総 説

金属塩触媒による炭化水素の自動酸化
反応の機構について

神 谷 佳 男

東京大学工学部 (東京都文京区本郷 7 丁目)

Metal-Catalyzed Autoxidation of Hydrocarbons

Yoshio KAMIYA

Faculty of Engineering, University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo)

コバルト、マンガンなどの遷移金属化合物を触媒とする炭化水素類の自動酸化反応は、*p*-キシレン、シクロヘキサンあるいはパラフィン類などの酸化方法として工業的にきわめて重要な地位を占めているが、実際のプロセスの著しい進歩に比して理論的には不明の点が多い。近年、自動酸化に関する研究の発表はおびただしい数にのぼっており、実験事実としてはさまざまな興味ある結果が数多く述べられているが、反応機構や反応速度について十分に満足な説明が与えられていない状態にある。議論が著者によってまちまちであることも一つの大きな欠陥であろう。諸説を総合して基本となる正確な原理を確立することが現在の重要な課題であると考えられる。

以下、主として炭化水素を例にとり、金属塩触媒による自動酸化反応を反応理論的な面から総説する。

すでに多数の総説^{1)~7)}が発表されているので、適宜参照されることを希望する。

1 金属塩触媒の濃度と反応速度

一般に、金属塩濃度の対数を横軸にとり、炭化水素の定常酸化反応速度の対数を縦軸にとってプロットすると図-1 のような関係が得られる。触媒濃度が低い場合には、濃度を増すにつれて反応速度が増加するが、触媒濃度が十分に高くなると、反応速度はある一定値に達する。

さらに触媒濃度を高くすると、反応速度は逆に低下することがある。これらの現象を A, B, C の三つの部分に分類して説明する。

図-1 金属塩触媒濃度と炭化水素の酸化速度の関係

1.1 A の 範 囲

テトラリンを例にとり、反応時間と酸素吸収量の関係を求めると、酢酸溶液中では図-2、中性溶液中では図-3 のような曲線が得られる。

図-2 金属触媒によるテトラリンの自動酸化における酸素吸収 (酢酸溶液)

図-3 金属触媒によるテトラリンの自動酸化における酸素吸収 (中性溶液)

酸性溶液中では誘導期の後ではほとんど一定の速度で酸化が進行し、多量の酸素が吸収されるにつれて徐々に減少するようになる。これは被酸化物の濃度が減少することがおもな理由である。テトラリンを酸化すると α -テトラロールと α -テトラロンがほぼ等モルずつ生成し、生成物の酸化速度ははるかに遅いので、炭化水素の反応速度のみを測定することができるが、酸化生成物が引き続いてすみやかに酸化を受ける場合、たとえば、*p*-キシレンの酸化のような場合には酸化生成物であるアルデヒドや酸の酸化反応のほか、これらによる触媒との相互作用があって、反応速度ならびに機構はかなり複雑な影響を受けるようになる。

中性溶液中の反応では、反応速度は徐々に増加して最大値に達するが、酸素を吸収するにつれて、酸性溶液の場合よりもはるかにすみやかに反応速度が低下する。この場合には触媒が不活性化されることも一つの大きな原因である。したがって、最大値を定常反応速度とする。

通常反応条件における金属塩触媒による炭化水素の自動酸化の素反応はつぎのようである。

連鎖開始 (initiation)

実際にはつぎのような酸化還元反応によってラジカルの生成が限りなく進行する。

連鎖進行 (propagation)

(5) の反応は通常非常にすみやかなので、(3) が律速段階である。(4) は chain length (酸素吸収量 / ラジカル生成量) が大きい場合には無視できる。

連鎖停止 (termination)

酸素圧が低い場合、溶液のかくはんが不十分な場合などでは、つぎのような反応も考慮する必要がある。

定常状態の式^{8)~12)}

(1)', (3), (6) 式により $d\text{RO}_2\cdot/dt=0$ とすると、

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1'}{2k_6} \right)^{1/2} (\text{RH})(\text{ROOH})^{1/2} (\text{Me})^{n/2} - \frac{1}{2} k_1' (\text{Me})^n (\text{ROOH}) \quad (7)$$

chain length が長いとき、たとえば $\text{Me} < 10^{-4}$ mol/l のときは、(7) 式の第2項が省略されて

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1'}{2k_6} \right)^{1/2} (\text{RH})(\text{ROOH})^{1/2} (\text{Me})^{n/2} \quad (8)$$

注) RH: 炭化水素, ROOH: ヒドロパーオキシド, Me: 金属, R·, RO·, RO₂·: ラジカル, O₂: 酸素, t: 時間, k: 反応速度定数

(7), (8) 式で n の値は、中性溶液中では 1, 酸性溶液中では 2 であることが、ヒドロパーオキシドの分解速度の実験により確かめられている。触媒濃度が非常に低く ($< 10^{-5}$ mol/l), 中性溶液の場合に反応速度が金属について 0.6 次¹³⁾ または 1 次²⁸⁾ との報告があるが、これは反応速度がその触媒濃度での最大値に達する前に、触媒の

図-4 酢酸溶液中におけるテトラリンの自動酸化の速度に対する金属酢酸塩濃度の効果 (酢酸/テトラリン=1/1 容積比, 50°C)

一部が不活性化し、そのために見掛け上そのような次数が観察されたのである。反応開始前に相当量のヒドロパーオキシドを添加して実験を行なうと、図-5 に示すように、コバルト、マンガン、銅、ニッケルおよび鉄について 0.5 次の関係が認められる⁹⁾。

(1)' の反応はつぎのような過程で進行するが

$\text{ROOH} \gg \text{Me}$ で K が小さくない場合、 $[\text{Me}] = [\text{complex}]$ したがって

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1'}{2k_6} \right)^{1/2} (\text{RH})(\text{Me})^{1/2} \quad (9)$$

触媒濃度が高い場合には、金属塩の溶解度その他の性質のため触媒陰イオンの影響が認められることがあるが、低い場合には難溶性塩の場合⁹⁾を除いてほとんど影響がない。

酢酸溶液中¹⁴⁾でも、定常酸化反応速度が図-4 に示すように、触媒濃度の 1 次に比例することが、コバルト、マンガン、ニッケルおよび鉄について実証されている。

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1'}{2k_6} \right)^{1/2} (\text{RH})(\text{Me}) - \frac{1}{2} k_1' (\text{Me})^2 \quad (10)$$

図-5 テトラリンの自動酸化速度に対する金属デカン酸塩の濃度の効果 (50°C)

(10) 式が定量的に成立することは、有機酸溶液中²⁸⁾でテトラリンを酸化した場合について、実験的に確かめられている。

1.2 B の範囲について

金属塩触媒の濃度が高くなり、ついにヒドロパーオキシドの分解速度と生成速度が等しくなるような条件に達すると、

$$d\text{ROOH}/dt=0$$

$$(\text{ROOH})_{\infty} = \frac{k_3^2 (\text{RH})^2}{2k_1' k_6 (\text{Me})^n} \quad (11)$$

ヒドロパーオキシドの濃度が (11) 式で与えられるような一定値に達することは確かめられており^{8), 9)}, また (12) 式がアゾビス-*iso*-ブチロニトリル (ABN) を開始剤として実験により求めた理論値と、実際に金属触媒について求めた実験値とが良く一致することが認められている⁸⁾。

(11) 式を (7) 式に代入すると^{8), 10), 12)}

$$-\left(\frac{d\text{O}_2}{dt} \right)_{\infty} = \frac{k_3^2 (\text{RH})^2}{2k_6} \quad (12)$$

すなわち、触媒濃度が高くなると、反応速度は一定の限界反応速度 (limiting rate) に達し、その値は炭化水素濃度および成長反応ならびに停止反応の速度により定まる。限界値が金属の種類および濃度、あるいは開始反応の速度に無関係になる点に注意する必要がある。ここで最も重要な影響を与えるのは成長反応の速度であり、溶媒その他の効果が著しくなる。

1.3 C の範囲について

触媒濃度がかかなり高くなると、触媒はかえって負の効果を示すようになり、急速な停止反応を行なって酸化抑制剤 (inhibitor) と同様な性質を示すことがある。

上式の反応速度は触媒の種類、炭化水素濃度および種類によって異なる。炭化水素と触媒の組合せによって、ある場合には大きく、ある場合には小さい。

2 連鎖開始 (initiation) について

金属塩触媒による自動酸化反応においてのおもなラジカル生成は (1) および (2) 式によるものであり、その活性化エネルギーは、コバルトによるテトラリンヒドロパーオキシドの分解については $17 \sim 20 \text{ kcal/mol}^{12), 16)}$ 程度である。

自動酸化の開始剤 (initiator) としては ABN やベンゾイルパーオキシド (BPO) など用いられるが、これらによって一定速度でラジカルを生成させることができる。後述するような金属塩が連鎖停止反応を行なうような場合 (たとえばスチレンの酸化) には、特に有効である。

自動酸化により生成したヒドロパーオキシド (HPO) は、反応条件によっては、つぎのような熱分解反応によりラジカルを生成し、自己触媒的に作用して自動酸化反応を進行させる。

低濃度では (13) により、高濃度では (14) によって反応が進行⁶³⁾するといわれるが、通常は (13)' による反応の方がはるかに速い。HPO の熱分解反応については多くの報告¹⁹⁾があるが、速度ならびに生成物の性質は溶媒によって大きな影響を受ける。

テトラリンヒドロパーオキシド (THP) を例にとると、白燈油中²⁰⁾では活性化エネルギーは 31.4 kcal/mol 、オレフィン中^{20), 21)}では 20 kcal/mol である。エネルギーが低いのは induced decomposition のためと考えられる。最近、トリ第三ブチルパーオキシホモメートをピリジン触媒で分解する場合²²⁾について溶媒の効果が検討され、このような極性の強い遷移状態を経由する反応では溶媒の誘電率が影響を及ぼすと述べられている。

反応を始めるまえに、金属塩や HPO がまったく存在

しなくなるまで原料を精製しても、自動酸化反応が進行することが報告されており、その結果、Russel はつぎのような機構²³⁾を提案している。

Denisov²⁴⁾によればつぎのような反応の方がエネルギー的に起こりやすいという。

しかし、(15) および (16) の反応はエネルギー的にみて、かなりむずかしい反応であるから、反応のごく初期においてのみ影響があり、定常状態における自動酸化の進行情期においてはほとんど無視できると見てさしつかえない。

また、

のような反応が起こり、金属が水素の受容体になることが、銅-ピリジン触媒によるアルキルフェノール²⁵⁾の酸化的カップリングにおいて認められており、同様な機構による連鎖開始反応が炭化水素の場合についても、Uri²⁶⁾、Kropf²⁷⁾、Tomiska⁷⁰⁾ などにより提案されている。しかし、アルキルフェノールのように、強力な酸化抑制剤にもなり、水素を容易に放出するような物質について以外は、(17)、(18) に示すような反応が起こるという積極的な論拠はない。

2.1 金属塩触媒の反応時の状態について

中性溶液中では HPO の分解速度は、金属について 1 次、HPO について 1 次である⁹⁾。 k' に対する溶媒の影響¹⁰⁾はあまりないと考えられる。

$$-\frac{d \text{ROOH}}{dt} = k'_1 (\text{Me}) (\text{ROOH}) \quad (19)$$

酸性溶媒中では HPO の分解速度は、金属について 2 次²⁸⁾、HPO について 1 次である⁹⁾。

$$-\frac{d \text{ROOH}}{dt} = k'_1 (\text{Me})^2 (\text{ROOH}) \quad (20)$$

(20) 式における k'_1 の値は、著者の研究では溶媒有機酸の炭素数²⁸⁾が大きくなるほど大になり、ノナン酸では酢酸の 10 倍にも達する。しかし、 k'_1 は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{14}$ の脂肪酸について酸濃度の 2 乗に逆比例することが見出されている²⁸⁾。

$$-\frac{d \text{ROOH}}{dt} = \frac{k'' (\text{Me})^2 (\text{ROOH})}{(\text{Acid})^2} \quad (21)$$

k'' の値は $\text{C}_2 \sim \text{C}_9$ の脂肪酸について 50°C では $20,000 \pm 2,000$ の範囲にあり、ほとんど変化がない。したがって、 k'' を $20,000$ と仮定すると、任意の酸溶媒中での THP の分解速度を計算することができる。

(21) 式に基づいて、酸溶媒中では金属塩に酸分子が配位しており、次式のように金属 1 分子について酸 1 分子が配位したものが active な触媒であると考え、反応機構の点からみて合理的であろう^{9), 28)}。

中性溶媒中での HPO 分解速度は金属について 1 次であるが、実際は酸溶媒中と同様に金属の二量体が活性を持っているのであり、全部が二量体²⁹⁾になっているために見掛け上 1 次であるとの説も提案されている。しかし、中性溶媒中における HPO の分解速度⁹⁾が少量の酸の添加によって数倍に増加する事実もあり、場合によっては酸溶媒中における方が分解速度が速くなる²⁸⁾という事情により、現在のところ酸溶媒と中性溶媒では異なった触媒形態を考える方が適切のように思われる。

2.2 金属塩触媒の活性について

上述したように、触媒濃度が高くなり、反応速度が限界反応速度に達したときには、反応速度は触媒の濃度や活性には無関係になる。触媒の活性、すなわち連鎖開始反応の速度の相違は、(8) 式に示すように、また 図-4, 5 に見られるように、触媒濃度が低い場合に認められる。触媒は (1) および (2) 式に示すように Redox 触媒として作用するので、Redox potential の大きいもののほど活性が強いと考えられる。その実測値と炭化水素の反応速度との比較は 表-1^{15), 30)} に示したように、ほぼ同じような傾向を示している。

表-1 炭化水素の相対酸化速度と金属触媒の酸化還元電位

金 属	酸化還元電位 (水溶液)	シクロヘキ セン ¹⁵⁾	2.5-ジメチル ヘキサン ³⁰⁾
Co ²⁺	-1.82	1.00	1.00
Mn ²⁺	-1.51	0.47	0.91
Ce ⁴⁺	-1.55	—	0.57
Fe ³⁺	-0.77	0.02	0.37
Cu	-0.16	0.35	—
Cd	—	—	0.11

しかし、多くの文献に認められるように、触媒の活性の順序は炭化水素の種類あるいは反応条件によって変化する。溶媒によってもかなり影響を受け、たとえば、テトラリンの無溶媒酸化では⁹⁾ Co≡Mn>Cu>Ni であるが、酢酸溶媒中では⁸⁾ Co≡Mn>Ni>Cu である。触媒の作用が HPO の分解にある以上、HPO の種類によって速度が変化するのとは当然であるが、現象として認められる反応速度は触媒の不活性化や触媒による連鎖停止反応などの影響を受けることにも注意する必要がある。

触媒中の陰イオンがその活性に強く影響し、陰イオンの種類によって、initiation や termination の機構が変わるとい説³¹⁾があるが、これはむしろ陰イオンの種類によって金属塩触媒の溶解度に変化し、これにさらに触媒による連鎖停止反応が伴われるためと判断する方が妥当である。ちなみに、コバルトの酢酸塩、フタル酸塩、

シュウ酸塩などは炭化水素に対して難溶性である。

金属による HPO の分解がつぎのような過程を経ることは実験的に確かめられており、コバルトやマンガンでは K の値が大きいので、ROOH の濃度が充分に高くなると分解速度は一定になる。 $[\text{Me}] = [\text{complex}]$

$$\frac{[\text{Me} \cdot \text{ROOH}]}{[\text{Me}][\text{ROOH}]} = K \quad (24)$$

しかし、ニッケルの場合には¹⁴⁾ K の値が小さく、酸化速度は HPO が 1 mol/l に達してもなお、HPO の 1/2 乗に比例することが認められている。

銅の場合¹⁴⁾には陰イオンによって K が変化することが認められている。図-5 に示すように、ステアリン酸塩はデカン酸塩に比してはるかに低い反応速度しか示さないが、0.3 mol/l の THP を加えてから酸化を行なうと両曲線はほぼ一致するようになる。

2.3 酸の影響について

α-キシレンの酸化について太田³²⁾はシュウ酸やフタル酸が酸化抑制剤になると報告している。触媒と結合して反応溶液に対して難溶性の塩をつくる比較的強い酸類、および触媒とキレートをつくって HPO の分解作用を阻害するような酸類は、酸化抑制剤としての効果を有する。たとえば、フタル酸コバルトやシュウ酸コバルトはテトラリンに対して難溶性であり、酸化触媒としての作用を有しない。同様な理由で、テトラリンをデカン酸コバルト触媒により酸化しているときに少量の酢酸を添加すると反応速度が低下する。しかし、テトラリンをデカン酸コバルトにより酸化しているときに、0.1 mol/l 程度のデカン酸を添加⁹⁾すると、酸化速度は 2.5 倍になり、THP の分解速度は約 5 倍になった。この場合、後述するような触媒の不活性化が防止されることも一つの理由であるが、酸性触媒中の反応機構 (21) 式によるためであろう。

酸化生成物として酸を生成する反応では、同様な理由で触媒の不活性化を防ぐだけでなく、反応速度を増加させる⁶⁹⁾ことがある。しかし、ここに注意しなければならないことは、酸性溶液中では活性の低い触媒、たとえばテトラリン酸化の場合のマンガン、ニッケル、銅¹⁴⁾などは酸の生成により活性が著しく低下することである。なお酢酸溶液中で酸化を行なっているときには、シュウ酸やクロル酢酸類のような強酸以外のものでは、少量の添加による影響はあまりない。

2.4 水の影響について

水は通常酸化反応では生成物として得られるが、自動酸化の妨害作用があることは周知のことである。金属触媒の濃度が低い場合⁹⁾、たとえば 5×10^{-5} mol/l のコバルト塩濃度では、溶液に対し約 10% の水を添加すると反応速度は 1/5 に低下する。水の存在によって HPO の分解速度、すなわち連鎖開始速度は著しく減少する¹⁶⁾。

これは水がコバルト塩に水和し、コバルトと HPO の反応を妨害するためであろう。

しかし、触媒濃度が充分に高く ($5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 程度) になると^{9), 14)}, コバルト, マンガンおよび銅について, 水の添加による反応速度の上昇が認められる。おそらくは水の添加により溶液の誘電率や溶解力が増加するためと考えられる。

水が酸化に妨害作用を有する理由として, 水とパーオキシラジカルが complex³²⁾ をつくり, そのためラジカルの活性が低下し, 連鎖進行速度が低下するとの説もある。

2.5 アルデヒドその他酸化生成物の影響

アルデヒドのように比較的酸化されやすい物質が共存すると, これが酸化されて生成したパーオキシラジカルが被酸化物からの水素引抜きを行ない, その結果酸化速度が増加する。*p*-キシレンの酸化³⁵⁾において, アルデヒドを添加すると反応速度が増加するといわれる。ケトン類を添加して *p*-キシレンを酸化すると, 80°C 程度の低温でテレフタル酸^{36), 37)}を生成することが知られている。

Bawn³⁴⁾によればアルデヒド類の金属触媒による酸化機構は (1), (2) とは異なり, つぎのようである。

2.6 触媒の不活性化

中性溶液中における炭化水素の自動酸化において, 反応の進行につれて触媒が徐々に不活性化されることが, テトラリン⁹⁾, *n*-デカン⁶⁵⁾, クメン⁶⁶⁾, エチルベンゼン⁶⁷⁾について認められている。水とか酸化抑制剤の生成による影響も無視できないが, 主として initiation の過程によることが結論される。たとえば, 著者が THP を金属塩触媒⁹⁾で分解したところ, 分解量が多くなるにつれて金属触媒の活性が低下し, 50°C ではコバルト, マンガンおよび銅各 1 分子について, それぞれ 100, 70, 50 分子の THP を分解したところで分解活性をほとんど消滅した。不活性化した触媒はコバルトについては, 黒カッ色無定形であり, なおいくぶんの活性を持っているが, 微粉砕した酸化コバルトと同等の力しか有しない。物理化学的方法で構造を解明することはむずかしいが, 分析結果によると, $\text{Co}(\text{RCOO})\text{OH}$ または $\text{Co}(\text{RCOO})(\text{OH})_2$ のような構造を持つものである。シクロヘキセン²⁹⁾の酸化の場合については, 金属に OH 基とケトンが結合した形をとると報告されている。

触媒の不活性化が initiation の過程によることは, 触媒が不活性化した後さらに新しい触媒を加えると, 最初と同様に酸化が進行すること (図-6) によっても確かめられる。酸化速度が最大値の 1/2 に達するまでに吸収さ

図-6 テトラリンの自動酸化 ($\text{Co} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) における触媒の不活性化 (3,900 sec 後に等量のコバルトを新しく添加)

れる酸素量 $[\text{O}_2]_{\rho_{m/2}}$ と触媒濃度との間にはきわめて良好な 1/2 次の相関^{9), 14)}が認められる。コバルト, マンガンおよび銅についての著者の測定値を 図-7 に示す。

$$\begin{aligned} [\text{O}_2]_{\rho_{m/2}} &= 12.7 [\text{Co}]^{1/2} \\ &= 7.3 [\text{Mn}]^{1/2} \\ &= 5.8 [\text{Cu}]^{1/2} \end{aligned}$$

図-7 酸素吸収速度が最大値の 1/2 に達したときの酸素吸収量と金属触媒濃度

3 連鎖成長 (propagation) について

3.1 $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$ の反応

通常, アルキルラジカルと酸素の反応はきわめて速く, polystyrenyl radical を例³⁸⁾にとっても, ラジカルときわめて反応しやすいスチレンとの反応速度よりも, 酸素との反応速度の方が 10^6 倍も速いという。

$$k_o/k_p \approx 1 \times 10^6$$

ある種のラジカルは酸素に対して安定であるが, 安定といわれるフェノキシラジカルの中にも容易に反応するものがある。

3.2 $\text{RO}_2\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$ の反応

炭化水素からの水素引抜きのエネルギーについては多くの発表がある。一般に, 1級 < 2級 < 3級炭素の順に反応が容易であり, トルエン, エチルベンゼン, クメン

についての速度比⁴⁰⁾は 0.08 : 0.5 : 1.0 である。また二重結合に隣接したメチレン基からの水素引きはきわめて容易であり、プロピレンはプロパンよりもはるかに反応しやすい。プロピレンの各種誘導体についての反応性の比較は Bolland⁴¹⁾によりなされている。また、つぎのような構造についての反応性の比率が計算されている。

芳香族化合物については、クメン⁴⁰⁾、ベンズアルデヒド⁴²⁾の誘導体について Hammett 則⁴³⁾がきわめて良く成立することが認められている。クメンの場合を 図-8 に示した。

図-8 クメン (k_0) と置換基を持つクメン (k_x) のパーオキシラジカルに対する反応性と σ の相関

オレフィンとパーオキシラジカル⁴³⁾の反応については、(3) 式のほかにつぎのような連鎖進行も起こる。

3.3 連鎖進行反応における溶媒の影響

溶液中における反応の速度定数について Eyring⁴⁴⁾ はつぎのような式を提出している。

$$\ln k' = \ln k_0' - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \cdot \left[\frac{\mu_A^2}{a_A^3} + \frac{\mu_B^2}{a_B^3} - \frac{\mu_M^2}{a_M^3} \right] + \frac{\phi_A + \phi_B - \phi_M}{kT} \quad (32)$$

k_0' : 誘電率が 1 の溶媒中における速度定数

μ : 双極子能率, D : 誘電率, a : 反応物の半径

ϕ : 非静電力に対する補正項

Hendry^{45), 46)} はシクロヘキセン, Howard^{47), 48)} はスチレン, メチルスチレン, テトラリンなどを多数の酸化されにくい溶媒中で ABN を開始剤として酸化し, $k_3/k_6^{1/2}$ と $(D-1)/(2D+1)$ の相関を検討している。一例を 図-9 に示すように, 相関関係はあまり良好でないが, スチレンの $k_3/k_6^{1/2}$ に対しほかの物質の $k_3/k_6^{1/2}$ をプロットしたときにはかなり良い相関が得られている。

表-2 に ABN を開始剤とした場合と, 金属塩を触媒とした場合のテトラリンの酸化⁴⁹⁾における $k_3/k_6^{1/2}$ を示した。多くの場合に結果はほぼ一致している。したがって, 金属塩触媒による酸化反応では $\text{RO}_2\cdot$ が金属と結合しているために, 開始剤を用いた場合よりも $\text{RO}_2\cdot$ の活

図-9 スチレンの酸化速度 ($\log k_3/k_6^{1/2}$) と $(D-1)/(2D+1)$ の相関

表-2 種々の溶媒中におけるテトラリンについての $k_3/k_6^{1/2}$ の実測値 (65°C)
 $k_3/k_6^{1/2} \times 10^3$ ($l^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$)

溶 媒	ABN	Co	Mn	Cu
な し	9.8	7.8	6.0	5.6
n-デ カ ン	6.0	6.3	6.0	8.6
四 塩 化 炭 素	6.2	5.1	6.4	6.1
ベ ン ゼ ン	10.1	6.7	8.1	9.2
酢 酸	10.2	10.3	10.2	3.6
クロルベンゼン	11.5	6.5	6.4	11.7
o-ジクロルベンゼン	12.4	7.5	8.8	12.1
フタル酸ジメチル	14.0	13.8	14.2	9.0
アセトニトリル	28.3	29.0	15.0	28.0

性が低く, そのために連鎖成長が遅くなるという Blanchard⁵⁰⁾ の説は一般的には成立しない。

表-2 の結果から知られるように, 速度定数は溶媒によって著しく変化するが, これはつぎのような遷移状態の分解速度に溶媒の誘電率が大きな影響を及ぼすためと考えられる。

メチルエチルケトンおよびエタノールをベンゼン溶媒中⁷³⁾で酸化するとき, ベンゼン濃度が増加すると, 連鎖成長の活性化エネルギーが増加するという。また, n-デカン⁵²⁾の酸化においてクロル酢酸類を用いると, 酸性の強い溶媒ほど誘導期が短く反応速度が大になるという。太田⁵¹⁾は p-キシレンの酸化において溶媒の効果を検討した結果, モノクロル酢酸中では反応速度が大きいことを述べている。

テトラリンを酢酸からラウリン酸にいたる各種脂肪酸溶媒中²⁸⁾でコバルト触媒により酸化した著者の研究によると, 限界反応速度は誘電率の小さい酸, すなわち炭素数の多い酸ほど小さくなり, 図-10 に示すように, $(D-1)/(2D+1)$ と限界反応速度から求めた $\log(k_3/k_6^{1/2})$ の相関はきわめて良好な直線関係を示した。

図-10 脂肪酸溶液中におけるテトラリンの酸化速度 ($\log k_3/k_6^{1/2}$) と $(D-1)/(2D+1)$ の相関

しかし、このような関係は触媒濃度が高い場合についてであって、触媒濃度が低くなると k_1' の影響が大きくなり、そのために炭素数の多い脂肪酸の方が反応速度が大になり、図-11 に示すように速度の順序が逆転する。

図-11 脂肪酸溶液中におけるテトラリンの酸化速度に対する金属触媒濃度の効果

コバルトのように (24) 式の K の値が大きい触媒では、定常酸化速度において (10) 式が成立する。

$$-\left(\frac{dO_2}{dt}\right)_\infty = k_3 \sqrt{\frac{k_1'}{2k_6}} (RH)(Me)^{n/2} - \frac{k_1}{2} (Me)^n$$

上式に THP の分解速度から求めた k_1' の値と、限界反応速度から求めた $k_3/k_6^{1/2}$ を入れて計算を行なうと、反応速度を算出できる。有機酸溶媒を用いたテトラリンの酸化においては、表-3 に示すように計算値と実測値が

表-3 テトラリンの酸化速度の計算値と実測値の比較

$$\left(-\frac{dO_2}{dt}\right) \times 10^5 \text{ (mol/l} \cdot \text{sec)}$$

溶 媒	CoDe ₂ * 3×10 ⁻⁴ mol/l		CoDe ₂ * 1×10 ⁻⁴ mol/l	
	計算値	実測値	計算値	実測値
酢 酸	6.1	5.2	2.3	2.0
n-プロピオン酸	7.6	6.5	3.0	2.9
n-酪 酸	8.0	8.5	3.4	3.2
n-吉 草 酸	8.4	9.0	3.8	3.5
エ ナ ン ト 酸	8.8	10.1	4.7	4.1
ペ テ ル ゴ ン 酸	11.0	12.0	5.2	5.1

* デカン酸コバルト

非常に良く一致した。有機酸溶媒については、 $k_3/k_6^{1/2}$ が誘電率の関数として良い直線関係を示し、 k'' は酸の種類によってほとんど一定であるから、いくつかの酸溶媒についてある物質の k_1 と $k_3/k_6^{1/2}$ が既知であれば、種々

の酸溶媒中における酸化反応速度を精度良く推定することが可能である。

テトラリンの酸化においては、モノクロル酢酸のような誘電率の大きい強酸中では $k_3/k_6^{1/2}$ の値が大であったが²⁸⁾、触媒を徐々に不活性化作用があり、ジ-およびトリ-クロル酢酸溶媒ではまったく反応が進行しなかった。

3・4 HBr の作用

酢酸溶媒中において臭素化合物の存在下で *p*-キシレンを酸化する方法は、S.D. 法として工業的に実施されている著名な反応であり、最近多くの発表^{53)~56)}がある。詳細については他の機会にゆずるが、Ravens⁵³⁾が述べているような連鎖開始機構はエネルギー的に見てきわめてむずかしいと考えられる。

著者⁶⁴⁾が最近行なった研究によると、HBr は開始反応にはあまり効果がないが、進行反応を著しく増加させ、しかもその効果によって HBr 存在下では酸化抑制剤が無効化する特徴がある。

臭素化合物の共存下における金属触媒の状態については、太田⁵⁶⁾その他により物理化学的に検討されているが、著者の検討においても有効な触媒は Co(Br)(OAc) であり、その作用は通常の触媒と同様、HPO の分解にあると考えられる。最近、有機臭素化合物を添加した場合について反応機構に関する議論が行なわれているが、反応に影響を与えるのは HBr であるから、この場合には添加有機物の分解という反応が反応機構の議論以前の問題として考慮されねばならないであろう。

3・5 共酸化 (Co-oxidation)

A, B 2 成分の混合液を酸化するいわゆる共酸化が最近の注目を集めているが、これには二つの種類がある。一つはAの酸化生成物、たとえば過酸化物がBの酸化剤として作用する場合であり、他の一つはAのパラオキシラジカルがBからの水素引抜きを行なう場合であり、このときAは開始剤としての役割を果たしている。

前者の例としてはオレフィンのエポキシ化反応が興味深い。一方 *p*-キシレンのケトン類^{36), 37)}の存在下における酸化反応は、100°C 以下の低温でテレフタル酸を生成する反応として注目されているが、その機構はケトンの酸化生成物が $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ の反応を行ない、 Co^{3+} によって *p*-キシレンが酸化されるといわれている。しかし、詳細は不明であり、共酸化の後者の場合に相当するのではないかと考えられる。

3・6 限界反応速度に関するほかの説

触媒濃度が高くなると反応速度はついにある一定値に達することを既に述べた。限界値が (12) 式で示されることは実験的に確かめられている。

しかし、限界値が認められることについては他の説も

あり、連鎖反応の開始も停止も共に金属塩濃度の関数であって、速度式は $(a+b[\text{Me}])/(c+d[\text{Me}])$ のような形をとり、触媒濃度が高くなると b/d に近くなると考える説がある。しかし、このような考えに基づく、図-1 で触媒濃度が高い場合に起こる c の範囲の現象を触媒による連鎖停止として説明することができない。また、触媒濃度が高い場合に $[\text{Me}] \gg \text{RO}_2\cdot$ と考え、濃度が低い場合に $\text{RO}_2\cdot \gg [\text{Me}]$ とする考えに無理があり、このような速度式では 図-4, 5 の実験結果を説明できない。Tobolsky¹⁰⁾ により唱えられた限界反応速度の理論ならびに (7)~(12) 式の妥当性は、限界反応速度の実測値が ABN を開始剤して得た測定値からの理論値と一致すること、HPO 濃度が一定に保たれ⁸⁾、 $[\text{Me}]$ と HPO 濃度の関係が理論式を満足すること、限界反応速度から求めた $k_3/k_6^{1/2}$ と HPO の分解速度から求めた k' を (7) 式に入れて求めた反応速度の計算値と実測値が良く一致することなどから疑う余地がないであろう²⁸⁾。

4 連鎖停止 (termination) について

酸素圧が十分に高く、金属触媒による連鎖停止反応が起こらない場合には、連鎖停止はつぎの機構を考えればよい。

しかし、酸素圧が低いなどの理由で $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$ の段階の反応が速くない場合には、つぎのような素反応を合わせて考慮する必要があり、その場合⁶³⁾には次式が成立する。

$$\begin{aligned} \text{R}\cdot + \text{R}\cdot &\xrightarrow{k_6''} \text{non-radical} \\ \text{RO}_2\cdot + \text{R}\cdot &\xrightarrow{k_6'} \text{non-radical} \\ k_6 \cdot k_6'' = (k_6')^2 \text{ の場合には} \\ -\frac{d\text{O}_2}{dt} &= \left(\frac{r_i}{k_6} \right)^{1/2} \cdot k_3(\text{RH}) \frac{k_5(k_6)^{1/2}(\text{O}_2)}{k_5(k_6)^{1/2}(\text{RH}) + k_5(k_6)^{1/2}(\text{O}_2)} \quad (34) \end{aligned}$$

$\text{RO}_2\cdot$ 同士の停止反応については ^{18}O を用いた研究に

図-12 マンガン触媒 (デカン酸塩, $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) によるテトラリンの酸化における酸素吸収量ならびにヒドロパーオキシド生成量

よって、つぎのような機構であることが立証されている。

アセトアルデヒドの場合⁵⁸⁾：

クメンの場合⁵⁹⁾：

連鎖停止反応の特徴としてつぎのような現象が認められる。クメンの酸化⁶⁰⁾において THP は酸化抑制剤としての作用を示すが、これはクミルパーオキシラジカルが THP から水素を引き抜き、テトラリルパーオキシラジカルがすみやかな停止反応を行なうためである。

4.1 金属塩による連鎖停止反応-1

金属塩とラジカルの反応による連鎖停止機構には2種類ある。一つは酸化の初期に観察されるもので、HPO などの添加により消滅する。 Mn^{2+} によるテトラリンの酸化の場合⁴⁹⁾を 図-12 に示した。図-12 は $(\text{ROOH})_0/\text{Mn} = 1/10$ の条件であるが、長く明りょうな誘導期が観察され、誘導期の間に、きわめて徐々にではあるが HPO の増加が認められた。

誘導期は $(\text{ROOH})_0/(\text{Mn})$ の関数であり、1/1 以上では 100 sec 以内、1/10 では約 1,000 sec、1/100 では 10,000 sec 以上になる。この種の効果は通常長い誘導期の存在によって特徴づけられる。マンガンの場合、誘導期の間の溶液の色は Mn^{2+} による無色であり、反応が始まると同時に Mn^{3+} の明りょうなカッ色に変化する。

反応機構はつぎのようなものであろう。

4.2 金属塩による連鎖停止反応-2

HPO の添加などにより消滅しないもので、反応中継続的に認められる現象である。溶液中の金属触媒濃度によって定まり、たとえば、酸化が円滑に進行しているときに、さらに少量の触媒を添加するとある濃度で急激に反応が停止してしまうような効果を有する。

α -キシレン酸化の場合についての加賀美⁶¹⁾の報告を

図-13 金属触媒濃度の ρ -キシレン酸化に及ぼす効果

図-13 に示すが、コバルトは停止効果がなく、ニッケルならびにマンガンについて明りょうな停止効果が認められる。ブタン⁵⁷⁾のベンゼン溶媒中での酸化についても同様な効果が報告されている。この種の効果が存在することは、金属塩触媒による自動酸化反応においてはつねに触媒活性を濃度の関数として考慮しなければならないことを強調している。

テトラリンの酸化において、金属塩触媒の陽イオンならびに陰イオンの効果を検討した結果⁴⁹⁾を 図-14 に示す。停止効果はコバルトが最も強く、銅ではまったく停止効果を認めなかった。ほかの炭化水素については銅の停止効果が認められている場合があり⁶⁸⁾、被酸化物の種類によってまったく異なる効果があることは興味深い。

図-14 クロルベンゼン溶液中におけるテトラリンの酸化速度に対する金属触媒濃度の効果 (65°C, テトラリン 1.22 mol/l)

図-14 では陰イオンの効果も認められるが、その順はつぎのようであり、おそらく立体障害のためであろう。
decanoate > stearate > trimethylacetate

クロルベンゼン溶媒中でテトラリンを酸化し、反応速度がきわめて小さくなる臨界触媒濃度 ($Me)_c$ を求めると、($Me)_c$ はテトラリン濃度についてほぼ 1 次である⁴⁹⁾。

上式を入れて定常状態の式を解くと

$$-\left(\frac{dO_2}{dt}\right)_\infty = \frac{k_8(RH)}{2k_6} \{k_3(RH) - k_7(Me)\} \quad (35)$$

α -メチルスチレンを ABN を開始剤として酸化するときに、コバルト、マンガンおよび銅の効果を検討した結果によると、コバルトのみがある濃度範囲で反応速度を増加させ、しかも α -メチルスチレンオキドを生成するという特長があるが、マンガンおよび銅の場合ならびにコバルト濃度を 10^{-2} mol/l 以上にした場合には、図-15 に示すように連鎖停止作用があることが、二木⁶²⁾により

図-15 α -メチルスチレンの自動酸化における金属触媒濃度の効果 (70°C, ABN 0.030 mol/l, 破線は金属塩を添加しない場合の酸化速度)

報告されている。この場合、コバルトおよびマンガンの濃度が高いときには次式が成立する。

$$-\frac{dO_2}{dt} = k \frac{(ABN)^{1/2}}{Me} \quad (36)$$

4.3 酸化抑制剤 (inhibitor) について

酸化抑制剤の作用機構については、最近 Ingold⁷¹⁾ の研究によって明りょうな同位体効果が認められ、つぎのような水素引抜き機構によることが確かめられている。

自動酸化反応においてフェノール系の酸化抑制剤が生成されることがしばしば報告されている。太田⁷²⁾はトルエンの酸化において、触媒濃度が低くなると、短い反応時間の後で急速に反応速度が低下すると述べている。触媒濃度が低いと HPO 濃度が高くなり、HPO の熱分解量が多くなり、その結果フェノール系物質が多量に生成するためと考えられている。

(昭和 40 年 5 月 31 日受理)

文 献

- 1) Lundberg, "Autooxidation and antioxidants", Interscience (1961)
- 2) K.U. Ingold, "Lipid and their oxidation", Chapter 5(1962) Avi Publishing Co. Westport, Conn.
- 3) G.A. Russel, *J. Chem. Education*, **36**, 111 (1959)
- 4) 太田, 触媒工学講座, Vol. 57, (1964) 地人書館
- 5) 増尾, 有合化, **20**, 629 (1962)
- 6) 小方, 「有機化合物の酸化と還元」, (1963) 南江堂; 武上, 有合化, **21**, 858 (1963); 松浦, 鈴木, 触媒, **6**, 2 (1964)
- 7) Denisov and Emanuel, *Russian Chemical Reviews*, **29**, 1409 (1960); C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley (1957)

- 8) Y. Kamiya *et al.*, *Can. J. Chem.*, **41**, 2020 (1963)
- 9) Y. Kamiya *et al.*, *Can. J. Chem.*, **41**, 2034 (1963)
- 10) A.V. Tobolsky *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1942 (1950)
- 11) A.V. Tobolsky *et al.*, *India Rubber World*, **118**, 363 (1948)
- 12) A.E. Woodward, R.B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6189 (1953)
- 13) P. George, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 217 (1946); *Proc. Roy. Soc.*, **185**, 288 (1946)
- 14) Y. Kamiya, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 1027 (1964)
- 15) A.J. Chalk, A.H. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1214, 1235 (1957)
- 16) E. Dyer *et al.*, *J. Org. Chem.*, **23**, 1464 (1958)
- 17) M.H. Dean, G. Skirrow, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 849 (1958); D. Benson, L.H. Sutcliffe, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2107 (1959)
- 18) H. Berger, A.F. Bickel, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1325 (1961)
- 19) A.V. Tobolsky, R.B. Mesrobian, "Organic Peroxide", Interscience (1954); E.G.E. Howkins, "Organic Peroxide", (1961) E. and F.F. Son Ltd., London; 丸山, 有合化, **18**, 708 (1960); 右田ら, 同誌, **22**, 241 (1964); 徳丸, 同誌, **21**, 164 (1963); 竹本ら, 化学, **19**, 1086; **20**, 131 (1964~1965)
- 20) J.R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1027 (1959)
- 21) F.R. Mayo *et al.*, *J. Org. Chem.*, **29**, 3461 (1964)
- 22) R.E. Pincock, C.I.C. Solvation Symposium at Calgary (1964)
- 23) G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1041 (1956)
- 24) E.T. Denisov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **130**, 1055 (1960)
- 25) E. Ochiai, *Tetrahedron*, **20**, 1819 (1964)
- 26) F.W. Heaton, N. Uri, *J. Lipid Research*, **2**, 152 (1956); *Nature*, **177**, 1177 (1961)
- 27) H. Kropf, *Ann.*, **637**, 73 (1960)
- 28) 神谷, 安東, 日化 18 年会, 10328, 工化投稿中
- 29) E. Ochiai, *Tetrahedron*, **20**, 1825 (1964)
- 30) J. Wibant, A. Strong, *Proc. K. ned. Akad. Wetenschap.*, **55 B**, 207 (1952)
- 31) B.E. Erofeev, T.I. Soroko, *Russian J. Phys. Chem.*, **36**, 924 (1962)
- 32) 太田ら, 有合化, **21**, 536 (1963)
- 33) E.T. Deinson, *Academy of Sciences USSR, Phys. Chem. Sci.*, **1960**, 1
- 34) Bawn *et al.*, *Discuss. Faraday Soc.*, **14**, 181 (1953)
- 35) K.A. Chervinskii, *Ukr. Khim. Zh.*, **29** (8), 842 (1963); *C.A.*, **60**, 3864
- 36) W.F. Brill, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 837 (1960)
- 37) 山下ら, 工化, **67**, 1153 (1964)
- 38) A.A. Miller, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1017 (1956)
- 39) C. Cook, R.C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6242 (1953)
- 40) G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047 (1956)
- 41) J.L. Bolland, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 358 (1950)
- 42) C. Walling, E.A. McElhill, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2927 (1951)
- 43) F.R. Mayo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2500 (1958)
- 44) Laidler, Eyring, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **39**, 303 (1940)
- 45) D.G. Hendry, University Microfilm. Ann. Arbor. 1962, Order No. 62-4152
- 46) D.G. Hendry, G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2368 (1964)
- 47) J.A. Howard, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 1250 (1964)
- 48) J.A. Howard, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 1044 (1964)
- 49) Y. Kamiya, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 2424 (1964)
- 50) H.S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2014 (1960)
- 51) 太田ら, 工化, **63**, 768 (1960)
- 52) Lavenevskii, *Nefthim*, **1963**, 264; *C.A.*, **60**, 13111e
- 53) D.A.S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1768 (1959)
- 54) 太田ら, 工化, **65**, 1353 (1963)
- 55) 武上ら, 石油誌, **7**, 560, 723, 727 (1964)
- 56) 太田, 日化 18 年会, 工化投稿中
- 57) E.A. Blymberg, *Proc. Acad. Sci., USSR*, **136**, 153 (1961)
- 58) C.A. McDowell, S. Sifnades, *Can. J. Chem.*, **41**, 300 (1963)
- 59) P.D. Bartlett, T.G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2407 (1963)
- 60) J.R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2079 (1962)
- 61) 加賀美, 有合化, **20**, 284 (1962)
- 62) 二木ら, 日化第 18 年会 20223, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中
- 63) L. Bateman, *Quart. Rev.*, **8**, 147 (1954)
- 64) 神谷, 未発表, 昭和 40 年秋 第 8 回石油学会研究発表会
- 65) D.G. Knorre *et al.*, *Zh. Fiz. Khim.*, **29**, 710 (1955)
- 66) B. Erofeev, T.I. Soroko, *Zh. Prikl. Khim.*, **33**, 903 (1960)
- 67) R.F. Vasilief, *Academy of Sciences USSR Chem. Sci.*, **1244** (1960)
- 68) D.G. Knorre *et al.*, *Zh. Fiz. Khim.*, **33**, 877 (1959); P.W. Allen, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1906 (1961)
- 69) K.A. Chervinskii, *Ukr. Khim. Zh.*, **28**, 198 (1962); *C.A.*, **58**, 2335g
- 70) Tomiska, *Collection of Czech. Chem. Comm.*, **28**, 494 (1963)
- 71) J.A. Howard, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **40**, 1851 (1962)
- 72) 太田, 手塚, 工化, **59**, 71 (1956)
- 73) G.E. Zaikov, Z.K. Maizus, *Academy of Sciences USSR, Chem. Phys.*, 1102 (1962)