総説

フェノール類とアミン類の自動酸化

小方芳郎・森本孝

名古屋大学工学部応用化学科(名古屋市中千種区不老町)

The Autoxidation of Phenols and Amines

Yoshirō OGATA and Takashi MORIMOTO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,

Nagoya University (Furo-chō, Chikusa-ku, Nagoya)

小方氏

森本氏

1 はじめに

フェノール類とアミン類を空气中に放置しておくと、しだいに着色して、特に電子供給基を持つものでは、組成不明の黒カッ色物質に変わる。これはフェノール類やアミン類が酸素によって酸化されるからであると考えられている。

また燃料油、潤滑油、油脂、薬品などの貯蔵、保存のときに加えられる各種フェノール、アミン類は酸化防止の効果があり、自身が酸素または自動酸化の中間体であるラジカル類を吸収して、ラジカル連鎖反応を妨げるのであると考えられている。たとえば、ガソリンの酸化防止剤として2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノールやN,N'-ジ第二ブチル-p-フェニレンジアミン、N-n-ブチル-p-アミノフェノールなどが利用され、潤滑油の酸化防止には、上の化合物のほか、フェニル-α-ナフチルアミン、ジフェニルアミンなどが用いられ、食用油脂の酸化防止には、2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノールのほかトコフェロールなどのジオキシベンゼン類、ラウリルガレートなどのトリオキシベンゼン類が応用されている¹⁾。

最近では、2,6-ジメチルフェノールのアミン-銅塩触媒による自動酸化で

ポリフェニレンオキシド(PPO)樹脂が相当大規模に(General Electric社で年産1千万ポンドを計画中)製造されるようになり、生成樹脂は耐熱性、電気的特性がすぐれているので注目されている。

さらにまた写真の現像薬、メトール、ヒドロキノン、などの自動酸化もこの種の反応に属しており、重要である。

このような反応に関連して、古くからいくつかの研究はあったが、最近の有機分析手段の発達とともに、従来組織不明とされていたフェノール類、アミン類の自動酸化生成物の組成と構造がしだいに明らかになってきてい

る。本総説では以上のような工業的に重要な反応と関連をもたせながら、著者研究室における最近の研究をも含めて、文献をまとめて述べたいと思う。特に速度論、反応機構など理論の方面をやや詳細に述べる。

2 フェノール類の酸化

2.1 フェノールとアルキルフェノール類

フェノールとそのアルキル置換体の酸化生成物は複雑である。これは酸素の攻撃によって生ずるフェノキシラジカルがつぎのような共鳴形を持ち²⁾、ここに酸素分子が攻撃し、各種の結合が起こる結果である。

したがって、オルトまたはパラ位にアルキル基などがあれば、立体障害のためにその位置での結合が起こりにくくなり、生成物の種類が単純になる場合がある。たとえば2,6-ジ-第三ブチルフェノール(I)を90%エタノール中、40°C、水酸化カリウムの存在で酸素で酸化すると、3,3',5,5'-テトラ-第三ブチルジフェノキノン(II)が50%の収率で生成する³⁾。また同条件で(I)のp-位置にメチル基または第三ブチル基を置換したフェノール(III)ではヒドロ過酸化物(IV,V)が生成する³⁾。

(I) からヒドロ過酸化物が生じないのは、(I) からのラジカルは4位で C-C 結合を作る上になんら立体障害がないからであろう。これに対して、(III) や (VI) からのラジカルは立体障害のためカップリングが不可能である。また (VI) から 4-ヒドロ過酸化物が生成するのは、第三ブチル基よりも立体障害の少ないメチル基の近くに酸素がはいりやすいためであろう。(VI)の酸化を第三ブタノール-1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒で行なうと、90% エタノール中よりも約10倍速く進む。これは、前者の溶媒の方が塩基性が高く、フェノール類が完全にイオン化しているが、90% エタノール中では、pH=13 で (VI) は約20% 解離しているにすぎないためである⁴⁾。反応(4)は *m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、キノンなどによって触媒作用を受ける。ニトロベンゼン類を使用したとき、速度は触媒濃度の1次であるが、酸素の濃度に無関係となり、キノンを使用したときは酸素の1次で触媒に無関係となって、これらの作用が異なった機構によることを示している。すなわち、前者の場合には触媒とフェノール陰イオン ArO^- とから生じた複合物を、酸素がすみやかに攻撃し

$$\text{ArO}^- + \text{触媒} \xrightarrow{\text{速}} (\text{ArO} \cdots \text{触媒}) \xrightarrow[\text{速}]{\text{O}_2} \text{Ar}(\text{O}_2)\text{O}^- + \text{触媒}$$
キノンの場合には、フェノール陰イオンと酸素から複合物が作られる段階が速度を決定する。

フェノール陰イオンと *m*-ジニトロベンゼンの複合物はつぎの形のものが考えられている。

2,6-ジアルキルフェノール (IX) をニトロベンゼン中、塩化第一銅-ピリジン触媒を用いて酸素で常温常圧で酸化すると、ポリフェニレンオキシド (X) またはジフェノキノン (XI) が生じる⁵⁾。

R および R' がメチル基であると、85% の収率でポリエーテルが得られるが、第三ブチル基では97% の収率でジフェノキノンが生じる⁶⁾。表-1 および表-2に見られるように、R, R' が大きな基になるに従ってポリエーテルの収率が減じ、ジフェノキノンの収率が増す。これも立

表-1 2,6-ジアルキルフェノールの酸化生成物中のポリエーテルの収率

R	R'	ポリエーテル収率(%)	分子 量
Me	Me	85	31,000
Me	Et	82	25,400
Me	<i>i</i> -Pr	62	15,350
Et	Et	81	32,000
Me	MeO	60	13,100
Ph	Ph	46	—

表-2 2,6-ジアルキルフェノールの酸化生成物中のジフェノキノンの収率

R	R'	ジフェノキノン収率(%)
Me	<i>t</i> -Bu	45
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	53
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	97
MeO	MeO	74

率で体障害によって説明できる。すなわち R, R' がメチル基のように小さいものでは C-O 結合が生じうるものに反し、第三ブチル基ではこれが不可能なためである。

2,6-ジメチルフェノールをピリジン中、塩化第一銅の存在で酸素酸化するとき、ポリエーテルの重合度は反応の進行とともに増す。その増加は反応の終点近くで特に著しい⁷⁾ (表-3)。

表-3 2,6-ジメチルフェノール自動酸化の中間体

時間 (min)	アルカリ可溶性生成物収率(%)	ポリエーテル収率(%)	重 合 度
2	53.9	15.3	2.29
4	36.7	31.8	4.12
6	10.0	54.4	6.33
8	4.9	75.9	8.49
11	—	89.7	15.9
14	—	94.6	200

このことは、反応の終わりでは、ポリマーとモノマーとの反応(6)よりも、ポリマー間の反応(7)が重要であることを示しているのであろう。

2,6-ジメチルフェノールの二量体および三量体の縮合で高分子量のポリエーテルが生成するから、上式(7)の反応は可能であると思われる。

2.2 レゾルシン類の酸化

レゾルシン (I) を水中、水酸化カリウムの存在で酸化すると、ケイ光のある物質が得られるが、キノン類は得られない。しかし水酸化カリウムの代わりにアンモニアを存在させると、主生成物として 7-オキシフェノキサゾン-2 (II) と少量の 7-アミノフェノキサゾン-2 (III) が得られる⁸⁾。

2,3-ジメチルレゾルシン (IV) の自動酸化でも同様な結果が得られている⁹⁾。

レゾルシンの *m* 位にメチル基を持ったオルシノール (VI) を水酸化カリウムの存在で酸化すると、2種のキノン (VII) と (VIII) が 3:7 の割合で、収率 50% で生じる¹⁰⁾。

同様にメチル基を第三ブチル基に変えても、この反応が行なわれる¹¹⁾。

図-1

2.3 ヒドロキノン誘導体の酸化

ヒドロキノン類の酸化についてはすでに書かれている¹²⁾ので省略するが、置換ヒドロキノン類の酸素酸化の速度の半減期と酸化還元電位の間には、図-1 のような直線関係がある⁹⁾。

3 アミン類の酸化

3.1 芳香族第一アミン類の酸化

アニリンを空気中の酸素で酸化すると、アゾベンゼンが生じる¹³⁾。そして金属イオンやアルカリの存在で促進

される。ピリジン中、塩化第一銅の存在で、アニリンを酸素酸化すると、60~75% の収率でアゾベンゼンが生じる¹⁴⁾。また *p*-トルイジンを同じ条件で酸化すると、95% の高収率で *p,p'*-アゾトルエンが得られる¹⁵⁾。これに対し一般にオルト置換アニリン類からの相当するアゾベンゼンの収率は低い。たとえば、*o*-トルイジンからは 20%, *o*-アニシジンからは 16% のアゾベンゼンが得られるにすぎない。

塩化第一銅をピリジン中で空気によって酸化し、ついでアニリンを入れ、窒素気流中でかくはんしても同様にアゾベンゼンが得られる。このことから、この反応における実際の酸化剤は塩化第一銅とピリジンの複合物であり、つぎの機構が考えられている¹⁴⁾。

Cu(II)Cl^+ は塩化第一銅とピリジンの複合物を酸化すると生成すると考えられる。

塩化第一銅の代わりに酢酸第一銅を用いると、この酸化は起こらない¹⁴⁾。これは塩化第二銅の塩素イオンは置換されやすい¹⁶⁾が、酢酸第二銅の酢酸イオンは簡単に置換されないためであろう。

アニリンの酸化反応はアルカリによっても促進される。トルエン中、アルカリアルコールの存在でアニリンを酸化すると、アゾベンゼンが得られる¹⁷⁾。トルエン中、置換アニリン類の酸化でのアゾ化合物の収率はつぎのようである。H 20%, *p*-CH₃ 52%, *o*-CH₃ 27%, *p*-CH₃O 56%, *m*-CH₃O 37%, *o*-CH₃O 43%, *p*-Cl, 37%, *o*-Cl 32%, *p*-(CH₃)₂N 45%

p-トルイジンをういたとき、触媒の活性はつぎのような順序で減少する。

これはあとで述べるように、誘電率の大きな溶媒であるジメチルスルホキシドを用いると収率が良くなることから、その触媒能の大きいものほど有効なためであると思われる。

この反応機構はつぎのように考えられている¹⁷⁾。

同じこの反応をカリウム-第三-ブトキシドの存在で、ジメチルスルホキシド-第三-ブタノール混合物中に行なうと、87%の収率でアゾベンゼンが得られることが見出されている¹⁸⁾。

同じ第一アミンである α -および β -ナフチルアミンをトルエン中、カリウム-*t*-ブトキシドの存在で酸化すると、ジベンゾフェナジンが得られる¹⁷⁾。収率はそれぞれつぎのようである。1-ナフチルアミン 79%，2-ナフチルアミン 77%，3-メトキシ-2-ナフチルアミン 87%，5-メトキシ-1-ナフチルアミン 72%。

この反応機構はアニリンのものと同様している¹⁷⁾。

水中、25°C、第二銅イオンの存在で *o*-フェニレンジアミンを酸素酸化すると、つぎのように 5,5'-ジヒドロ-2-アミノ-3-イミノフェナジンが得られる¹⁹⁾。

o-フェニレンジアミンは第二銅イオンが存在しても、窒素中ではフェナジンは生成せず、つぎのような平衡で 1:1 と 2:1 の複合物を作っている。

速度は計算によって求めた 2:1 の複合物の濃度に比例することから、酸化は 2:1 複合物と酸素との速度決定反応を含むと考えられる。

3.2 フェニルヒドロキシルアミンの酸化

フェニルヒドロキシルアミンはニトロベンゼンの亜鉛末還元で製造せられ²⁰⁾、またアニリンのカルー酸または過酸化水素による酸化生成物の一つである²¹⁾。これはアニリンよりもはるかに酸化され易い。たとえば、エタノール中、過酢酸で酸化するとき、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ の速度定数の比は約 6 である²²⁾。

フェニルヒドロキシルアミン ($pK_a=3.3^{22)}$) はアニリン ($pK_a=4.6^{23), 24)}$ よりも塩基性が小さく、また分極性が大いとは考えられないから、陰性試薬としての活性はアニリンよりも小さいはずであるが、実際はニトロソベンゼンとの反応では逆に なっている^{25), 26)}。これはフェニルヒドロキシルアミンの隣接した窒素原子と酸素原子の不共有電子対が互に反発して基底状態のエネルギーを高めるためであろう²²⁾。この効果は α -効果(alpha effect) と呼ばれる²⁴⁾。酸化に対しても同じことがいえる。すなわち陰性攻撃では遷移状態で陰性試薬から不完全陰電荷が基質に与えられるのに対して、酸化では、基質が酸素に電子を与えるのであるから、同様にフェニルヒドロキシルアミンはアニリンよりも酸化されやすいと思われる。

メタノール中、フェニルヒドロキシルアミンを酸素酸化すると、アゾキシベンゼンが得られる²⁷⁾。

反応速度はフェニルヒドロキシルアミンの化学量論的濃度 ($a-x$) (a : フェニルヒドロキシルアミンの初濃度) と、酸素の分圧に比例する。

$$-\frac{dp}{dt} = k_M(a-x)p, \quad p: \text{酸素の分圧} \quad (2)$$

k_M は反応の進行とともに増加するが、基質の初濃度および酸素の分圧を変えても k_M が一定であることから、式 (2) が成立することがわかる (表-4)。

表-4 メタノール中でのフェニルヒドロキシルアミンの自動酸化の開始時における二次速度定数

フェニルヒドロキシルアミンの初濃度 (M)	酸素の初分圧 (mmHg)	$k \times 10^3$ ($M^{-1}min^{-1}$)
0.6669	304	2.20
1.1433	304	1.98
1.4890	311	2.02
0.6570	203	2.06
1.1850	500	1.96
0.4810	660	2.04
0.9140	203	6.10^{ab}
0.4676	212	6.52^{ab}
0.5960	302	6.10^{ab}

a) NH_3-NH_4Cl メタノール緩衝溶液, pH=8.2 での自動酸化の速度定数

アルカリの存在下では速度は式 (3), 酸の存在下では式 (4) で示されることがわかった (図-2, 表-5)。

図-2 フェニルヒドロキシルアミン自動酸化でのアルカリの影響 (メタノール, 35°C)

表-5 フェニルヒドロキシルアミン自動酸化の酸度効果 (90% メタノール中, $p=500$ mmHg, 35°C)

$[C_6H_5NHOH]_0$ (M)	$[HCl](M)$	$k \times 10^3$ ($M^{-1}min^{-1}$)	$k_{HCl} \times 10^3$ ($M^{-1}min^{-1}$)
1.0149	なし	0.734	0.734
1.0385	0.0203	0.637	0.643
1.0635	0.1174	0.570	0.657
1.0299	0.5870	0.293	0.679
0.8827	0.4813	0.306	0.672
1.5431	0.9626	0.298	0.795
0.9802	1.174	非常に遅い	
0.3997	0.4813	非常に遅い	

$$a) -\frac{dp}{dt} = k_{HCl} [C_6H_5NHOH] - [HCl] p$$

$$-\frac{dp}{dt} = \{k_M + k_B [OCH_3^-]\} (a-x) p \quad (3)$$

$$-\frac{dp}{dt} = k [C_6H_5NHOH] - [H^+] p \quad (4)$$

フェニルヒドロキシルアミンはつぎのように、アルカリまたは酸と平衡にある。

速度式からみて、酸化される速度はプロトン化フェニルヒドロキシルアミンでは非常に小であり、主として遊離のフェニルヒドロキシルアミンとその共役塩基が酸化されると考えられる。すなわち、速度式は (2), (3), (4) であるから、速度決定段階は酸素と両基質の反応段階 (7) と (8) だと考えられる。

および

メタノールは溶媒で、過剰に存在するから、 $[CH_3OH]$ は一定で式 (5) から、

$$K_5 = \frac{[C_6H_5\bar{N}OH]}{[C_6H_5NHOH][OCH_3^-]} \quad (9)$$

また式 (6) から

$$K_6 = \frac{[C_6H_5NH_2OH]}{[C_6H_5NHOH][H^+]} \quad (10)$$

フェニルヒドロキシルアミンの初濃度を a , 反応した濃度を x とすると、

$$(a-x) = [C_6H_5NHOH] + [C_6H_5\bar{N}OH] + [C_6H_5NH_2OH] \quad (11)$$

式 (9), (10), (11) から

$$(a-x) = [C_6H_5NHOH] \{1 + K_5 [OCH_3^-] + K_6 [H^+]\} \quad (12)$$

したがって

$$[C_6H_5NHOH] = \frac{a-x}{1 + K_5 [OCH_3^-] + K_6 [H^+]} \quad (13)$$

また式 (13) を (9) に代入して

$$[C_6H_5\bar{N}OH] = \frac{K_5 [OCH_3^-] (a-x)}{1 + K_5 [OCH_3^-] + K_6 [H^+]} \quad (14)$$

p を酸素の分圧とすると、 p は $[O_2]$ に比例するから、速度式はつぎようになる。

$$\begin{aligned} -\frac{dp}{dt} &= k_7 [C_6H_5NHOH] p + k_8 [C_6H_5\bar{N}OH] p \\ &= \frac{k_7 + k_8 K_5 [OCH_3^-]}{1 + K_5 [OCH_3^-] + K_6 [H^+]} (a-x) p \end{aligned} \quad (15)$$

酸もアルカリも存在しないメタノール中では、反応 (5), (6) は無視できると考えられるから、速度式は (2) となる。一方、アルカリの存在では反応 (6) は無視でき、 $K_5 [OCH_3^-] \ll 1$ と考えられるから、式 (3) の速度式が得られる。酸の存在では、反応 (5) が無視され、式 (6) の平衡定数は非常に大きいことがわかっているから²⁶⁾, $[C_6H_5NH_2OH]$ はほぼ $[H^+]$ に等しい。したがって式 (10) から

$$a-x = [C_6H_5NHOH] + [H^+] \quad (16)$$

これから式 (4) が得られる。

反応速度はラジカル開始剤や吸収剤を添加しても何ら影響がない (表-6)。したがって、この反応はラジカル

表-6 フェニルヒドロキシルアミン自動酸化でのラジカル開始剤と吸収剤の影響
($p^\circ=660$ mmHg, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}]^\circ=0.5$ M, 35°C)

添 加 物	添加物の濃度 (M)	$k \times 10^3$ ($\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$)
アゾビスイソブチロニトリル	0.0052	2.17
アゾビスイソブチロニトリル	0.0143	1.90
過 酸 化 ペ ン ゾ イ ル	0.0068	2.17
ヒ ド ロ キ ノ ン	0.0082	2.19
ヒ ド ロ キ ノ ン	0.0251	2.29
ペ ン ゾ キ ノ ン	0.0095	2.10
β -ナ フ ト ー ル	0.0061	2.23

中間体を通るが、その連鎖の長さはきわめて短いことがわかる。これらのことから、反応 (5), (6), (7), (8) のあと、つぎの機構が考えられる。

生成した $\cdot\text{O}_2^-$ はさらに フェニルヒドロキシルアミンを酸化して $\text{O}_2^\bullet$ (すなわち H_2O_2) となり、生じた $\text{O}_2^\bullet$ もさらにアミンを酸化する (21) と思われる。

メタノール中での置換フェニルヒドロキシルアミンの酸化はハメット則を満足し、 $\rho = -1.56$ である (図-3)。すなわち電子供給基は反応を促進するが、これは酸素が電子を奪う段階が全速度を決定すると考える上の機構と一致している。一方アルカリが存在すると、式 (3) の k_B は σ と直線関係にない。これは $k_B = k_s \times K_s$ であっ

図-3 置換基効果 (フェニルヒドロキシルアミン自動酸化)

図-4 フェニルヒドロキシルアミンの自動酸化の速度に及ぼす金属塩の影響

図-5 フェニルヒドロキシルアミンの自動酸化の速度定数に及ぼす銅塩濃度の影響 (メタノール, 35°C)

て、 k_s は電子供給基によって大きくなるのに対し、 K_s は電子供給基がつくと小さくなるためであろう。この反応は金属イオンによって促進され、第二銅イオンの作用が最も大きい (図-4)。

金属イオンの活性の順序はつぎのようである。

触媒として、第二銅

イオンを加えたとき、速度式はアルカリの場合と同様、速度の和の形で表わされる (図-5)。

$$-\frac{dp}{dt} = \{k_M + k_C[\text{Cu}^{2+}]\}(a-x)p \quad (21)$$

したがって、アルカリと第二銅イオンが同時に存在するときには、一般的につぎのように書かれるであろう。

$$-\frac{dp}{dt} = \{k_M + k_B[\text{OCH}_3^-] + k_C[\text{Cu}^{2+}]\}(a-x)p \quad (22)$$

ヒドロキノンやジフェニルアミンのようなラジカル吸収剤が存在しても速度は変わらないから、この場合にもその連鎖は非常に短いことがわかる。また銅イオンはアミン類と複合物を作りやすいことから、反応機構はつぎのようであると推定された²⁸⁾。

このとき、同時に非触媒反応 (7) も起きている。

塩酸を添加すると、反応は非常に遅くなるが、酸の濃度を 10 倍変化 ($1.36 \times 10^{-3} M \sim 1.36 \times 10^{-2} M$) しても速度は変わらない (表-7)。塩化リチウムを添加した場合にも同じ結果が得られる。これは多分、過剰の塩素イオンのために反応 (24) の右辺の複合物が分解され、溶解度の小さい塩化第一銅となって銅イオンが系外に去るためだと思われる。

表-7 第二銅イオンの存在でのフェニルヒドロキシルアミン自動酸化への酸と塩の影響 (メタノール中, 35°C)

$[C_6H_5NHOH]$ (M)	p° (mmHg)	酸または塩	その濃度 (M)	$k \times 10^3$ ($M^{-1}min^{-1}$)
0.3039	220	HCl	0.3396	非常に遅い
0.3111	212	"	0.0678	1.70
0.3014	217	"	0.0136	2.40
0.3002	211	"	0.00136	2.50
0.8006	301	"	0.00136	2.22
0.3186	215	LiCl	0.00083	2.49
0.7537	314	"	0.00083	2.34
0.4943	320	LiNO ₃	0.001021	7.78

3.3 その他の窒素化合物の酸化

2,3-ジエチルインドール (I) を日光と空気に数日間さらしておくと、2-アセチル-3-エチルインドール (II) が生成する²⁹⁾。

ところが石油エーテル中で空気にさらしておくと、24 hr でほとんど定量的に、2,3-ジエチル-3-ヒドロパーオキシインドレニン (III) が生成する。

これを酢酸エテル中で分解すると、52% の収率で (II) が生成する。このことから (III) は 2,3-ジエチルインドールの自動酸化の中間体であると推定された²⁹⁾。

2-ベンジル-3-フェニルインドール (IV) を酢酸エテル中で空気によって酸化すると、3-フェニルジオキシインドール (V) が生成するが、このとき白金を分散させると 2-ベンジル-3-フェニルインドール (VI) が生じ

る³⁰⁾。

この反応機構としてつぎのようなものが考えられている²⁹⁾。

白金が存在するとケトンまで酸化されるから、白金はヒドロ過酸化物の分解を促進するか、または (X) の段階で配位してこの遷移状態を安定化するのであると推定される。

2-イソプロピル-3-メチルインドール (XIII) の酸化によって 2-イソプロピル-3-メチル-3-ヒドロパーオキシインドレニン (XIV) とオキシインドール (XV) が生じる³¹⁾。

これらの事実から、アミン類の酸化もヒドロ過酸化物を通して進むらしいことがわかる。このことはニコチンの酸化でも見出されている^{32,33)}。

シクロヘキシリデン-2-カルバミルシクロヘキサ-1-エニルアミン (XVI, R=H) をクロロホルム中で酸化すると、約 50 min で 1 mol の酸素を吸収し、収率 87% で過酸化物 (XVI, R=H) が生成する。このときナフテン酸コバルトが存在すると、反応が促進され、5 min 以内に反応は終わる³⁴⁾。

収率 R : H(87%), CH₃(73%), C(CH₃)₃ (定量的)

N,N-ジメチルアニリン (XVIII)³⁵⁾, N-アリールテトラヒドロイソキノリン (XX)³⁶⁾ の酸化でも次式のように過酸化物が得られている。

3.4 脂肪族アミン類の酸化

トリブチルアミン (I) をジアルキル過酸化物または紫外線を用いて酸素で酸化すると、ジブチルアミン (II), 酪酸 (III), およびトリブチルアミン-N-オキシド (IV) が生じる³⁷⁾。

また各種のトリアルキルアミンの酸化の速度はつぎのような順序で増加する³⁷⁾。

反応は酸素が窒素原子の不共有電子対から電子を引き抜くことによって起こる。したがって窒素原子上の電子密度が高いものほど反応は速いはずである。電子的効果のみから考えると、トリブチルアミンが最も速いはずであるが、同時にこれは立体障害も大きいいため、リトプロピルアミンよりも反応性が低下するのであろう。

なお自動酸化とは異なるが、トリ-n-ブチルアミンをオゾンで酸化すると、溶媒や温度の変化により異なった生成物ができる³⁸⁾。

塩酸-N,N-ビス(β-クロルエチル)ヒドラジン (V) を酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中、酸素で酸化すると、グリオキシル-ビス-[ビス(β-クロルエチル)]ヒドラジン (VI) が生成する³⁹⁾。

4 酸化防止作用の機構

自動酸化は一般につぎのような連鎖機構で進行する。

このとき酸化防止剤が存在するとつぎのような反応が起こって連鎖を停止し、酸化の進行が停止される。

アミン類およびフェノール類は有効な酸化防止剤であって古くから研究されている。テトラリンの自動酸化の際、酸化防止剤が存在すると誘導期が長くなり、その長さはアミン類では濃度に比例し、フェノール類では濃度の 1.6 乗に比例する⁴⁰⁾。種々のアミン類およびフェノール類の酸化防止能を表-8 に示す。

表-8 テトラリンの酸化におけるアミン類とフェノールの酸化防止能 (アゾビスイソプロピロニトリル開始剤)

酸化防止剤	濃度 (wt%)	誘導期 (min)	酸素吸収速度 (ml/min / 100 g)	
			初期	後期
なし	—	0	78	78
m-フェニレンジアミン	0.1	43	10.4	63
p-フェニレンジアミン	0.1	69	3.8	63
α-ナフチルアミン	0.1	18	7.2	73
β-ナフチルアミン	0.1	19	4.4	85
ジフェニルアミン	0.1	11	8.5	64
N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	0.025	131	0	71
2,6-ジ第三ブチル-4-メチルベンゼン	0.05	100	0	71
α-ナフトール	0.01	74	0	60
ピロガロール	0.05	102	0	63
ヒドロキノン	0.05	49	0	83

表-8 に見られるように、フェノール類では誘導期の間はほとんど酸素を吸収しないのに対して、アミン類ではわずかではあるが酸素を吸収する。すなわち反応の禁止ではなく遅延である。シクロヘキサノールの酸化でもほとんど同じ結果が得られるが、この場合にはアミン類でもその誘導期中は酸素を吸収しない⁴¹⁾。しかしアミン類やフェノール類以外の酸化防止剤では一部を除いてシクロヘキサノール酸化の妨害の際、その誘導期中に多少酸素が吸収される⁴¹⁾。このことからアミン類やフェノール類は効率のよい酸化防止剤であることがわかる。一方ベンズアルデヒドの酸化では、酸化防止剤が存在しても誘導期は認められず、速度が遅くなるのみである⁴²⁾。

これらの結果は酸化の速度が、ベンズアルデヒド>テトラリン>シクロヘキサノールであって、ベンズアルデ

セドでは連鎖生長反応と連鎖停止反応が競争的に起こるためであろう。

クロルベンゼン中でアゾニトリル誘発のテトラリン RH の酸化が N-メチルアニリンやフェノールで妨害される時、その酸化初速度は、定常状態法を用いると、次式で示される。

$$v = k[\text{RH}][\text{RO}_2\cdot] = k[\text{RH}] \left\{ \frac{fk_1[\text{誘発剤}]}{k'[\text{酸化防止剤}]} \right\}^{1/2} \quad (8)$$

k は生長反応速度定数、 f は誘発効率、 k_1 は誘発剤の分解速度定数である。

ここで停止速度定数 k' の相対値を種々の置換フェノールおよび置換アニリンについて測定すると、この k' はハメット式をほぼ満足し、その ρ 値は -3.7 という負の値である⁴³⁾。たとえば *p*-ニトロ-N-メチルアニリンの k' はきわめて小であり、*p*-メトキシ-N-メチルアニリンのそれは大である。

フェノール類は空気の下でメタクリル酸メチルの重合を妨害するが、この作用も酸化防止剤として働いていることが見出されている⁴⁴⁾。その他ゴムなどの高分子化合物の酸化防止剤としてもフェノール類やアミン類がよく使用される⁴⁵⁾。

酸化防止機構については二つの説、すなわち水素引き抜き機構と複合物生成機構とがあって、どちらもとも決まっていない。最初考えられたのは過酸化ラジカルによる水素引き抜き機構である⁴⁶⁾。

ところが N-重水素化-N-メチルアニリンおよび N-重水素化-ジフェニルアミンがクロルベンゼン中、クメンとテトラリンの酸化を妨害するとき同位元素効果が見られないことから、フェノールと過酸化ラジカルから複合物が生成し、これが別の過酸化ラジカルと反応して不活性物質になる機構が提案された⁴⁷⁾。

$[\text{RO}_2\cdot \leftarrow \text{AH}]$ は電荷移動の活性化複合物を示す。その速度決定段階は複合物生成段階 (10) である。

クメンの自動酸化に及ぼす 2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノールの妨害作用がくわしく研究された結果、水素引き抜き機構を支持する結果が得られた⁴⁸⁾。重水素で置換したフェノールの濃度を高くすると速度論的同位元素効果は順次大きくなる。たとえば、70°C、アゾビスイソブチロニトリルの濃度 $0.34 M$ でクメンを酸化する際、重水素で置換した置換フェノールの濃度がそれぞれ 1×10^{-2} , 2×10^{-2} , $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のとき、 k_H/k_D の比は 1.6, 1.8, 2.2 と増す。さらにこのとき D_2O が存在すると k_H/k_D の比は大になり、4.2 以上であることを見出している。これから水素引き抜き機構から予想される同位元素効果が実際には小であったり、なかったりするの重水素置換フェノール類と少量存在する水または酸

化生成物との間の速い水素-重水素交換によるものであると推定されている。

スチレンの自動酸化のときに 2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノールを用いると $k_H/k_D = 10.6$ が得られ、その活性化エネルギーは酸化防止剤の濃度が小のとき 9.4 kcal/mol、濃度が大的とき 36.95 kcal/mol で、酸化防止剤の濃度とともに活性化エネルギーが増加する。また重水 (D_2O) が存在すると、温度に関係なく酸素の吸収速度が 50% 増す。これらの事実は重水素 (D) がフェノール性水素とすみやかに交換する結果と一致している⁴⁹⁾。同位元素効果はフェノール類ばかりでなくアミン類でも見られる。たとえば、ブタジエン-スチレン共重合体 (SBR) の酸化では、ジフェニルアミンで $k_D/k_H = 0.78 \pm 0.06 (90^\circ\text{C})$ 、N-フェニル-2-ナフチルアミンで 0.87 ± 0.05 が得られている⁵⁰⁾。スチレンの重合でも 1-ナフトールを用いると同位元素効果が見られる⁵¹⁾。その他水素引き抜き機構はハメットの σ 値との関係、フェノール-過酸化ラジカル間の電荷移動型複合物の安定性の計算、フェノール性水素とジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルとの反応性、酸化電位などからも支持される⁵²⁾。

一方連鎖停止が複合物生成によって起こるという証拠は自動酸化の速度論的研究から得られる。もし酸化防止の機構が水素引き抜きであれば、酸素吸収速度は開始剤 IN と基質 RH の濃度に比例し、防止剤 AH の濃度に反比例するはずである (式 12)。複合物生成機構ならば開始剤の濃度の平方根、基質の濃度に比例し、酸化防止剤の濃度の平方根に反比例する (式 13)。

$$-\frac{dp}{dt} = k_H(\text{IN})(\text{RH})/(\text{AH}) \quad (12)$$

$$-\frac{dp}{dt} = k_C(\text{IN})^{1/2}(\text{RH})/(\text{AH}) \quad (13)$$

クメンの自動酸化に及ぼすトリアルキルアミン⁵³⁾およびジフェニルアミン⁵⁴⁾の妨害作用が速度論的に研究され、複合物生成機構から計算した値と実測値が良く一致することが見出された。シクロヘキサノールの酸化に及ぼす α -ナフトールの妨害作用でも同様な結果が得られている⁵⁵⁾。トリ-第三ブチルフェノキシラジカルをイソオクタン中で空気にさらし、これを E.S.R. でみると別のラジカル (相当するパーオキシラジカル) が生じ、このパーオキシラジカルの生成速度と消失速度が等しいことが見出された⁵⁶⁾。これらの事実からも複合物生成機構が支持される。また種々のモデルを考えて行なった量子化学的計算からも、複合物機構が妥当であるという⁵⁷⁾。メタクリル酸メチルの重合がヒドロキノン、1,4-ナフタレンジオール、ベンゾキノンによって妨害されるときにも中間体として、フェノールと連鎖ラジカルの付加複合物が考えられている⁵⁸⁾。

テトラリンの酸化のとき、酸化防止剤としてフェノー

ルを用いると、酸素吸収速度は開始剤の濃度に比例し、フェノールの濃度に反応例するが、基質の濃度に対しては1乗でなく3/2乗に比例する⁵²⁾。この事実は水素引き抜きおよび複合物生成機構では説明できない。このためにLloydらは“選択的防止作用”(selective inhibition)機構を提案している。すなわちフェノールは妨害作用が弱いので、開始剤の分解から生じるラジカルとは反応できるが、連鎖の途中に生じるテトラリンラジカルまたはテトラリン過酸化ラジカルとは反応しない。このとき連鎖は(4)および(14)で停止される。

定常状態の仮定を用いると式(15)が得られ実験結果と一致する。

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_4(nk_1k_2/2k_3k_4)^{1/2}(IN)^{1/2}(RH)^{3/2}(AH)^{-1/2} \quad (15)$$

INは開始剤、RHは基質、AHは酸化防止剤である。

この結果はまたフェノキシラジカル(A $\cdot$)が連鎖移動を起こすと考えても説明できる⁵⁹⁾。

しかし連鎖移動は反応(16)よりもフェノキシラジカルと過酸化ラジカルとの反応(18)の方が重要であるといわれている⁶⁰⁾。

本稿の執筆に当たり、協力して下さった松山一夫君に謝意を表する。(昭和40年1月21日受理)

文 献

- 自動酸化の防止剤の総説は、太田、平川、豊口、小森、榎原、富山、野上、久保田、栗原、有合化、**13**, 501 (1955); W.O. Lundberg, "Autoxidation and Antioxidant", (1962) Wiley
- E. Müller, K. Ley, W. Kiedaisch, *Ber.*, **87**, 1605 (1954)
- H.R. Gersmann, A.F. Bickel, *J. Chem. Soc.*, 2711 (1959)
- H. Gersmann, A.F. Bickel, *J. Chem. Soc.*, 2356 (1962)
- A.S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959)
- A.S. Hay, *J. Poly. Sci.*, **58**, 581 (1962)
- G. Endres, J. Kwiatek, *J. Poly. Sci.*, **58**, 593 (1962)
- H. Musso, I. Seeger, V.I. Záhorský, *Angew., Chem.*, **73**, 434 (1961)
- H. Musso, D. Massen, *Chem. Ber.*, **95**, 2831 (1962)
- H. Musso, *Chem. Ber.*, **91**, 349 (1958)
- H. Musso, *Angew. Chem.*, **75**, 965 (1963)
- 小方, "有機化合物の酸化と還元", p. 125 (1963), 南江堂
- R. Anschütz, G. Schulz, *Ber.*, **10**, 1803 (1877)
- 木下ら, 工化, **62**, 1387 (1959); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 777 (1959); *ibid.*, 780 (1859)
- A.P. Terent'ev, Ya. D. Magilyanskii, *Zhur. Obshchei. Khim.*, **28**, 1959 (1958)
- H. Taube, *Chem. Revs.*, **50**, 69 (1952)
- L. Horner, J. Dehnert, *Chem. Ber.*, **96**, 786 (1963)
- G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2652 (1962)
- K. Wülhrich, S. Fallab, *Helv.*, **47**, 1440 (1964)
- "Org. Syn.", Coll. Vol. I, 2nd Ed., p. 445 (1956), John Wiley & Sons Inc.
- R.C. Fuson, "Reactions of Organic Compounds," p. 239 (1962), John Wiley & Sons Inc.
- K.M. Ibne-Rasa, J.O. Edward, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 763 (1962)
- W.P. Jenks, J. Carriuolo, *ibid.*, **82**, 1778 (1960)
- J.O. Edwards, R.G. Pearson, *ibid.*, **84**, 16 (1962)
- 小方, 高木, *ibid.*, **80**, 3591 (1958)
- 小方, 土田, 高木, *ibid.*, **79**, 3397 (1957)
- 小方, 沢木, 実生, 森本, *ibid.*, **86**, 3854 (1964)
- 小方, 森本, *J. Org. Chem.*, **30**, 597 (1965)
- E. Leete, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3645 (1961)
- F.Y. Hsiuek, E. Leete, *Tetrahedron Letters*, 2013 (1963)
- H.H. Wasserman, *Tetrahedron Letters*, 2009 (1963)
- R.H. Linnell, *Tabaco Sci.*, **4**, 89 (1960) [*C.A.* **54**, 18893 (1960)]
- F.P. Gavin, R.H. Linnell, *Tabaco Sci.*, **6**, 28 (1962) [*C.A.* **57**, 15064 (1963)]
- A.F. McKay, J.M. Billy, E.J. Tarlton, *J. Org. Chem.*, **29**, 291 (1964)
- E. Schmitz, *Chem. Ber.*, **93**, 614 (1960); L. Horner, K.H. Knapp, *Ann.*, **622**, 79 (1959)
- A. Rieche, *Chem. Ber.*, **97**, 195 (1964)
- M.J.W. Stratford, V.S. Dept. Com. Office Teck. Seiv. P.R. Rept., 144250 (1959) p. 46
- H.B. Henbest, M.J.W. Stratford, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 711
- W. Schulze, G. Letsch, *Chem. Ber.*, **94**, 2755 (1961)
- 根来, 沢田, 工化, **67**, 1172 (1964)
- 根来, 沢田, 赤松, 工化, **67**, 1168 (1964)
- 根来, 井藤, 工化, **67**, 1175 (1964)
- G.H. Hammond, C.E. Booser, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3238 (1955)
- R.G. Caldwell, J.L. Ihring, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2878 (1962)
- 増尾, 工化, **67**, 1113 (1964)
- J.L. Bolland, P. ten Haave, *Discussions Faraday Soc.*, **2**, 252 (1947)
- C.E. Booser, G.H. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3861 (1954); *ibid.*, **77**, 3233, 3238 (1955)
- K.U. Ingold, J.A. Harward, *Nature*, **195**, 280 (1962)
- J.A. Haward, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **40**, 1851 (1962)
- J.R. Shelton, E.T. McDonel, J.C. Cranc, *J. Poly. Sci.*, **42**, 289 (1960)
- M.P. Godsay, G.A. Harpell, K.E. Russel, *J. Poly. Sci.*, **57**, 641 (1962)
- W.P. Lloyd, C.E. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1491 (1964)
- J.R. Thomas, *ibid.*, **85**, 593 (1963)
- J.R. Thomas, C.A. Tolman, *ibid.*, **84**, 2930 (1962)
- E.T. Denisov, *Zh. Fiz. Khim.*, **38**, 639 (1964) [*C.A.* **61**, 2928 (1964)]
- G.M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4385 (1964)
- 福井ら, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 541 (1963)
- R.G. Caldwell, J.L. Ihrig, *J. Poly. Sci.*, **46**, 507 (1960)
- L.R. Mahoney, F.C. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2346 (1963)
- J.R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4807 (1964)