—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1988, (5), p. 828~830)

© 1988 The Chemical Society of Japan

プロピレンオキシドとジクロロ酢酸との開環反応における ジクロロ酢酸リチウムの添加効果

(1987 年 7 月 15 日 受理)

飯島 孝雄*・岡島 業明・垣内 弘

1 緒 言

オキシラン化合物の開環反応性を評価するために、速度論的研究は重要な手段である。著者らは、プロピレンオキシド(以下 PO と略記する)とクロロ酢酸類との開環反応を非プロトン性溶媒中で速度論的に研究している。PO とトリクロロ酢酸との反応はそれぞれの初濃度について一次の二次速度式にしたがうが、PO とジクロロ酢酸(以下 DCA と略記する)との反応は、PO 初濃度について一次、DCA 初濃度について二次、全次数として三次速度式にしたがうこと¹⁾、PO-DCA 系の反応速度式はジオキサンからアセトニトリルまで溶媒の極性を変えても変化せず、プロトン化 PO の環開裂の素反応速度の解析から反応は双極子-双極子型 S_N2 反応に類似していること²⁾、このような反応系に 18-クラウン-6(以下 18 CR 6 と略記する)で可溶化したジクロロ酢酸塩(カリウム塩およびセシウム塩)を添加すると反応はいちじるしく促進されることを示した³⁾。これは、求電子試薬によるオキシラン化合物の開環反応における push process の重要性を示す反応として興味ある反応系である。この共通塩添加系の反応速度式は、(1)式で示され、PO と DCA の初濃度を調整することによりみかけ上 PO と DCA だけの反応(右辺第一項)は無視できるようになり、求められるみかけの二次速度定数 k_2 と共通塩濃度 C_0 との間には原点を通る直線関係が存在した³⁾。

$$-\frac{d(b-x)}{dx} = k_3(a-x)^2(b-x) + k_2C_0(a-x)(b-x) \quad (1)$$

$$k_2 = k_3/C_0 \quad (2)$$

ここで、 $a-x$ 、 $b-x$ はそれぞれ時間 t における DCA、PO の濃度であり、 k_3' は PO と DCA と共通塩との反応速度定数である。

本研究は、18 CR 6 なしでジオキサンやジグライムに可溶なジクロロ酢酸リチウムを共通塩として用い、18 CR 6 の存在の有無が反応でどのような影響をおよぼすかを検討した。

2 実 験

ジクロロ酢酸リチウムは、DCA と水酸化リチウムから合成し

横浜国立大学工学部 物質工学科, 240 横浜市保土ヶ谷区 常盤台

- 1) H. Kakiuchi, T. Iijima, *Tetrahedron*, **36**, 1011(1980).
- 2) 垣内 弘, 飯島孝雄, 取溜博之, 湯佐正己, 日化, 1984, 1299.
- 3) 垣内 弘, 飯島孝雄, 湯佐正己, 鈴木章司, 岡島業明, 日化, 1984, 1938.

た。原子吸光分析によりリチウム塩の純度は 97% であった。

その他の試薬は、既報³⁾と同様にして精製した。

反応速度の測定および反応生成物の分析は、既報³⁾と同様に行なった。

3 結果と考察

18 CR 6 により可溶化したジクロロ酢酸塩添加系³⁾と同様に、ジクロロ酢酸リチウム存在下 PO と DCA の反応は、PO と DCA の初濃度についてそれぞれ一次の二次速度式にしたがうことがわかった⁴⁾。みかけの二次速度定数の共通塩濃度依存性は図 1 に示した。なお、本研究の反応条件下では、ジオキサン溶媒中 PO (0.0985 M) とジクロロ酢酸リチウム (0.00784 mol·dm⁻³) だけでは、50°C, 6 時間反応させても PO の減少はみられなかった⁵⁾。

Fig. 1 Dependence of apparent rate constant k_2 on the initial lithium dichloroacetate concentration $[CH_2Cl_2COOLi]_0$ for the PO-DCA reaction

Temp (°C): ○; 50, ●; 45, ○; 40, ●; 30 (in dioxane), ▲; 50 (in diglyme)

- 4) ここで用いた PO および DCA 初濃度は、それぞれ 30°C で約 0.230 mol·dm⁻³, 約 0.470 mol·dm⁻³, 50°C で約 0.0970 mol·dm⁻³, 約 0.150 mol·dm⁻³ であり、この反応条件下、共通塩で存在しないと、PO の反応率は無視できる程度に小であった。
- 5) 臭化リチウムは、ベンゼン溶媒中ヘキサメチルリン酸トリアミドで可溶化すると、オキシランの開環異性化を行なう; B. Rickborn, R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1693(1971); B. C. Hartman, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, **37**, 943(1971).

Table 1 Kinetic results and reaction product ratios for the ring-opening of PO
in dioxane

Salt	Rate constant Product ratio (PR)	Temp (°C) ^{a)}				Activation parameter	
		30	40	45	50	ΔH^*_{318} (kcal/mol)	ΔS^*_{318} (e. u.)
LiOCOCHCl ₂							
$k_3 \cdot 10^8$ (l ² /mol ² ·s)		4.14	12.3	23.8	30.6	19.6	-4.8
PR [Ia] : [Ib]		57 : 43	56 : 44	57 : 43	58 : 42		
KOCOCHCl ₂ ^{b)}							
$k_3' \cdot 10^8$ (l ² /mol ² ·s)		0.909	2.29	4.35	6.35	19.8	-7.3
PR [Ia] : [Ib]		50 : 50	54 : 46	—	50 : 50		
CsOCOCHCl ₂ ^{b)}							
$k_3' \cdot 10^8$ (l ² /mol ² ·s)		1.07	2.95	5.94	8.31	19.7	-7.2
PR [Ia] : [Ib]		54 : 46	63 : 37	—	55 : 45		
Absence ^{c)}							
$k_3 \cdot 10^5$ (l ² /mol ² ·s)		0.345	0.763	—	1.53	13.4	-39.2
PR [Ia] : [Ib]		61 : 39	62 : 38	—	68 : 32		

a) $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

b) Ref. 3.

c) Ref. 2.

図1の結果は, 18 CR 6 で可溶化した共通塩存在下の反応系の挙動と異なり, $k_2 = k_3' C_0$ の関係が成立していない。このような挙動は, 共通塩の会合または解離平衡に基づくものであると考えられる。ジオキサン溶媒中のジクロロ酢酸アルカリ塩は, 既報³⁾に示したように接触イオン対構造であると推定され, 溶媒介入イオン対への解離平衡は無視できる。有機リチウムの会合しやすさはよく知られており⁶⁾, この反応系においてもリチウム塩濃度が増加すると会合度が増大し, 有効塩濃度が減少するために, 反応の促進の程度が減少し, 図1のような結果を与えるのであろう。ここでは, 会合平衡の寄与を最小にするように, 図1の曲線の原点の勾配から k_3' を推定した⁷⁾。結果は表1に示した。図2に示した Arrhenius プロットから活性化エネルギーを求め, これから活性化パラメーターを算出した (表1)。

リチウム塩存在下 PO と DCA との開環反応においては, (3) 式のように2種の 1:1 付加物を生成した。この異性体の生成比は, 既報²⁾と同様にして NMR スペクトルにより分析した (表1)。

ジグライムはリチウム塩をよく溶媒和することが知られている。たとえば, フルオレニルリチウムは, ジグライム中一部溶媒介入イオン対を形成している⁸⁾。しかし, 図1に示したように, ジグライム溶媒中リチウム塩添加による反応の促進は, ジオキサ

Fig. 2 Arrhenius plot for the PO-DCA reaction in the presence of lithium dichloroacetate

ン溶媒中の反応と同程度であり, みかけの二次速度定数 k_2 のリチウム塩濃度存在性も上に凸の曲線であった⁹⁾。このことは, より溶媒和能の大きいジグライム中においてもジクロロ酢酸リチウムは接触イオン対として存在していることを示唆している。

既報²⁾で詳述したように, ジオキサン溶媒中 PO と DCA との反応のみかけの活性化パラメーターは, プロトン化 PO の環開裂の素反応の活性化パラメーターをよく反映している¹⁰⁾。表1に示したように, 共通塩添加による反応の促進は, 活性化エントロピーに基づくものである。これは, 双極子-双極子型 Sn2 に近似で

9) ジグライム中 50°C における反応速度定数 k_3' (l²/mol²·s) は, 2.65×10^{-2} , 1:1 付加物の生成比 ([Ia] : [Ib]) は 51 : 49 である。

10) ジオキサン溶媒中, PO と DCA との反応におけるみかけの ΔH^* (kcal/mol) と ΔS^* (e. u.) は, 13.4 と -39.8 であり, 環開裂の素反応においては, それぞれ 13.9 と -40.0 であった。

6) M. Szwarc, Ed., "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions" vol. 2, p 376, John Wiley and Sons, New York (1974).

7) 同一塩濃度, たとえば図1の 50°C において, リチウム塩濃度 $0.0040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で k_2 の値は, $1.15, 1.30 \times 10^{-4} \text{ (l/mol} \cdot \text{s)}$ であり, この推定値は約 $\pm 10\%$ の誤差を含んでいると考えている。

8) L. L. Chan, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4547 (1967).

きる共通塩の存在しない PO と DCA の反応にくらべて、イオン-双極子型 S_N2 反応である共通塩添加系の反応の遷移状態はよ

りゆるやかであること、遷移状態において電荷が分散し脱溶媒和が起こっていることによるエントロピー利得である。

Lithium Salt Effect on the Ring-Opening Reactions of Propylene Oxide with Dichloroacetic Acid

Takao IJIMA*, Nariaki OKAJIMA and Hiroshi KAKIUCHI

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University ;
Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240 Japan*

The reaction of propylene oxide (PO) with dichloroacetic acid (DCA) in the presence of lithium dichloroacetate was studied kinetically in ethereal solvents, dioxane and diglyme. The ring-opening of PO obeyed the following kinetics,

$$v = k_3(a-x)^2(b-x) + k_2(a-x)(b-x)$$

$$k_2 = k'_3 C_0$$

where $a-x$, $b-x$, and C_0 are the concentration of DCA, PO, and lithium dichloroacetate, respectively. The reaction was accelerated to a considerable extent by the addition of lithium dichloroacetate. The linear relationship between k_2 and C_0 was not observed, and the higher the common salt concentration, the less the extent of acceleration of the reaction, which is presumably due to the association of the lithium salt. Then the rate constant k'_3 was estimated from the slope of the above curve at $C_0=0$. The acceleration of the reaction could be accounted for by the activation entropy rather than the activation enthalpy.

~~~~~