

非環状ポリエーテルを触媒とする亜硝酸イオンの相間移動反応*

松永勝治**, 山下忠孝**

非環状ポリエーテル存在下での亜硝酸ナトリウムと1-ブロモオクタンとの固-液相間移動反応をアセトニトリル中25℃で行った。ポリエーテルとしてオキシエチレン単位数が4以上のポリエチレングリコールを用いたときに相間移動反応は顕著に進行した。相間移動反応に対する促進効果は、オキシエチレン鎖ばかりでなく分子端の水酸基にもあることが認められた。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体を用いた場合に、オキシエチレン単位数を増加させると触媒作用も増大した。オキシエチレン単位数や亜硝酸塩が異なると反応速度に顕著な差があらわれることから、金属イオンがオキシエチレン単位数を選択することは明白である。1-ニトロオクタンの生成量はすべての実験において70mol%以上であった。

1. 緒言

亜硝酸塩を用いるニトロ化に関する研究の端緒として、著者らはさきに亜硝酸ナトリウムと1-ブロモオクタンとの反応における亜硝酸イオンの双極陰イオンの挙動に対する錯形成剤の影響を調べた¹⁾。今回は、非環状ポリエーテルが大環状ポリエーテルであるクラウンエーテルと類似の金属捕捉能ならびに選択性を有することが最近明らかにされている²⁻⁴⁾ことに着目し、構造の異なるいくつかの非環状ポリエーテル存在下での上記基質間の、いわゆる相間移動反応を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

1-ブロモオクタン：市販特級品の減圧蒸留により76℃/10mmHgの留分を集め、これをガスクロマトグラフィーにより不純物が混入していないことを確認してから使用した。

亜硝酸塩：亜硝酸ナトリウムおよびカリウムは、市販特級品を粉砕し115℃で1時間乾燥して用いた。亜硝酸バリウム（一水和物）は、市販一級品を五酸化リン上で一昼夜真空乾燥して使用した。

ポリエーテル：ポリエチレングリコール(以下PEGと略記する)、PEGと α -ブチルおよび α -ナフチルイソシアナートの反応により合成したウレタン化合物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体(日本油脂株式会社の製品“ニッサン・ユニループ”)

昭和54年12月5日受理

*この報文を“亜硝酸塩によるニトロ化に関する研究(第2報)”とする

**東京大学工学部応用化学科
〒350 川越市館井中野台2100

は、すべて五酸化リン上で一昼夜真空乾燥して使用した。テトラエチレングリコールジメチルエーテルおよびポリエチレングリコールモノ- α -ノニルフェニルエーテルは、市販品をそのまま用いた。

その他の試薬：溶媒のアセトニトリルは、市販一級品にシリカゲルを加えて予備乾燥し、さらに水素化カルシウムを用いて乾燥した。これをまず五酸化リン存在下で蒸留し、続いて水素化カルシウムを添加して蒸留した¹⁰⁾。抽出用の石油エーテルは、沸点50℃以下の留分を集めて使用した。

2.2 反応手順

25℃に保った恒温水槽中で、かきまぜ器、温度計および塩化カルシウム管を備えたフラスコに亜硝酸塩7.5mmol、1-ブロモオクタン5mmol、ポリエーテル5g、アセトニトリル25mlを加え、窒素雰囲気下で高速かきまぜ(約800rpm)を行ないながら6時間反応させた。反応後、未反応の亜硝酸塩を濾過して除き、母液を水蒸気蒸留した。留出物を石油エーテル20mlで3回抽出し、水洗後無水硫酸マグネシウムを加えて一昼夜乾燥した。乾燥剤を別後ロータリーエバポレーターにより石油エーテルを留去し、分析試料とした。

2.3 分析

前項の分析試料中の未反応1-ブロモオクタン、生成1-ニトロオクタン、オクチルニトリットおよびオクチルアルコール(ニトリットの加水分解による)をガスクロマトグラフィー法により定量するために、内部標準物質として α -トリデカンを用い、次の測定条件下でガスクロマトグラムを得た。

Table 1 The reaction of 1-bromooctane with sodium nitrite in the presence of polyethylene glycols. 1-Bromooctane : 5mmol, Sodium nitrite : 7.5mmol, Polyether : 5g, Solvent : acetonitrile (25ml), Reaction temp. : 25°C, Reaction time : 6hrs, Stirring speed : 800rpm

Run No.	HO-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H		Conversion ^{a)} (%)	Yield (%)	
	MW ^{a)}	n ^{b)}		Octyl nitrite & alcohol	1-Nitrooctane
1	200	4.1	50.4	11.9	38.5
2	400	8.7	53.6	10.9	42.7
3	1000	22.3	43.5	11.9	31.6
4	2000	45.0	35.7	9.0	26.7
5	8400	190.5	30.2	7.5	22.7
6	20000	454.1	27.3	6.6	20.7

a) Nominal average molecular weight. b) Average number of oxyethylene units calculated from MW. c) Based on converted 1-bromooctane.

ガスクロマトグラフ：日立163型 (FID 付)

カラム：Silicon DC-550 (2m)

カラム温度：100→160°C (2°C/min)

次にピーク面積をデジタルインテグレーター (タケダ理研 R-2220型) により求め、検量線を作成した。

3. 結果および考察

3.1 PEG 存在下の反応

分子量の異なる各種の PEG 存在下での 1-ブロモオクタンと亜硝酸ナトリウムとの式(1)に基づく反応生成物、および後処理中に *n*-オクチルニトリトの加水分解によって生成される *n*-オクチルアルコールの分析結果を表 1 に示す。表 1 から PEG は固 (亜硝酸ナトリウム) 液 (1-ブロモオクタン) 間反応の触媒、いわゆる相間移動触媒となっていることが分かる。このような PEG の作用は明らかにオキシエチレン鎖に基づく Na⁺ の捕捉に伴う NO₂⁻ の活性化に起因しており、クラウンエーテルと類似の機能を果していることに依る。表 1 のオキシエチレン単位数 (*n*) と反応率との

関係をみると、*n* = 9 付近で最も高い反応率が得られている。また表 1 に記載していないが、エチレングリコール (*n* = 1 に相当する) およびジエチレングリコール (*n* = 2 に相当する) を用いた場合にいずれも反応率は数%にしか達しなかった。これらの結果から適当な長さのオキシエチレン鎖をもつ PEG の場合に、エーテル酸素と末端水酸基との分子間水素結合により閉環構造 (または橋かけ結合による網目構造) が形成され、その空洞 (または網目) 内に Na⁺ が取り込まれ、反応の進行がさらに有利になるものと考えられる。

次に表 1 のニトロ化合物の生成量はニトリトやアルコールのそれを大きく上回り、本研究における反応系は前報のオニウム塩を用いる均一および不均一反応系よりも高い選択性を有している。

3.2 ポリエーテル末端構造の影響

反応速度に及ぼすポリエーテル末端構造の影響を調べる目的で、PEG の水酸基をエーテル化およびウレタン化したものを触媒に用いた場合の反応結果を表 2 に示す。実験番号 7, 10, 12 を 3 と比較すると、PEG の

Table 2 The reaction of 1-bromooctane with sodium nitrite in the presence of poly (oxyethylene) derivatives (Experimental conditions are identical to those described in Table 1)

Run No.	RO-(CH ₂ CH ₂ O) _n -R'			Conversion ^{a)} (%)	Yield (%)	
	R	R'	n		Octyl nitrite & alcohol	1-Nitrooctane
7	CH ₃	CH ₃	4	31.5	6.6	24.9
8	C ₆ H ₅ C ₆ H ₁₃	H	20	27.3	5.6	21.7
9	C ₆ H ₅ NHCO	H	22.3	24.2	6.0	18.2
10	C ₆ H ₅ NHCO	C ₆ H ₅ NHCO	22.3	22.5	5.8	16.7
11	C ₁₀ H ₇ NHCO	H	22.3	32.2	9.6	22.6
12	C ₁₀ H ₇ NHCO	C ₁₀ H ₇ NHCO	22.3	28.7	7.9	20.8

a) Based on converted 1-bromooctane.

Table 3 The reaction of 1-bromooctane with sodium nitrite in the presence of copolymers of ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) (Experimental conditions are identical to those described in Table 1)

Run No.	Copolymer, (EO) _n (PO) _m (OH) _f				Conversion (%)
	MW	<i>n/m</i> ^{a)}	<i>f</i> ^{b)}	OH value	
13	4400	80/20 ^{c)}	2	25.5	35.5
14	4760	75/25 ^{c)}	2	23.5	33.6
15	5450	50/50 ^{c)}	2	20.6	25.1
16	2640	50/50 ^{c)}	3	63.8	34.7
17	2590	20/80 ^{d)}	3	64.9	20.5

a) By weight. b) Number of hydroxyl group. c) Random copolymer. d) Block copolymer.

ジエーテル化やジウレタン化は大幅な反応率の低下をもたらすことが明瞭に観測される。さらに、水酸基が1個残存していても実験番号8, 9, 11から明らかのように同様な傾向が存在する。このようなことは前項で述べたエーテル酸素一両末端水酸基間の水素結合による閉環構造の反応速度への寄与が極めて大きいことを示唆している。また、ジウレタン化ポリエーテルの場合にウレタン結合のNHに基づく水素結合による閉環構造がアセトニトリル中では形成に至らないことが推測される。ここで、閉環構造の寄与を強調するあまり、実験番号7, 10, 12の順調な反応の進行がオキシエチレン鎖単独によるNa⁺の捕捉にあることを看過することはできない。

3.3 ポリエーテル主鎖構造の影響

エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムあるいはブロック共重合体で分子端に水酸基を2ないし3個有するポリエーテル存在下での固-液間反応の結果を表3に示す。表3の実験番号13, 14, 15をみると、共重合体中のオキシプロピレンの割合が増加するにつれて反応率は減少することが分かる。実験番号15と16を比較すると、ポリエーテルの共重合体組成は同じであることから反応速度の水酸基依存性が推測される。このことは、実験番号13~15における反応率の

推移が共重合体の水酸基価の変動に起因している可能性を示す。そこで、水酸基価がほぼ同じである実験番号16と17を比較してみると、共重合体中のオキシエチレンの割合が高いほど反応速度を増大させることが推定され、共重合体組成と触媒効果との間に密接な関係が存在する。このようなオキシエチレン鎖の触媒作用は、-O-CH₂-CH₂-O-の立体配座がトランス、ゴーシュ、トランス配座で、連続したオキシエチレン鎖は7/2らせん構造をとっており、金属捕捉がtopology的に有利であることに起因している。一方、-O-CH₂-CH(CH₂)-O-の立体配座はトランス、トランス、トランス配座で、オキシプロピレン鎖はジグザグ構造をとっており、ポリプロピレングリコールにK⁺の捕捉作用のないことが知られている¹¹⁾。このことを考えると、オキシプロピレン鎖は本研究におけるNa⁺に対しても捕捉作用をもっていないものと推測される。

3.4 亜硝酸塩の影響

亜硝酸塩として亜硝酸ナトリウムのほかに亜硝酸カリウムおよびバリウムを用い、これらと1-ブromoオクタンとの反応をオキシエチレン単位数が22.3のPEG存在下で行った結果を表4に示す。亜硝酸塩の金属カチオンが異なると、表4から明らかのように反応率の間に顕著な差があらわれる。この原因として、

Table 4 The reaction of 1-bromooctane with alkali and alkaline earth metal nitrites in the presence of polyethylene glycol with 22.3 oxyethylene units (Experimental conditions are identical to those described in Table 1)

Run No.	MNO ₂		Conversion ^{b)} (%)	Yield (%)		Proportion of 1-nitrooctane in product (mol%)
	M	Ionic radius(Å) ^{a)}		Octyl nitrite & alcohol	1-Nitrooctane	
3	Na	1.94	43.5	11.9	31.6	72.6
18	K	2.66	88.1	24.6	63.4	72.0
19	Ba	2.68	54.3	15.4	38.9	71.6

a) C.J.Pedersen, H.K.Frensdorff, Angew. Chem., 84, 16 (1972).

b) Based on converted 1-bromooctane.

(1) 金属カチオンがオキシエチレン単位数を選択する。すなわち金属カチオンに対するエーテル酸素の配位数が金属カチオンの種類によって異なる。

(2) エーテル酸素と水酸基との水素結合形成による閉環構造をもたらす空洞と、その中に取り込まれる金属カチオンの大きさとの間に適合性が存在する。の二点が考えられる。実験番号18と19とでは反応率にかなりの隔たりが認められるが、 K^+ と Ba^{2+} のイオン半径はほぼ同じであることを考えると、実験の範囲では(2)よりも(1)の方が選択性に対する説明としては妥当のように思われる。

次に、生成物中のニトロ化合物とニトリトおよびアルコールとの生成比は表4から金属カチオンに依存しないことが分かる。このことは金属カチオンがPEGにより活性化された NO_2^- の双極陰イオンの挙動に全く影響を及ぼさないということの意味している。

4. 総括

非環状ポリエーテル存在下での固(亜硝酸塩)一液(アセトニトリル中の1-プロモオクタン)間反応を検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) オキシエチレン鎖は亜硝酸塩に対し金属カチオンの捕捉に伴う NO_2^- の活性化作用を発揮し、同時に NO_2^- を固相から液相に輸送して1-プロモオクタンとの、いわゆる相間移動反応を起こさせる。

(2) 反応生成物としては、 NO_2^- の双極陰イオンの挙動を反映してニトロ化合物と、ニトリトが得られるが、前者の割合は70mol%を超え、本研究における反応系はニトロ化合物の生成に極めて有利であると言えることができる。

(3) 金属カチオンの種類およびオキシエチレン単位数に応じて、反応速度に顕著な差があらわれることから、金属カチオンがオキシエチレン単位数を選択することは明らかである。

(4) ポリエーテル分子端の水酸基は、その水素結合性が金属カチオンの捕捉に関与し、反応速度の増大に寄与する。

(5) 共重合体組成としてオキシエチレンとオキシブ

ロピレンを含む場合に、後者の増加は触媒効果の低下を招く。

なお、本研究と並行してアセトニトリルよりも誘電率の小さな溶媒を用いた場合の溶媒効果ならびにポリエーテル存在下での水相-有機相間の反応についても検討したが、いずれも反応の進行は観測されなかった。終りに、“ニッサン・ユニループ”を提供して下さった日本油脂株式会社ならびに実験の面で協力された卒業生の斉藤康男君(現倉橋護謨株式会社)に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松永勝治, 山下忠孝, 工火協誌, 39, 27 (1978).
- 2) 小田良平, 庄野利之, 田伏岩夫, 化学増刊, 74, “クラウンエーテルの化学”, 化学同人(1978) p.149.
- 3) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, Bull. Chem. Soc., Jpn., 50, 1386 (1978), 51, 1284, 3111 (1978).
- 4) A. Knochel, J. Oehler, G. Rundolph, Tetrahedron Lett., 1975, 4167.
- 5) H. Lehmkuhl, F. Rabet, K. Hauschild, Synthesis, 1977, 184.
- 6) S. Yanagida, Y. Noji, M. Okahara, Tetrahedron Lett., 1977, 2893.
- 7) 森 邦夫, 中村儀郎, 新井明徳, 高分子論文集, 36, 27 (1979).
- 8) 加藤政雄, 桜木雅子, 岩佐 純, Polymer Preprints, Jpn. Vol 28, No 2, p.212 (1979).
- 9) 平谷和久, 相羽誠一, 仲川 勤, 日化第40秋季年会講演予稿集, II, 677 (1979).
- 10) J. A. Riddick, W. B. Bunger, “Techniques of Chemistry”, Vol. 2, “Organic Solvent”, ed. by A. Weissberger, Wiley-Interscience (1970) p.798.
- 11) R. Iwamoto, Bull. Chem. Soc., Jpn., 46, 1114 (1973).
- 12) 柳田祥三, 科学と工業, 51, 346 (1977).

Phase transfer reaction of nitrite ion catalyzed by noncyclic polyethers*

by Katsuji MATSUNAGA** and Tadataka YAMASHITA**

The solid-liquid phase transfer reaction between sodium nitrite and 1-bromooctane in the presence of noncyclic polyethers was carried out in acetonitrile at 25°C. The use of polyethylene glycols with more than 4 oxyethylene units as a polyether resulted in a successful proceed of the phase transfer reaction. The terminal hydroxyl groups in poly (oxyethylene) derivatives as well as oxyethylene units in them were found to have an accelerating effect on the phase transfer reaction. A series of copolymers of ethylene oxide and propylene oxide increased their catalytic effect with the increase in the number of oxyethylene unit. From the pronounced influence of the number of oxyethylene unit and the different metal nitrites upon the rate of phase transfer reaction, it is apparent that the metal ions have the selectivity for the number of oxyethylene unit. The quantity of 1-nitrooctane formed was more than 70 mol % at each run.

(** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University; Kujirai, Kawagoe-shi 350 Japan)

(* Studies on nitration with alkali metal nitrite. (II.))

新刊紹介

Handbook of Pyrotechnics, K.O. Brauer,
Chem. Publ. Co. (1974) p. 402

本書の目的は宇宙科学、航空学、水中車輛、爆発成型、圧着等の技術者に理論や実用に役立つ情報を与えようとするもので、これらの技術領域で火工品は小型、軽量、高信頼性のために広く利用されるようになっていきます。例えば脱出装置、ロケット段間切断、カプセル開き、回収、地点表示等が宇宙関係では火工品なしにはできません。内容はまず起爆薬、推薬、導線線（これにも密閉型、弱勢型、細線型等5種）、発熱剤、煙剤、爆薬を一応順に述べてあり、これを機械物とした着火栓、薬包、さらにピストン、ペローケーブル切断器、バルブ作動、スイッチ作動、ボルト、ナット、放出機、ガス発生剤、また航空機

用、宇宙用ミサイル用火工品、信頼性テスト等が詳述してあります。

爆薬を利用したものは分離用ボルト、ナット、バンド等ですが燃焼を利用したピストン作動式のものには応用が色々あるようです。本書は辞典ではなく、機械的部品をうまく組合せた火工品の全般的、系統的記述書であります。

多数のものについて述べているので、個々の設計までについては触れていませんが、図面、写真が多いので、これらを参考にして新しいものも考案できるでしょう。この本も極めて特殊な専門部門についてのもので、発行数は少ないでしょうが、その道の人には重要な資料です。

(水島)