kohji MATSUI 群馬大学工学部：桐生市天神町。

- 1) a) W.G. Brown, M.S. Kharasch, W.R. Sprowls, *J. Org. Chem.*, **4**, 442 (1939); b) A. Michael, R.F. Brunel, *Amer. Chem. J.*, **46**, 267 (1912); c) H.J. Lucas, W.F. Eberz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 460 (1934); d) H.J. Lucas, Yun-Pu Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2138 (1934).
- 2) a) S. Patai, Z. Rappoport, "The Chemistry of Alkenes", Edited by S. Patai, Interscience Publishers, London, New York, Sydney (1964) p. 548; b) D. McDonald, W. Hammer, W. Tapp, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1698 (1950); *ibid.*, **44**, 2020 (1952); *ibid.*, **46**, 1841 (1954); *ibid.*, **48**, 1621 (1956); *ibid.*, **50**, 1365 (1958); *ibid.*, **52**, 962 (1960); c) 萩野, 石油学会誌, **5**, 487 (1962); d) 大塚, 化学と工業, **19**, 35 (1966).
- 3) a) R.W. Taft, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5372 (1952); b) J.B. Levy, R.W. Taft, Jr., L.P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1253 (1953); c) E.L. Purlee, R.W. Taft, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5807 (1956).

経路1は遷移状態で水分子を含むが、実験結果は経路2 (遷移状態で水分子を含まない) を有利としていることを示した。これに対し Whalley ら⁴⁾ は、例えば次に示すように、遷移状態で水分子を含む機構すなわち酸接触二分子機構を提出した。

Eherenson ら⁵⁾ も重水および重水素化硫酸を用いてプロピレンの水和反応の機構を検討したが、活性錯体は水を配位したカルボニウムイオンの性格をかなり持ったものであることを示した。

Schubert ら⁶⁾ はスチレンおよびその誘導体の酸接触水和反応を検討し、オキシニウムイオンよりスチレンへのプロトン移動によるカルボニウムイオン生成が律速段階であることを示した。Deno ら⁷⁾ はアリールアルケンへの水あるいはアルコールの酸接触付加反応で、カルボニウムイオンが介在するか否かを検討し、生成物を生成する段階以前ではアルケンとカルボニウムイオンとは可逆的平衡関係にはないことを報告している。現在のところ反応機構に関して統一された見解は示されていないようである。

活性水素化合物としてアルコールを使用した酸接触付加反応は、水和反応に比べ少ない。塩基接触による β -ニトロスチレンとアルコールの反応についてはいくつか報告がある⁸⁾。著者らはオレフィンとして α -メチルスチレンを選び、酸接触による低級アル

4) B.T. Baliga, E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **42**, 1019 (1964).

5) S. Eherenson, S. Seltzer, R. Diefenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 563 (1965).

6) a) W.M. Schubert, B. Lamm, J.R. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4727 (1964); b) W.M. Schubert, B. Lamm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 120 (1966).

7) N.C. Deno, F.A. Kish, H.J. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2157 (1965).

8) a) B. Flürscheim, E.L. Holmes, *J. Chem. Soc.*, 1932, 458; b) J. van Der Lee, *Rec. Trav. Chim.*, **47**, 920 (1928); c) B. Reichert, W. Koch, *Ber.*, **68**, 445 (1935); d) K. Maurer, B. Schiedt, *J. Prakt. Chem.*, **144**, 41 (1935); e) C. Mannich, O. Walther, *Chem. Zentr.*, **1**, 1497 (1927).

コール類との反応を試み、その機構について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

α -メチルスチレンは市販特級品を精留したのち使用した。沸点 54.5~55°C/14 mmHg。

アルコール類は常法により精製した。

2.2 反応速度測定

アルコール付加反応の一次速度定数 (k_1) は Schubert らの方法⁹⁾ にしたがって求めた。反応速度は、日立 124 型分光光度計を用い、244 m μ における α -メチルスチレンの吸光度 (D) を測定することによって求めた。図 1 にエチルアルコールを溶媒とした場合について例示した。 k_1 は次式によって算出した。

$$k_1 = 2.303 \times \frac{1}{t} \log \frac{D_0 - D_\infty}{D_t - D_\infty} \quad (1)$$

D_0 , D_t , D_∞ : 反応開始時, 時間 t および無限大時間後における α -メチルスチレンの吸光度

図 1 吸光度の経時変化

α -メチルスチレン: $6.71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 反応温度: 25°C,
触媒: H_2SO_4 $1.09 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 溶媒: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

2.3 反応生成物

α -メチルスチレンのアルコール付加反応によって次のような生成物が予想される。

アルコール付加反応を次のような条件で行ない、生成物の構造について検討した。反応終了後、水酸化ナトリウムで中和したのち、硫酸ナトリウム上で乾燥したのちろ過した。容積を原容積の

反応条件:

アルコール	290 ml
α -メチルスチレン	6.0 g (0.05 mol)
硫酸	34.6 g (0.37 mol)
反応温度	40°C (ただし i -プロピルアルコールの場合は還流温度)
反応時間	4 時間 (ただし i -プロピルアルコールの場合は 40 時間)

約二分の一に濃縮し、水を加え、さらにエーテルでくり返し抽出した。のちエーテルを留去して濃縮しガスクロマトグラフィーを用い分析した。ガスクロマトグラフィーの操作条件は次のとおりである。図 2 に反応生成物のガスクロマトグラムの一例を示す。

ガスクロマトグラフィー操作条件:

カラム温度: 102°C, カラム固定相液体: Polydiethylene Glycol Succinate (10% 含浸), カラム固定相担体: Diasolid M, カラム長: 2 m, キャリヤガス: N_2 (メチル, エチル, n -プロピルアルコール), He (i -プロピルアルコール), 流速: 30 ml/min (N_2 , He)

図 2 反応生成物のガスクロマトグラム
(α -メチルスチレン+メチルアルコール)

生成物に起因するピークは 1 個しかなかった。水層はガスクロマトグラフィーで分析した結果、生成物のピークは認めなかった。この生成物をさらにガスクロマトグラフィーによって分取したものの元素分析値を表 1 に示す。図 2 の生成物ピークをさらにガスクロマトグラフィーによって捕集し、NMR スペクトル (Varian A-60, 60 Mc, CCl_4 , 室温) を測定した結果を図 3 に示す。生成物が次のような構造 (A) を有するとすると, Ha, Hb および Hc

の面積比は 2:1:1.6 となる。実測値は 2.1:1:1.9 となり、構造 A が推定される。元素分析値および NMR スペクトルの結果から、アルコキシ基はビニル基の α 炭素に付加したものと推定できる。他のアルコールの場合も同様にして A 型構造であることを推定した。

表 1 生成物の元素分析値

アルコール	生成物の推定構造	分 析 値			
		計算値 (%)		実測値 (%)	
		C	H	C	H
メチルアルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	79.95	9.39	79.62	9.46
エチルアルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	80.44	9.83	80.85	9.75
n -プロピルアルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}n\text{C}_2\text{H}_7 \end{array}$	80.85	10.18	81.07	10.29
i -プロピルアルコール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}i\text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	80.85	10.18	80.79	10.34

9) W.M. Schubert, R.E. Zahler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1 (1954).

図3 生成物の NMR スペクトル
(α -メチルスチレン+メチルアルコール)

3 結果および考察

3.1 速度定数の決定

α -メチルスチレンの硫酸接触アルコール付加反応の一次速度定数 (k_1) を表2に示す。一次速度定数の触媒濃度依存性をメチルアルコールの場合について図4に示す。他のアルコールの場合も同様であった。これより一次速度定数 (k_1) と触媒濃度との間には、原点を通る直線関係を認めた。したがって一次速度定数は次式のように書き直すことができる。このようにして得られた

$$k_2 = \frac{k_1}{[\text{触媒}]_0} \quad (3)$$

k_2 : 二次速度定数

k_2 と、 k_2 のアーレニウスプロット(図5)から求めた活性化パラメーターおよび、 k_2 と活性化エネルギーから求めた活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger$) の値を表3に示す。活性化エネルギーと PZ 因子は補償効果を示しているが、メチルアルコールとエチルアルコール

表2 一次速度定数 (k_1 , sec^{-1})

α -メチルスチレン: $6.71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 硫酸濃度: $1.09 \sim 1.20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

アルコール	反応温度 ($^\circ\text{C}$)			
	25	30	35	40
メチルアルコール	8.95×10^{-5}	1.46×10^{-4}	3.08×10^{-4}	4.96×10^{-4}
エチルアルコール	2.99×10^{-5}	5.56×10^{-5}	1.05×10^{-4}	1.79×10^{-4}
<i>n</i> -プロピルアルコール	2.19×10^{-5}	4.85×10^{-5}	8.26×10^{-5}	1.54×10^{-4}
<i>i</i> -プロピルアルコール	反応速度がおそいため測定不能

図4 k_1 の触媒濃度依存性

α -メチルスチレン: $6.71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 反応温度: 40°C , 溶媒: CH_3OH

図5 速度定数 (k_2) のアーレニウスプロット
●: CH_3OH , ○: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ●: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

表3 二次速度定数 (k_2) と活性化パラメーター

アルコール	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	$k_2 (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec})$	$E (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	PZ	$\Delta S^\ddagger (40^\circ\text{C})$
メチルアルコール	25	7.44×10^{-5}	21.4	3.93×10^{11}	-7.7
	30	1.21×10^{-4}			
	35	2.56×10^{-4}			
	40	4.12×10^{-4}			
エチルアルコール	25	2.74×10^{-5}	21.5	2.02×10^{11}	-8.9
	30	5.09×10^{-5}			
	35	9.64×10^{-5}			
	40	1.64×10^{-4}			
<i>n</i> -プロピルアルコール	25	1.86×10^{-5}	23.9	6.76×10^{12}	-2.0
	30	4.12×10^{-5}			
	35	7.01×10^{-5}			
	40	1.30×10^{-4}			

* $\Delta S^\ddagger$ は Eyring の式 (4)¹⁰⁾ によって求めた。

$$\ln k_2 = \ln \left(\frac{e k T}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

ルを用いた場合の活性化エネルギーはほとんど差が認められない。活性化エントロピーは何れの場合も負値を示しているが、比較的大きな値を示している。活性化エントロピーと反応機構に関して Taft^{8a)} は、酸接触一分子反応 (A-1) は酸接触二分子反応 (A-2) に比べ、相対的に、より正の活性化エントロピーを持つことを述べている。また Long¹¹⁾ は活性化エントロピーを、水溶液中の酸接触反応の機構の評価基準として用いられることを示している。Whalley¹²⁾ は、反応の活性化エントロピーが零より大きいときは A-1 か A-2 であるとしている。このように活性化エントロピーは機構を解釈する上で重要な評価基準であると言えることができる。従来水溶液中における酸接触加水分解反応の活性化エントロピー値の一部を表4に示す。これらの値から推論すると、本反応は A-2 反応とするよりも A-1 反応と考えた方が妥当であると考えられる。このことは表2の結果より、 k_1 がアルコールの極性(メチル, エチル, *n*-プロピルおよび *i*-プロピルアルコールの 30°C における誘電率はそれぞれ 30.68, 23.55, 19.54 および 17.38 である)の減少によって減少することからも考えられよう。

3.2 メチルアルコール および 重水素化メチルアルコール (CH_3OD) 混合溶液中の反応速度

3.1 に記したように本反応は A-1 反応である可能性が大きく、

- 10) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London (1941) p.199.
- 11) L. L. Schaleyer, F. A. Long, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 1, Edited by V. Gold, Academic Press Inc., London (1963) p.1.
- 12) E. Whalley, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 798 (1959).

また図4に示したように k_1 と硫酸濃度との間には原点を通る直線関係を認めたので、特殊酸接触反応と推定できる。一般に重水素を含む溶媒中のイオン反応の速度におよぼす重水素の影響については Wiberg の総説¹³⁾がある。多くの特殊酸接触反応では、重水素は速度を増加させることが知られている。著者らはこのような観点から、 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OD}$ 混合溶媒中での反応速度を求めた。この結果を表5に示す。比較のため CH_3OH 中の速度定数を併記した。この結果より $k_2^{\text{D}}/k_2^{\text{H}}$ の値は約 1.04 となり、ほとんど差異を認めなかった。重水素の含有率が約 50% (すなわち CH_3OD のモル分率が約 0.5) 付近の時の $k_2^{\text{D}}/k_2^{\text{H}}$ の予想値は約 1.0~1.7 であるので¹³⁾、上記の値はほぼ予想値に近いと考えられる。Taft ら^{3c)}によれば、2-メチル-2-ブテンおよび 1-メチル-1-シクロペンテンの $\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 中の酸接触水和反応の $k_{\text{D}}/k_{\text{H}}$ の値は 0.8 および 1.08 で、本報の値に大へん近い。

3.3 本反応におけるカルボニウムイオンの介在

Ciapetta ら¹⁴⁾はイソブチレンの酸接触水和反応が特殊酸接触反応であるとして、律速段階の前に、ヒドロニウムイオンよりイソブチレンへの可逆的プロトン移動があるとした。その結果カルボ

表4 酸接触加水分解反応の活性化エントロピー

基 質	機 構	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
オルト蠟酸エチル ^{a)}	A-1	+5.8
シ ャ 糖 ^{b)}	A-1	+7.9
メ チ ラ ール ^{c)}	A-1	+7.3
ジメトキシメタン ^{d)}	A-1	+6.8
ジアルコキシエタン ^{d)}	A-1	+7.0~+13
アルキル-1,3-ジオキソラン ^{e)}	A-1	-3.8~+7.9
ベンズアルデヒドジエチルアセタール ^{f)}	A-1	+7.0~+2.0
2-(置換フェニル)-1,3-ジオキソラン ^{f)}	A-1	-6.9~-9.6
オルト安息香酸メチル ^{g)}	A-1	+8.4
オルト安息香酸エチル ^{h)}	A-1	-0.3
オルト酢酸エチル ^{h)}	A-1	+5.5 (40% ジオキサン)
酢酸メトキシメチル ⁱ⁾	A-1	+3.7
蠟酸メトキシメチル ⁱ⁾	A-1	+2.7
安息香酸第三ブチル ⁱ⁾	A-1	+9.5 (60% アセトン)
2,4,6-トリメチル安息香酸第三ブチル ^{k)}	A-1	+8.1 (90% エタノール)
ギ酸第三ブチル ⁱ⁾	A-2	-23.7 (60% アセトン)
酢 酸 メ チ ル ^{b)}	A-2	-21.3
酢 酸 エ チ ル ^{b)}	A-2	-23.0
γ -バレロラクトン ^{l)}	A-2	-24.6
γ -ブチロラクトン ^{l)}	A-2	-20.9

- a) F. Bresica, V. K. Lamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 612 (1940).
 b) E. A. Moelwyn-Hughes, "Kinetics of Reactions in Solution", Second Edition, Oxford Univ. Press, Oxford, England (1947) p. 321.
 c) D. McIntyre, F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3240 (1954).
 d) J. Koskikallio, E. Whalley, *Trans. Farad. Soc.*, **55**, 809 (1959).
 e) P. Salomaa, A. Kankaanperä, *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 871 (1961).
 f) T. H. Fife, L. K. Jao, *J. Org. Chem.*, **30**, 1492 (1965).
 g) J. G. Fullington, E. H. Cordes, *J. Org. Chem.*, **29**, 970 (1964).
 h) R. H. Dewolfe, J. L. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3264 (1963).
 i) P. Salomaa, *Suomen Kemistilehti*, **B 33**, 11 (1960).
 j) V. R. Stimson, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4020.
 k) V. R. Stimson, E. J. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2848.
 l) F. D. Coffin, F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5767 (1952).

表5 混合メタノール中の反応速度

α -メチルスチレン: $6.71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

溶 媒	硫 酸 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	k_2 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OD}$ (1:1.18 容積比)	1.30	4.28×10^{-4}
CH_3OH	1.20	4.12×10^{-4}

13) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.*, **55**, 713 (1955).

図6 α -メチルスチレンの IR スペクトル (NaCl 板)

—: α -メチルスチレン, ----: 回収 α -メチルスチレン

ニウムイオンが生成するとした。一方, Levy ら^{3b)}は 2-メチル-2-ブテンまたは 2-メチル-1-ブテンの酸接触水和反応で、前段階であるプロトン移動段階ではカルボニウムイオンは生成しないことを示した。著者らはこのような差異が本反応でも存在するか否かについて検討した。3・2 に記した $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OD}$ 中の反応で、反応率 60% のとき、存在している未反応 α -メチルスチレンを回収し、その IR スペクトルを測定した。その結果を図6に示す。若しカルボニウムイオンが律速段階の前に生成されるとすると、反応進行中未反応 α -メチルスチレン中に重水素が容易に見出されることになる¹⁵⁾。しかし、図6の結果は重水素が含まれない

(この $\text{D}^\oplus$ は CH_3OD が α -メチルスチレンに付加することにより生成される)

いことを示し、律速段階以前にカルボニウムイオンは生成されないことを示す。このことは Deno ら⁷⁾の結果ともよく一致している。3・1, 3・2 および上記の結果を併せ考えると、Taft ら^{3c)}が提案したように、律速段階の前には(カルボニウムイオンの代りに) π 電子錯体を考えたい。したがって反応経路として次の経路を考えることができよう。

(K は段階(a)の平衡定数, r は律速段階の速度定数)

このような反応経路を考えるときは、3・2 に記した同位元素効果が1に近いことが説明できる^{3c)}。すなわち(a)の段階では $\text{H}^\oplus$ の移動よりも $\text{D}^\oplus$ の移動が有利であり^{3c, 13)} ($K_{\text{D}}/K_{\text{H}} > 1$)、(b)の段階では $\text{D}^\oplus$ の移動よりも $\text{H}^\oplus$ の移動が有利であるから^{3c)} ($r_{\text{H}}/r_{\text{D}} > 1$)、 $k_1^{\text{D}}/k_1^{\text{H}} = (r_{\text{D}}/r_{\text{H}})(K_{\text{D}}/K_{\text{H}})^{3c)}$ より、 $k_1^{\text{D}}/k_1^{\text{H}}$ の値は1に近くなる。

重水素化メチルアルコールをいただいた昭和電工株式会社に厚く御礼申し上げます。

14) F. G. Ciapetta, M. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 639 (1948).

15) E. L. Purlee, R. W. Taft, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5807 (1956).