(昭和42年9月18日受理)

V および VI 族金属酸化物を触媒とするヒドロペルオキシドによるオレフィンのエポキシ化反応[†]

増尾 富士雄・加藤 真市*

Epoxidation of Olefins with Hydroperoxides. I.
Metal (periodic groups V and VI)-Oxide Catalyzed Epoxidation
of Olefins with Hydroperoxides.

Fujio MASHIO and Shin-ichi KATO*

Catalytic effects of several metal oxides of periodic groups V and VI on the hydroperoxide-epoxidation of olefins have been studied. It has been shown that molybdenum (VI) oxide is most selective for the epoxidation of octenes when cumene hydroperoxide or *tert*-butyl hydroperoxide is used. Tungsten (VI), on the other hand, showed only a poor selectivity, and the oxides of vanadium, niobium, selenium, and chromium, *etc.* were almost without effect. Results of the kinetic studies on the MoO_3 -catalyzed epoxidation of 1-octene and cyclohexene with hydroperoxides indicated that the reaction rate was proportional to the concentrations of olefin and of hydroperoxide. The effect of the amount of the catalyst was rather complex. It was suggested that the epoxidation proceeds *via* preliminary formation of complexes between the hydroperoxide and the catalyst. The structure of the intermediate complex and the solvation of hydroperoxide have been discussed. This epoxidation method was also applied to various olefins.

概 要

ヒドロペルオキシドを酸素源とするオレフィンのエポキシ化反応に関し、週期律表VおよびVI族の各種金属酸化物の触媒効果をしらべた。オクテンのエポキシ化に対して酸化モリブテン(VI), MoO_3 , がもっとも選択的な触媒能をもち、ついで酸化タングステン(VI), WO_3 , が選択性は低いが若干の有効性を示した。V, Nb, Se, Crなどの酸化物はエポキシ化触媒としてほとんど無効であった。 MoO_3 を触媒とする1-オクテンおよびシクロヘ

キセンのエポキシ化の速度論的研究により、エポキシ化反応速度は、一定触媒量の条件下にオレフィンおよびヒドロペルオキシドの各濃度に比例することを認めた。触媒自体は固体・分散状態で作用するため、触媒量に関する次数は不定である。ヒドロペルオキシドと触媒間の錯合体形成およびそれに続く錯合体とオレフィンとの反応によるエポキシ化機構を提案した。本錯合体の構造に関して若干の考察を行ない、ヒドロペルオキシドの溶媒和、会合などについても論じた。種々のオレフィンに対して本エポキシ化試剤の適用を試みた。

† ヒドロペルオキシドによるオレフィンのエポキシ化反応 (第1報)

* 京都工芸繊維大学工芸学部 ()

* Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University, ()

I. 緒 言

従来オレフィンに対するエポキシ化試剤としては有機過酸がその代表的なものであり、Swern¹⁾の広汎な研究

以来、数多くの機構論的研究が公けにされた²⁻⁹⁾。有機過酸はそのすぐれた選択性の故に実験室的試剤として賞用されるが、他面工業的立場からは経済性および安全性の点でかならずしも満足なものではない。近時自動酸化技術の進展によりヒドロペルオキシド (以下 HP) が有利に製造されるようになった現段階において、これを酸素源とする新しいエポキシ化法が注目されるゆえんである⁷⁾。Brill ら^{8,9)}はある種のオレフィンが HP と無触媒下の反応により、反応速度は小さいがオレフィンの構造に応じて 10~50% 収率のエポキシドを与えることを報告し、さらに Cr, V, および Mo などのアセチルアセトナートがエポキシ化選択性を高める有効な可溶性触媒として働くことを指摘した。

著者らは週期律表 V~VI 族の一連の金属酸化物のエポキシ化触媒としての効果を検討した結果、MoO₃ がきわめて選択的な触媒作用をもつことを認めた。各種触媒の効果、本エポキシ化反応の速度論と機構および種々のオレフィンに対する HP-MoO₃ 試剤の適用に関して以下に報告する。

II. 実験および分析方法

1. 試剤 HP は市販品をそのナトリウム塩に変え、共存する不純物と分離し、二酸化炭素により再生して使用に供した。それらの物理定数は次の通りである。

CHP: クメン-HP b.p. 65°/0.2 mmHg,

n_D^{20} 1.5232, (純度 98.7%)

TBHP: *tert*-ブチル-HP b.p. 35°/17 mmHg,

n_D^{20} 1.4004, (純度 99.2%)

オクテンは市販の *n*-オクタノールを原料として、a) 硼酸エステル分解法¹⁰⁾, b) 活性アルミナ脱水法¹¹⁾, または c) 酢酸エステル熱分解法¹²⁾のいずれかにより合成した。a) および b) によるものは 1-, *trans*-2 および *cis*-2 の異性体混合物であり、それらの組成はガスクロマトグラフィにより分析した。c) 法は純粋に 1-オクテン (bp 121°, n_D^{20} 1.4091) を与える。シクロヘキセン (bp 83°, n_D^{20} 1.4664) は *Org. Syn.* の方法¹³⁾により合成した。その他のオレフィンは市販品を精留して相当留分を使用した。触媒として用いた各種金属酸化物は市販特級試薬をそのまままたは乳鉢にて粉碎して用いた。

2. 反応施行法 還流冷却器、気密カキマゼ機、試料採取兼ガス導入管。および温度計を備えた四ッロフラスコに所定量の触媒、オレフィンおよび溶媒を仕込み、恒温に保った油浴中に設置する。反応系を窒素ガスにより置換し、反応途中もゆるやかに窒素を流す。所定温度

に達して後、HP を加えて反応を開始し、以後時間的にサンプリングして HP およびエポキシド濃度を化学分析により追跡する。プロピレンのようなガス状オレフィンについては反応容器として SUS-27 製オートクレーブを使用する。反応後の生成物はガスクロマトグラフィーにより分析する。

3. 分析法 HP の化学分析はヨードカリ・酢酸・イソプロパノール溶媒を用いる Fordham¹⁴⁾ および竹内ら¹⁵⁾の方法によった。エポキシドの化学分析はピリジニウムクロリド-ピリジン試薬によるオキシラン環定量法¹⁶⁾を適用した。ガスクロマトグラフィーのカラム充填剤としては PEG-6000 を用い、分析成分に応じてカラム温度は 50°C, 120°C または 150°C を選択した。内部標準物質としては酢酸エチル、アニソールまたはフェネトールなどを用い、面積測定は半値巾法によった。試料中に HP が残存する場合には、計算量のトリフェニルホスフィンを加えて HP を対応するアルコールに変換して後分析し、HP 量に応じて補正を加える¹⁷⁾。分離成分の同定はその保持容量ならびに分取試料の IR による。

III. 結果および考察

1. 金属酸化物の触媒効果 過酸化水素酸化たとえばオレフィンのグリコール化、アミンのアミノオキシドへの酸化などの触媒として働くものの一群に V および VI 族元素の酸素酸またはその無水物に相当する酸化物が知られている。Young-Magdan 試薬¹⁷⁾ や Treibs 試薬¹⁸⁾などがその例である。HP と過酸化水素の官能的類似性に着目して、これらの一群から V, Nb, Se, Cr, Mo および W の酸化物を対象として HP によるエポキシ化反応に対する触媒効果を比較した。

表 1 は各種触媒の存在下に CHP をモル比約 2 倍のオクテン中でほぼ完全分解した場合の主要生成物組成を示すものである。無触媒下では HP の消費速度ははるかに小さく、エポキシド収率は 10% 以下に止まる。検討した触媒のうち、MoO₃ がもっとも高いエポキシド収率を与える。ついで WO₃ が若干選択性を示すが、他のものは概して不良である。Hawkins¹⁹⁾ は HP の熱分解の研究において、V₂O₅ がオレフィンのエポキシ化に幾分有効であると報じているが、表 1 の条件下では選択的触媒とはいえない。

α -クミルアルコール、 α -メチルスチレンおよびアセトフェノンは CHP の分解生成物である。エポキシド

17) HP はトリフェニルホスフィンにより、室温の条件下で 5 分以内に定量的にアルコールに還元されることを確認した。

表 1 各種金属酸化物の存在における CHP によるオクテンのエポキシ化反応

反応混合物組成		$\left\{ \begin{array}{l} \text{オクテン}^{\text{a)}} \\ \text{CHP} \end{array} \right. \begin{array}{l} 41.3 \text{ g} \\ 30 \text{ g} \end{array} \begin{array}{l} (0.368 \text{ mol}) \\ (0.184 \text{ mol}) \end{array}$							
触 媒		V_2O_5	Nb_2O_5	SeO_2	CrO_3	Cr_2O_3	MoO_3	MoO_3	WO_3
(g)		0.1	1	0.1	0.1	1	0.1	1	0.1
反応温度 (°C)		120~130	120	120	120	120	130~140	120	120~130
反応時間 (hr)		8	20	9	7	10.3	5	5	8
生成物収率 (%) ^{b)}									
α -クミルアルコール		68.7	82.2	72.3	63.4	72.7	72.3	74.7	80.7
α -メチルスチレン		6.3	3.5	11.8	7.7	6.3	21.1	11.3	0.7
アセトフェノン		20.6	13.9	6.0	31.5	15.2	5.2	1.7	16.4
エポキシオクタン		7.3	7.8	6.1	2.2	9.8	77.0	78.7	23.5
エポキシド異性体組成 (%)									
1,2-エポキシド		32	29	23	37	22	25	26	23
<i>trans</i> -2,3-エポキシド		44	35	41	36	52	38	35	40
<i>cis</i> -2,3-エポキシド		24	36	36	27	26	37	39	37

a) 原料オクテンの異性体組成 1- *trans*-2- *cis*-2- = 49 26 25

b) 消費 CHP に対する収率

収率の高い MoO_3 触媒の場合には、アセトフェノンの生成量が少なく、HP 自身の熱分解の関与が軽度であることを示す。 α -メチルスチレンは α -クミルアルコールの二次的脱水生成物と考えられる。生成物エポキシオクタンにおける異性体組成は、原オレフィンでのそれに比べて、1-異性体が減少し、2-異性体が増加する傾向を示す。原オレフィンおよびエポキシド自体は反応の条件下では異性化しないことを別途に確認しているから、この組成変動は原オレフィン異性体間の反応性の差異に帰因されるべきもので、 β -オレフィンが α -オレフィンより反応性に富むことを示唆する。

表 2 オクテン^{a)}中での HP の分解速度定数 (120°)
HP/オレフィン=1/10, $[\text{HP}]_0=0.5\sim0.6M$, 触媒 2g/l

触 媒	HP	k_{obs} (hr ⁻¹) ^{b)}	エポキシド収率 (%)
—	CHP	0.104	12.2
MoO_3	CHP	1.38	78.8
WO_3	CHP	0.122	30.2
V_2O_5	CHP	1.88	14.5
—	TBHP	0.065	10.7
MoO_3	TBHP	1.47	80.7
WO_3	TBHP	0.089	5.9
V_2O_5	TBHP	0.815	9.8

a) 原オレフィンの異性体組成 1- *trans*-2- *cis*-2- = 87 6 7

b) 擬 1 次反応速度定数である

表 2 は HP の分解速度に対する MoO_3 , WO_3 および V_2O_5 の効果を比較したものである。 k_{obs} は過剰のオレフィン存在下における擬 1 次分解速度定数である。なお本条件下のエポキシド収率もあわせて示した。HP

の分解に対する加速効果は MoO_3 および V_2O_5 が大きく、無触媒の場合の 10~20 倍に達するが、 WO_3 の分解促進作用は小さい。エポキシ化選択性に関しては、 MoO_3 のみがすぐれており、 WO_3 は CHP によってはやや効力を示すが、TBHP によっては選択性が低い。Haukins の指摘した V_2O_5 が分解促進作用のみでエポキシ化選択性に乏しいことは、 MoO_3 に較べてきわめて対照的である。

以上の結果から、検討した金属酸化物のうちでは MoO_3 が HP エポキシ化の触媒として最適であることを確認した。従来の過酸エポキシ化法では、酸化剤たる過酸自身は反応の結果カルボン酸に変換し、これが一たん生じたエポキシドに開環付加する可能性がある。これに反して、第 3 級 HP によるエポキシ化では、HP はエポキシ環に対して比較的の不活性な第 3 級アルコールに変換し、また反応は中性媒体中で進行するからエポキシドの二次的消失の不利を回避できる。また HP は一般に過酸より熱安定性が高いので取り扱いが容易である。

2. MoO_3 触媒-HP エポキシ化の速度論 CHP-1-オクテン系および TBHP-シクロヘキセン系の MoO_3 触媒エポキシ化反応を速度論的に研究した。前者においてはクメン、後者においてはジオキサンを溶媒として用いた。反応経過の典型例を図 1 および図 2 に示す。

エポキシドの生成は、HP の消費と並行的な経過を示し、反応進行にともなう選択性の低下は無視し得る程度である。シクロヘキセンに対してはエポキシド収率はほぼ定量的であるが、それより反応性の小さい 1-オクテ

図1 CHPによる1-オクテンのエポキシ化反応経過

条件 { [HP]₀ 0.620 M, [ol]₀ 3.51 M
 MoO₃ 18 g/l, 100°C, 溶媒クメン

図2 TBHPによるシクロヘキセンのエポキシ化反応経過

条件 { [HP]₀ 0.946 M, [ol]₀ 3.94 M
 MoO₃ 10 g/l, 80.5°C, 溶媒シオキサン

ンでは副反応たとえば HP の熱分解などの介入により、若干の収率低下を示す。

HP 触媒間の平衡到達までにわずかな誘導期を呈する場合があるが、それ以後は典型的な2次反応の経過を満

足する。HP の消費速度は一定触媒量の下では、オレフィンおよび HP の各濃度に関してそれぞれ1次で依存すると仮定して、実験的に求めた速度定数 k を表3および表4に示す。

表3 1-オクテン-CHP-MoO₃/クメン系の速度論的データ

反応温度 100° (ただし T-シリーズは 90°, 110° を含む)

反応混合物全容量 55 ml

No.	[HP] ₀ M	[ol] ₀ M	溶媒 ml	MoO ₃ g/l	エポキシド収率 %	$10^6 \cdot k$ $M^{-1} \text{sec}^{-1}$
P-1	0.31	6.14	—	18.2	96.3	1.64
P-2	0.62	5.85	—	18.2	95.8	1.83
P-3	0.93	5.56	—	18.2	92.8	1.76
P-4	1.24	5.27	—	18.2	89.9	1.80
O-0	0.62	—	50	18.2	—	($3.3 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$) · 1次
O-1	0.62	2.34	30	18.2	71.8	2.50
O-2	0.62	2.93	25	18.2	80.2	2.46
O-3	0.62	3.51	20	18.2	84.7	2.40
O-4	0.62	4.10	15	18.2	88.3	2.39
O-5	0.62	4.68	10	18.2	90.9	2.45
C-0	0.62	2.93	25	—	10.5	~0.1
C-1	0.62	2.93	25	1.82	74.0	1.00
C-2	0.62	2.93	25	4.55	78.5	1.39
C-3	0.62	2.93	25	9.10	77.6	1.77
C-4	0.62	2.93	25	18.2	80.2	2.46
C-5	0.62	2.93	25	36.4	75.3	3.53
T-90°	0.62	2.93	25	18.2	77.6	0.912
T-100°	0.62	2.93	25	18.2	80.2	2.46
T-110°	0.62	2.93	25	18.2	75.2	6.72

1.76 ± 0.12 (平均)

2.44 ± 0.06 (平均)

$E_A = 27.5 \text{ kcal/mol}$

表 4 シクロヘキセン-TBHP-MoO₃/ジオキサン系の速度論的データ

反応温度 80 5° (ただし T-シリーズは 70 5°, 85° を含む)

反応混合物全容量 50 ml

No	[HP] ₀ M	[ol] ₀ M	溶 媒 ml	MoO ₃ g/l	エポキシド収率 %	10 ⁵ ·k M ⁻¹ sec. ⁻¹
P-1	0.189	3.94	29	10	95.8	3.27
P-2	0.473	3.94	27.5	10	99.9	3.25
P-3	0.946	3.94	25	10	98.9	3.38
P-4	1.42	3.94	22.5	10	91.7	3.38
P-5	1.89	3.94	20	10	92.5	3.27
O-0	0.946	—	45	10	—	(3.2×10 ⁻⁶ sec ⁻¹) 1・次
O-1	0.946	0.986	40	10	83.8	3.32
O-2	0.946	1.97	35	10	87.0	3.35
O-3	0.946	2.96	30	10	90.6	2.87
O-4	0.946	3.94	25	10	98.9	3.38
O-5	0.946	4.93	20	10	97.7	3.71
C-0	0.946	3.94	25	—	—	~0.01
C-1	0.946	3.94	25	2	90.0	0.91
C-2	0.946	3.94	25	5	95.9	2.10
C-3	0.946	3.94	25	10	97.8	3.34
C-4	0.946	3.94	25	20	96.1	4.22
C-5	0.946	3.94	25	40	95.8	4.20
T-70 5°	0.946	3.94	25	10	100	1.09
T-80 5°	0.946	3.94	25	10	98.9	3.38
T-85°	0.946	3.94	25	10	100	5.67

表 3 および 表 4 中、P-および O-系列のデータは温度・触媒量一定の条件下の HP 濃度変化およびオレフィン濃度変化の影響を示し、C-系列は温度・反応液組成一定の条件下の触媒量変化、また T-系列は共通条件下の反応温度の影響を示すものである。各条件下のエポキシド収率も併載した。

P-および O-系列を通じて実験条件の範囲内で速度定数 k の一定性が確認された。ただし 表 3 の場合、P-系列は溶媒不含、O-系列は溶媒存在下のデータであり、 k の平均値には有意の差を生ずる。この不一致の原因はクメンの溶媒効果によるものと推定され、後節において考察する。C-系列の触媒量変化にともなう k の変化は複雑な様相を示す。1-オクテン-CHP/クメン系では、 k 値は触媒量とともに漸増的であるが、シクロヘキセン-TBHP/ジオキサン系では触媒量の多い領域でほぼ一定となる。触媒量全域を通じて k の変動経過は変則的であり、簡単な次数で整理できない。MoO₃ 触媒は固体・分散状態で作用するが、速度論的に単純な濃度因子としてのみ取り扱えない多元的因子を含むものと推測され、触媒機作と関連して今後の課題となる。T-系列に関しては 表 4 および 表 3 中に付記したように速度定数 k の温度変化から、総合的な Arrhenius の活性化エネルギー E_A を算出した。

3. エポキシ化反応機構

以上の速度論的知見は、

次の反応機構により形式的に説明される。

[1] は HP と触媒間の予備段階であり、[2] はそれに続く律速段階である。[Complex] はオレフィン分子を攻撃する真の活性種たるべきものであるが、その構造および触媒量に関する次数、換言すれば触媒機作の本質は未解決である。また触媒種が液相に溶出するか否かも重要な問題であるが、現在追究の途上にある。続報²⁰⁾で取り扱う H₂O₂-MoO₃ 系では過モリブデン酸型の溶解性中間体の形成を確認したが、本報の HP-MoO₃ 系についてはそれに対応する溶解種を検出していない。

Linch ら⁴⁾ によれば過酸エポキシ化の遷移状態として次の構造が提唱されている。

またスルフィドの HP 酸化においては Bateman ら²¹⁾ により次のごとく遷移状態が提出されている。

このような擬環状構造におけるペルオキシ酸素の活性化機構との対応から、著者らは本エポキシ化反応における HP-MoO₃ 間の Complex 形成の初期過程に対して次のときモデルを想定している。

MoO₃ の結晶構造解析²²⁾によれば、D_{3h}^h-P6mm の空間群に属する単純斜方格子で、6 配位 8 面体の 2 稜と 2 頂点共有の層状構造をとる。その (100) 結晶面における Mo-O の原子間距離は 1.96Å であり、一方 HP 分子において相隣らない O-H 間の距離は過酸化水素に関する構造解析データ²³⁾からの類推により 1.93Å と評価され、両者はほとんど一致する。Mo-O 結合の分極、Mo^{δ+}-O^{δ-}、が上記のモデルにおける HP の配位を促がし、かくしてペルオキシ酸素の求電子性が高められるものと解釈される。

〔1〕式の予備平衡が速やかに達せられると仮定すれば〔1〕および〔2〕式から速度式〔3〕が導びかれる。

$$-d[\text{HP}]/dt = d[\text{EPOX}]/dt = k_2[\text{Complex}][\text{Olefin}] = Kk_2[\text{HP}][\text{Olefin}](\text{MoO}_3)^* \quad \cdots [3]$$

ゆえに実験的に得られる速度定数 k は、形式上〔4〕式に相当する意味をもつことになる。

$$k = Kk_2(\text{MoO}_3)^* \quad \cdots [4]$$

4 HP の溶媒および反応性 さきの表 3 および表 4 で溶媒として用いたクメンとジオキサンとの差異ならびに CHP と TBHP の反応性の相違を検討する目的でシクロヘキセンのエポキシ化に関してそれらの効果を表 5 に示す。

表 5 シクロヘキセンの MoO₃ 触媒エポキシ化における
反応速度定数と活性化定数
反応混合物組成 シクロヘキセン 20 ml, HP 5 ml
溶媒 25 ml, MoO₃²⁴⁾ 0.5 g

HP 溶媒	TBHP		CHP	
	ジオキサン	クメン	ジオキサン	クメン
10 ⁵ · $k(70^\circ)$ (M ⁻¹ sec. ⁻¹)	0.745	4.74	0.898	5.43
10 ⁵ · $k(80^\circ)$ (M ⁻¹ sec. ⁻¹)	2.28	13.6	2.52	14.5
E _A (Kcal/mol)	26.9 ^a	25.3 ^a	24.8 ^a	23.6 ^a
A (M ⁻¹ sec. ⁻¹)	1.03 × 10 ¹²	7.04 × 10 ¹¹	6.12 × 10 ¹⁰	6.37 × 10 ¹⁰
-ΔS(70°) (eu)	51.5	52.3	57.2	57.1

a) この触媒の粒度は、表 3 および表 4 の実験に用いたものより粗い

クメン中での k 値はジオキサン中でのそれに較べて約 6 倍程度大きい。それらの活性化パラメーターを吟味すると溶媒による反応速度の相違は主として E_A 項に依存している。ジオキサンおよびクメンの誘電率はそれぞれ 2.21 および 2.38 でほとんど差がないことから、ここに現われた溶媒効果は主として HP に対する溶媒和の差違に起因するものと推論される。HP と溶媒間の水素結合性溶媒和は IR スペクトルにおける O-H 伸縮振動数のシフト、 $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ によりその存在が Walling ら²⁴⁾によって検証された。彼らによればエーテル性酸素原子をもつ溶媒中での $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ は 136cm⁻¹、またベンゼン環を含む溶媒中での $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ は 50cm⁻¹ であり、前者においてより強い溶媒和が起ることを示している。HP に対する溶媒和が関与する系においては、予備平衡段階〔1〕の平衡定数 K は当然その効果を受けるものと予測され、これは〔4〕式の複合的速度定数 k に影響をおよぼす。このような状況下ではさきの〔1〕式は次の〔1'〕式に置き換えられるべきである。

溶媒和エネルギーに応じて当然反応原系の自由エネルギーは低下するから、遷移状態とのエネルギー差すなわち活性化エネルギーを支配することになる。ここに採り上げた両溶媒は広義のドナー型溶媒であるが、そのような性質をもたない溶媒中では溶媒和に代って HP 自身の分子間会合 ($\Delta\nu_{\text{O-H}}$ 154 cm⁻¹) を考慮に入れる必要があらう²⁴⁾。

つぎに TBHP と CHP の反応性を較べると E_A 値は後者の方が約 2 kcal 小さい。しかし頻度係数項が相殺的に減少するため、結果として速度定数にはさほど大きな差をもたらさず、CHP の方がやや反応性に富むことを示すに止まる。活性化エントロピーが大きな負の値を示す事実は遷移状態構造の複雑さを示唆している。HP の pK_a 値²⁵⁾に注目すると 12.8 (TBHP) および 12.6 (CHP) であって後者がわずかに酸性が強い。さらに酸性の強い過酸化水素 (pK_a 11.6) では反応速度が一層大きくなる(続報参照)ことから、本反応における HP の反応性と酸性度の間に並行性がうかがえるが、今後より定量的な検討を要する問題である。

5. 各種オレフィンに対する HP-MoO₃ 試剤の適用

合成化学的見地から本エポキシ化法の適用例を拡張すべく、種々のオレフィンについて MoO₃ 触媒下の HP によるエポキシ化を試みた。実験例を表 6 に総括する。

表 6 HP-MoO₃ 試剤による各種オレフィンのエポキシ化

オレフィン (mol)		HP (mol)		MoO ₃ (g)	温 度 (℃)	時 間 (hr)	エポキシド収率 (%)
プロピレン ^{a)}	1.0	CHP	0.049	0.5	100	18	82.1
1-オクテン	0.891	TBHP	0.446	2	105	10	92.3
1-ドデセン	1.195	TBHP	0.597	4	120	7.5	69.6
1-テトラデセン	0.927	TBHP	0.464	3.7	120	5	66.0
<i>trans</i> 4-メチル-2-ペンテン	0.364	CHP	0.032	0.5	80	5	95.3 ^{b)}
<i>cis</i> 4-メチル-2-ペンテン	0.364	CHP	0.033	0.5	80	1.5	97.4 ^{c)}
シクロヘキセン	0.500	TBHP	0.235	1	80	12	93.0
スチレン	0.500	TBHP	0.25	1	100	8	～0
α -メチルスチレン	0.500	TBHP	0.25	1	100	6	～0
Buton-100 ^{d)}	(0.2)	TBHP	0.4	1	90～100	30	90.0

a) *tert* フタノールを溶媒として用いた。 b) *trans* エポキシドを選択的に生ず。 c) *cis* エポキシドを選択的に生ず。 d) スチレン・ブタジエン (1:8) の共重合体で単位構造の MW 536 である。トルエンを溶媒として用いた。

鎖状 α -オレフィンでは 80~120°C の温度範囲で反応は実用的速度で進行し、表示の条件で HP の 90% 以上が消費される。 β -オレフィンは α -オレフィンより反応性に富み、より速やかに反応して高収率のエポキシドを与える。オレフィンの *trans* 異性体からは *trans* エポキシドを、*cis* 異性体からは *cis* エポキシドを選択的に生ずる。この事実は本反応の遷移状態が幾何異性の反転を許さない *cis*-エポキシ化の機構を含むことを示唆する。環状オレフィンであるシクロヘキセンは反応しやすく、高収率のエポキシドを与える。Buton-100 は平均分子量約 8,000~10,000 の高分子で分子鎖内部と側鎖に二重結合をもつものである。非常に高粘度であるので適当な溶剤で希釈すれば円滑に反応してオキシラン酸素が導入される。

以上の各種オレフィンのエポキシ化が比較的好結果を

もたらすのに反して、スチレンや α -メチルスチレンのような共役オレフィンについては最終生成物中にエポキシドをほとんど検出できない。しかし、HP の消費はエポキシ化が円滑に進行する場合に匹敵するほど速やかに進行することから、エポキシドの中間的生成が予想されたので反応経過中のエポキシドの消長をしらべた。その結果を図 3 に示す。

反応途中経過において明らかにエポキシドの形成が認められるが、その濃度はある極大値を過ぎて後急速に低下する。すなわち一たん生成したエポキシドの他構造への変換を示唆する。IR スペクトルの観察によれば、図 3 のエポキシド極大値付近において認められるエポキシ環の伸縮振動吸収 (860cm⁻¹) は、それ以後漸次消失し、それに代ってカルボニル基の吸収 (1680cm⁻¹, 1720cm⁻¹) が出現する。分離分析の結果、つぎの (A) および (B) のカルボニル化合物を得た。

図 3 共役オレフィン-TBHP-MoO₃ 系の反応経過 (100°C)
スチレン (○, ●), α -メチルスチレン (△, ▲)

(A) はピナコール転位生成物であり、(B) は脱メチレン生成物である。ピナコール転位は酸接触の反応であり、MoO₃ がルイス酸として働らくものとみられる。オキシラン環炭素上への芳香族の導入が、転位反応の遷移状態の安定化に寄与するものと考えられる。(B) の脱メチレン反応の機構については明らかでないが、これは Corey ら²⁶⁾ によるカルボニル基のメチレン化反応の逆反応に相当し興味深い。(A) と (B) の生成比はスチレンに関しては 1:3, α -メチルスチレンに関しては 4:1 である。

(有機合成化学総合研究発表講演会 (昭 40) にて発表)

文 献

- 1) D. Swern, *Chem. Rev.* **45** 1 (1949); "*Organic Reactions*" **7** 378 (1953)
- 2) J.O. Edwards, *J. Phys. Chem.* **56** 279 (1952)
- 3) H. Boardman, G.E. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 4272 (1953)
- 4) B.M. Lynch, K.H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* **1955** 1525
- 5) Y. Ogata, I. Tabushi, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3440, 3444 (1961)
- 6) H. Kwart, D.M. Hoffman, *J. Org. Chem.* **31** 419 (1966)
- 7) Halcon International Inc., *Neth. Appl.* **6**, 402, 137 (1964); R. Landau et al., 国際石油学会 (1967 メキシコ)
- 8) W.F. Brill, N. Indictor, *J. Org. Chem.* **29** 710 (1964)
- 9) N. Indictor, W.F. Brill, *ibid.* **30** 2074 (1965)
- 10) W. Brandenberg, A. Galat, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3275 (1950)
- 11) H. Adkins, P.P. Perkins, *ibid.* **47** 1163 (1925)
- 12) J.P. Wibaut, A.J. Van Pelt, *Rec. trav. chim.* **57** 1055 (1938); **60** 55 (1941)
- 13) G.H. Colman, H.F. Johnstone, "*Organic Syntheses*" Coll. Vol. I 177
- 14) J. W.L. Fordham, H.L. Williams, *Can. J. Research B* **27** 943 (1949)
- 15) 竹内, 太田, 配井, 有合化 **23** 846 (1965)
- 16) J.L. Jungnickel, et al., "*Organic Analysis*" ed. J. Michell et al., Vol. I p. 136 (1953) Interscience
- 17) D.P. Young, M. Magdan, *J. Chem. Soc.* **1949** 2988
- 18) W. Treibs, *Ber.* **72** 7 (1939)
- 19) E.G.E. Hawkins, *J. Chem. Soc.* **1950** 2169
- 20) 増尾, 加藤, 有合化「ヒドロペルオキシドによるオレフィンのエポキシ化反応(第2報)」「投稿中」
- 21) L. Bateman, K.R. Hargrave, *Proc. Roy. Soc. A* **224** 389, 399 (1954)
- 22) 桐山, "構造無機化学" I p. 119 (1952) 共立
- 23) W.R. Busing, H.A. Levy, *J. Chem. Phys.* **42** 3054 (1965)
- 24) C. Walling, L.D. Heaton, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 48 (1965)
- 25) A.G. Davis, "*Organic Peroxides*" p. 34 (1961) Butterworth
- 26) E.J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1353 (1965)

(書 評)

ト レ ース ア ナ リ シ ス

—微量成分原素の分離と定量—

水池 篤著, 東京化学同人社発行

156 ページ, 680 円

分析の本という和分析化学者が読むものときめつけて余り注意を払わない人が多い。しかし、分析は化学の基本主流の一つであって、永く化学の道で仕事をしていれば分析屋でなくても、必ずいつかは自分の分析の知識の貧しさに苦悶することがある。本書はそういった分析化学を専門外とする人が何うしたらよいのか困った時に良い指針を与えて呉れる。特に製造化学工業などにありがちな微量混入無機元素の適確な検出のように現場化学者や化学技術者にとって重要な問題に直面した時に、無駄に時間を費すことなく何うすればよいかを示してくれる。もちろん本書は読めば直ぐに分析ができるという分析方法の書物ではないが、基本概念がよく解かれているので正しい判断を下す助けとなる。

昨今のように微量物分析手法がやたらと進歩し、それ

ぞれに高価な特定の装置が必要になってくると門外漢にはそれぞれの手法の長短など一概に理解することができない。分析専任者が恵まれた環境の下でも、常にその人達の協力が得られるまで待てるわけではない。

時間の無い人でも特に第1章と第2章を一読しておけばそんな時に非常に助かるのではないかと思う。微量物分析にはつきものの不可解な分析結果の多くは試料の汚染からくることが多い。第3章はそういう試料を採取する側の諸注意が適切に述べられているのでできれば初めの3章の一読をおすすめしたい。また、第10章のイオン交換樹脂による金属イオンの交換平衡に関する諸データ、グラフは実用に極めて便利であろう。惜しむらくは、分析対象として有機材料中の微量金属分析に関してもう少し記載が欲しい。

(小沢周二)