自動酸化反応の反応機構と結合エネルギー

高 橋 詢*

Reaction Mechanism of Autoxidation and Bond Energies

Makoto TAKAHASHI

1. ま え が き

1-1

通常自動酸化反応と呼ばれている反応を厳密に定義することは困難であると思われるが、本来は空气中に放置しておくとも自然に進行する酸化反応を意味するものであろう。しかし自動酸化反応の反応機構が次第に明らかになってきた現在としては、自動という言葉はあまり適当ではなく、酸素による酸化反応とでも呼んだ方がよいと思われるが、ここでは一般に用いられている自動酸化反応という言葉を用いることにした。酸素による酸化反応には自動酸化反応とともに、燃焼とよばれる反応がある。燃焼と自動酸化との間には反応機構に共通点が非常に多く、明確な相違はないように思われる。もしこの間に区別をするとすれば、前者が通常気相均一反応であるのに対して、後者は液相気相の二相の共存する反応であるという点であろう。このような相の相違はまた反応温度の相違ともなってくるが、これはある意味では副次的なもので、潤滑油の場合のように 200°C 内外の自動酸化反応もあり、一方最近では 300°C 付近の低温における炭化水素の燃焼の研究も盛んに行われるようになっている。このように自動酸化反応と燃焼との間には密接な関係があるといえると思うが、本稿においては主として自動酸化反応の問題を取り扱うこととする。

1-2 自動酸化反応におけるおもな問題点

本稿においてはまず第 2 節において自動酸化反応の典型的な場合について、その素反応を検討し、現在までに明らかにされている反応速度論的研究の概略について述べたい。一般に反応機構の研究にあたっては、反応生成物の徹底的な検索およびその物質収支と、反応速度論的研究の両者が相まって行われる必要があるが、自動酸化については近年この方面の研究に相当の進歩がみられた。

第二の問題はどのような物質が自動酸化を受けやすいか、またどのような型の反応が起りやすいか、一つの化合物のどの部分が酸化を受けやすいか、また酸化防止剤

としてはどういう構造のものが有効であるかなどの問題がある。これらの問題は本来構造論の問題であって、最終的には分子の電子構造の問題として取り扱うべきものであろう。しかしながら現在の段階では反応の問題を全面的に構造論的立場から取り扱うことはできないので、本稿においては構造と反応との橋渡しをする重要な量の一つである結合エネルギーの問題について第 3 節に少し触れてみたいと思う。

構造と反応との橋渡しをする量としては、結合エネルギーとともに、イオン化エネルギー、電子親和エネルギーなどがあるが、今回はこの点については触れないこととする。また自動酸化反応と密接な関係のある問題として、酸化防止剤の問題があるが、酸化防止の機構などについては、山路¹⁾のすぐれた総説があるので本稿においては取り扱わない。

2. 自動酸化反応の反応機構と速度論

2-1 自動酸化反応の反応機構

現在までに比較的詳しく自動酸化反応の機構が研究されているのは、不飽和炭化水素、不飽和脂肪酸エステル、アルデヒド、エーテルなどであろう。そしてこれらの物質と酸素との反応において、最終生成物は物質の種類により温度その他の条件により区々であって、ヒドロパーオキシド、過酸化物をはじめ、アルコール、ケトン、アルデヒド、フェノールなどが得られている。これらのうちあるものは反応の一次生成物であるが、過酸化物の分解によって生ずる二次生成物もある。したがって、比較的低温で反応を行い、反応の初期において反応を停止した場合の研究がまず重要であり、この場合の主生成物はヒドロパーオキシドやジアルキルパーオキシドである場合が多い。

すなわち反応は過酸化物の生成を第一段階とし、この過酸化物の分解反応の結果、種々の第二次生成物を与えられている。このような典型的場合についてはよく知られているように、つぎの素反応が仮定されている。

* 東京大学教養学部化学教室（東京都目黒区駒場町 865）University of Tokyo, College of General Education, Department of Chemistry

$R_i\cdot$ は連鎖開始前から生じた遊離基で、 $R\cdot$ は連鎖のサイクルの初回には $R_i\cdot$ となる。

現在のところ自動酸化反応が遊離基連鎖反応によって進行するという点については、連鎖開始反応は別として、まず確実であろうと思われる。特に (2) および (3) の反応については、生成物としてヒドロパーオキシドが定量的に生成する場合は問題がないように思われる。

これに反して連鎖開始反応および連鎖停止反応については解明不十分の点が少ないが、この点についてはのちに触れることとする。

これらの素反応の仮定が正しいものであるか否かを検討し、かつこれらの素反応の速度定数を定めるにはつぎのような方法で行われてきた²⁾。

まず (2), (3) の反応から、それぞれ

$$d[O_2]/dt = [R\cdot][O_2]k_2 \quad (7)$$

$$d[RH]/dt = d[RO_2H]/dt = [RO_2\cdot][RH]k_3 \quad (8)$$

が得られる。(7) 式、(8) 式において $d[O_2]/dt$, $d[RH]/dt$, $d[RO_2H]/dt$, $[O_2]$, $[RH]$ などは実験的に求めることのできる量である。もし $[R\cdot]$, $[RO_2\cdot]$ を実験的に求めることができれば、 k_2, k_3 は直ちに決定される。 $R\cdot, RO_2\cdot$ の濃度は高々 10^{-7} mole/l 程度と推定されているが、直接測定は現在のところ困難である。最近発達しつつある常磁性共鳴吸収によって 10^{-5} mole/l 程度の遊離基の検出が可能であるが³⁾、この精度が向上すれば測定可能となる。ジフェニルピクリルヒドラジルのような安定な遊離基を遊離基捕獲剤として用いる方法も連鎖開始剤から生成する遊離基の濃度決定には用いられているが、連鎖反応の定常濃度の決定に用いることができるか否かは問題がある。

$[R\cdot]$, $[RO_2\cdot]$ の直接測定が困難なため、 $k_2 \sim k_6$ の決定はつぎのような間接的方法によって行われてきた。

まず (1), (2), (3), (4), (5) の反応を考慮すると、

$$d[R\cdot]/dt = r_i - [R\cdot][O_2]k_2 + [RO_2\cdot][RH]k_3 - [R\cdot]^2k_4 - [R\cdot][RO_2\cdot]k_5 \quad (9)$$

同様に (2), (3), (5), (6) の反応から

$$d[RO_2\cdot]/dt = [R\cdot][O_2]k_2 - [RO_2\cdot][RH]k_3 - [R\cdot][RO_2\cdot]k_5 - [RO_2\cdot]^2k_6 \quad (10)$$

(9) 式、(10) 式は定常状態では零とおくことができるから、この連立方程式を $[R\cdot]$, $[RO_2\cdot]$ について解けば $[R\cdot]$, $[RO_2\cdot]$ は他の量で表わすことができるが、通常簡単化のため

$$[R\cdot][O_2]k_2 = [RO_2\cdot][RH]k_3 \quad (11)$$

という関係が導入される。この関係は連鎖移動反応の連鎖の長さ (kinetic chain length) が十分長く、生成した $R\cdot$ または $RO_2\cdot$ の大部分が連鎖移動反応をして、連鎖

停止反応を起すものはわずかとであると仮定した場合、近似的に成立する。連鎖停止反応速度は遊離基濃度の自乗に比例するから、もちろん k_2, k_3 と k_4, k_5, k_6 の大きさとも関係するが、連鎖移動速度に比べて十分小さいとして、このような仮定は許されと考えられる。

もしここで (11) 式を (10) 式に代入すると

$$-[R\cdot][RO_2\cdot]k_5 - [RO_2\cdot]^2k_6 < 0$$

となって不合理のようであるが、これは (11) 式で連鎖停止反応を無視したための必然の結果である。Bateman²⁾ は $R\cdot$ と $RO_2\cdot$ との合算したものの濃度を用いて

$$\begin{aligned} d[R\cdot + RO_2\cdot]/dt &= r_i - [R\cdot]^2k_4 \\ &\quad - 2[R\cdot][RO_2\cdot]k_5 - [RO_2\cdot]^2k_6 = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

として、(11) 式と (12) 式から $[R\cdot]$ または $[RO_2\cdot]$ の一方を消去して、(7) 式に代入して、(13) 式を得た。(12) 式は連鎖停止反応の速度が連鎖開始反応の速度に等しいことを意味している。

$$\begin{aligned} r &= B[RH]r_i^{1/2}[1 + 2\phi A^{-1}B[RH][O_2]^{-1} \\ &\quad + A^{-2}B^2[RH]^2[O_2]^{-2}]^{-1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

ただし $A = k_2k_4^{-1/2}$, $B = k_3k_6^{-1/2}$, $\phi = k_4^{-1/2}k_5k_6^{-1/2}$

さらに酸素の濃度が十分高く、 $k_2[O_2] \gg k_3[RH]$ であれば、カッコのなかを 1 に近似することができる。このときの r を r_∞ とおくと

$$r_\infty = B[RH]r_i^{1/2} \quad (14)$$

この式でもし r_i がわかれば、これから B を求めることができる。それで光酸化の方法により、 $r_i = I\phi$ (ただし I は光量、 ϕ を量子収率) として r_i を求めるか、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のような誘発分解のおそれの少ない連鎖開始剤を加えて自動酸化を行わせれば、 r_i が実験的に求められる。

$$r_i = k_i e$$

ただし k_i は AIBN の分解速度定数、 e は AIBN から生じた遊離基の反応開始効率とする。

また (13) 式を変形して

$$\begin{aligned} \{(r_\infty/r)^2 - 1\}[O_2] &= 2\phi A^{-1}B[RH] \\ &\quad + A^{-2}B^2[RH]^2[O_2]^{-1} \end{aligned} \quad (15)$$

と書くと、酸素の濃度の逆数に対して右辺は一次になるから、この一次式のコウ(勾)配および切片として、それぞれ $A^{-2}B^2[RH]^2$ および $2\phi A^{-1}B[RH]$ が求められる。(14) 式から求めた B を代入することによって A と ϕ とを求めることができる。

Bateman²⁾ がこのようにしてリノール酸エチルについて求めた B , A および ϕ を表-1 に掲げる。

表-1

B (25°C) mole ^{-1/2} l ^{1/2} sec ^{-1/2}	A (45°C) mole ^{-1/2} l ^{1/2} sec ^{-1/2}	A (25°C) mole ^{-1/2} l ^{1/2} sec ^{-1/2}	ϕ (45°C)
1.21×10^{-2}	1.6×10^3	2.3×10^3	2.5

表-2

化 合 物	温度	$k_2 \times 10^{-6}$	k_3	$k_4 \times 10^{-6}$	$k_5 \times 10^{-6}$	$k_6 \times 10^{-6}$	E_3	$E_{6, \dots}$	文献
	°C	l/mole/sec	l/mole/sec	l/mole/sec	l/mole/sec	l/mole/sec	kcal/mole	kcal/mole	
シ ク ロ ヘ キ セ ン	15	—	0.65	—	—	0.95	9.5	2	4 a
1-メチルシクロヘキセン	15	—	1.1	—	—	0.5	8.5	2	4 a
ジ ヒ ド ロ ミ ル セ ン	15	—	0.40	—	—	0.65	9.0	2	4 a
リ ノ ー ル 酸 エ チ ル	11	—	5.7	—	—	0.5	7.0	2	4 a
〃	20	10	50	20	50	20	—	—	5
ジ ゲ ラ ニ ル	25	1	3	1	10	10	—	—	5
1-オ ク テ ン	25	—	0.03	—	—	0.3	—	—	6
テ ト ラ リ ン	25	67.6	13.3	7.1	—	21.5	—	—	7
〃	45	—	20.9	—	—	22.4	4.5	0.4	7
キ ュ メ ン	50	—	0.31	—	—	0.028	—	—	8
〃	65	—	0.56	—	—	0.033	—	—	8
n-デ カ ナ ー ル	5	—	720	—	—	7.5	4.2	1	9
〃	5	—	2700	—	—	34	4.2	1	9
ベンズアルデヒド	5	—	1910	—	—	210	1.8	1	10

$k_2 \sim k_6$ を求めるためにはさらに $C = k_2/k_4$, $D = k_3/k_6$, を求めなくてはならない。 C および D を求めることは間欠的に光を照射して自動酸化を行わせることによって可能となる。この原理については紙数の関係でここでは省略する^{(4), (a)}。このようにして求められた $k_2 \sim k_6$ を表-2 に掲げる。

このようにして求められた k の値は、その求める方法が間接的であるため、相当の誤差を含むものである。しかしながら半定性的なものとしても種々の注目すべき事実を示している。

a) 一般に $RO_2\cdot$ が RH から水素を引き抜く反応がおそく、他の反応はこれに比べると $10^6 \sim 10^8$ 倍速い。(3) の反応の活性化エネルギー E_3 が数 kcal/mole あることもこのことを示している。この点のちに述べる結合エネルギーの観点からも興味がある。 k_2 については実測値が乏しいが、酸素分子と遊離基との反応が速かに進行することは、ハロゲン化や重合反応において、酸素分子による阻害が著しいという事実とも定性的には一致している。

b) キュメンの連鎖停止反応の速度定数 k_6 が著しく小さい。キュメンが自動酸化を受けやすいことはよく知られているが、その原因はその連鎖停止反応が異常におそい点にあることは興味深い。キュメンのように第三級の炭素-水素の結合をもつものの連鎖停止反応がおそい理由については 2-2 c) に述べる。

c) パーオキシラジカルが炭化水素から水素を引き抜く反応と、アルデヒドから水素を引き抜く反応とを比較すると、後者がはるかに速い。この原因の一端は両者の C-H 結合の結合エネルギーの相違によって理解される。

2-2 各素反応についての考察

2-1 で述べた反応速度式はヒドロパーオキシドの分

解を無視できる反応の初期に適用できるもので、ヒドロパーオキシドの分解を取り扱った反応速度式としては Tobolsky ら⁽¹¹⁾ の理論がある。また酸化防止剤が存在する場合については Bolland ら⁽¹²⁾ の考察がある。ここではこれらの点に立入ることは避けて、2-1 で取り扱った素反応について問題点を二、三あげてみたい。

a) 連鎖開始反応 厳密な意味では光や連鎖開始剤の存在する場合は自動酸化とはいえないかもしれないが、自動酸化反応の速度論を研究するためにはむしろ、連鎖開始の速度が求められるという意味で、光や連鎖開始剤の存在することが望ましいことは明らかである。この場合光酸化ではその第一次光収量が問題になる。連鎖開始剤の場合はその効率 e が問題になる。この点については Russell⁽¹³⁾ の考察がある。

つぎに自動酸化に際して、過氧化物その他の不純物を完全に除いた状態において、酸素と不飽和化合物のみで自動酸化が起るかどう、もし起るとすればその際の連鎖開始反応の解析は可能かどうかという問題がある。

Bateman ら⁽¹⁴⁾ は反応のごく初期における酸素吸収の解析および 0.08 M 以下の低濃度のヒドロパーオキシドの分解の実験を行い、ヒドロパーオキシドの分解が低濃度では $[ROOH]^{1/2}$ に比例し一分子反応になること、酸素の吸収量を測る従来の方法では、酸素と RH との直接の反応速度はヒドロパーオキシドの分解による反応にかくされて測定できないと主張している。

Khan⁽¹⁵⁾ は十分に精製した不飽和化合物で自動酸化の誘導期が存在する点を指摘し、これが酸素と不飽和化合物との反応によるものであるとしたが、Bateman⁽¹⁶⁾ はこの誘導期は酸素吸収に要する時間であって、酸素と不飽和化合物との反応速度は測定できないと反論している。

最近 Mayo, Miller¹⁷⁾, Russell ら¹⁸⁾ はスチレン, ジフェニルエチレンなどパーオキシドポリマーを生じる物質について, 酸素のみによる自動酸化反応および AIBN を加えた場合について広範な研究を行い, 反応速度式として

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k_3 k_6^{-1/2} [\text{RH}] \{ e k_i [\text{AIBN}] + k_i' [\text{O}_2] [\text{RH}] \}^{1/2}$$

を得ている。ただし e は AIBN の効率, k_i , k_i^* はそれぞれ AIBN および O_2 の連鎖開始反応の速度定数である。そしてこれから Russell はインデンの場合に得られる k_i は、酸素とインデンとの直接の反応によるものであるとしている。このような反応速度式を満足させる連鎖開始反応として Russell は

を考えている。

筆者は酸素が二重結合に付加する場合、反応生成物から連鎖開始反応と連鎖移動反応とを区別することが可能な場合があることを指摘した¹⁹⁾。たとえば臭化水素存在下にジフェニルエチレンを酸化すると、 α -ブロムアセトフェノン、フェノールとともに少量の二酸化炭素が得られる。この物質の連鎖開始反応と連鎖移動反応とはつぎのようなものと考えられる。

連鎖開始反応の詳しい経過はなお不明であるが、二酸化炭素の生成は連鎖開始反応によるものと考えている。連鎖開始反応において酸素分子がメチレンの炭素につく理由は一般の遊離基付加の場合と同じく、不対電子がフェニル基と共役して安定化するためである。このような場合には連鎖開始反応と連鎖移動反応とで酸素原子の位置の異なった生成物が与えられる。

酸素分子による連鎖開始反応を研究する一つの手段として RH と酸素の反応によって生じた遊離基を直ちに捕獲する方法が考えられる。筆者らは遊離基捕獲剤として安定な遊離基であるジフェニルピクリルヒドラジルを用いる可能性について検討しているが、ジフェニルピクリルヒドラジルおよびその遊離基と結合した生成物の安

定性につき疑問があるため^{20), 21)} まだ手をつけていない。

Evans²²⁾は酸素分子がアニリン、スチレンなどと可逆的な分子化合物をつくることを報告している。この研究は紫外吸収によって行われたものであるが、酸素と不飽和化合物との反応の前段階としてこのような段階を考えることは可能性があると思われる。

酸素分子が RH から水素を引き抜いて $\text{HO}_2\cdot$ を生成する可能性については、高温の反応では可能性があり、実験的にも質量分析計によって $\text{HO}_2\cdot$ の存在は確認されている²³⁾。この問題については第 3 節において触れたい。

b) 連鎖移動反応 つぎに $R\cdot$ と酸素との反応において、 $R\cdot$ の構造と反応性との関係も興味ある問題である。今のところ k_2 の測定値が少ないので、この点について定量的な議論をすることはできないが、遊離基-遊離基の結合反応と同程度の速い反応速度をもち、活性化エネルギーは零に近いと思われる。

しかしながら遊離基の対電子が二重結合やフェニル基などによって安定化される場合、その効果を無視することはできない。

筆者²⁴⁾が種々の不飽和化合物に対する酸素と臭素との競争反応を行わせたところ、ケイ皮酸では臭素の付加のみ起るのに対して、 β -メチルケイ皮酸では酸素との反応が優勢であることを認めた。これは

の方が酸素分子との反応性が大きいためであり、後者の方が酸素と反応性が大きい理由としては、メチル基とフェニル基との立体障害のため、フェニル基と不對電子との共役が減少するためであると考えている。

c) 連鎖停止反応　連鎖停止反応としては一般に(4)、(5)、(6)の反応式が考えられており、酸素圧の高い場合は(6)の反応が重要となることはうなずけるが、停止反応によって生じる生成物についてはほとんど研究がない。Russell¹³⁾はキュメンとテトラリンの自動酸化反応を比較し、前者の連鎖停止反応が500倍もおそいのは第三級の炭素のためであり、テトラリン²⁵⁾の場合にはつぎのような連鎖停止反応が可能であると考えている。

そしてテトラリンとキュメンの混合物ではキュメンの自動酸化が著しくおそくなる事実を見出し、これはつぎのような交サ停止反応が急速に起るためであると考えている。

* AIBN の k_i は 50°C ベンゼン溶液で $0.95 \times 10^{-4} \text{ hr}^{-1}$, O_2 の k_i' は $360 \times 10^{-11} \text{ mm}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ と求められた。

Boozer ら²⁶⁾は最近キュメンのメチル基の水素を重水素化したものについて自動酸化反応の同位元素効果をしらべ、重水素化したものでは自動酸化が速くなることから、メチル基の水素が連鎖停止に関係するとして、つぎの反応式を提出している。

2-3 ROOH の分解反応

2-1 で述べた反応速度式においては、連鎖開始反応が連鎖開始剤や光によって起る場合が取り扱われ、ROOH の分解反応による連鎖開始反応については無視されている。ヒドロパーオキシドの分解反応は機構的に熱分解反応、触媒反応、塩基触媒反応、金属触媒反応に分類される。ヒドロパーオキシドの分解反応については増尾の総説²⁷⁾を参照されたい。

3. 自動酸化反応と結合エネルギー

3-1 自動酸化反応の構造論

あらゆる反応を構造論の立場から説明できるようにすることは化学の理想であろうが、現在の段階ではまだ反応論と構造論との間には大きなへだたりがあることはやむを得ない。自動酸化反応については最近ようやく反応速度論の解析が進み、それに伴って構造との関係も徐々に解明されつつある段階であろう。

反応速度を支配する因子としては、エントロピー因子とエネルギー因子とがあることはよく知られているが、自動酸化反応については各素反応の速度定数を実験的に求めることがむずかしい。第2節に述べた方法で得られた素反応の速度定数にはあまり精度が期待できず、したがってその温度変化によって求められる活性化エネルギーと、頻度係数についてはさらに大きな誤差がまぬかれない。

エントロピー因子、すなわち遊離基反応の頻度係数については Dewar²⁸⁾、Szwarc²⁹⁾などの一般的考察があるが、自動酸化反応については触れられていない。炭素数の多い炭化水素では C-H 結合エネルギーの大きい末端のメチル基の水素の方が、メチレン基より気相酸化を受けやすいという事実³⁰⁾がある。これは炭化水素がまるまっている場合、端の水素の方が立体的に酸化されやすくなるためであると説明されている。これはエントロピー因子に関係する興味ある事実である。

活性化エネルギーの項についても自動酸化の場合の実測の値は少ないが、構造論の立場からその内容についてある程度論ずることができる。ここでは自動酸化反応と構造論との直接の関係について論じることが避け、反応論と構造論との橋渡しをする量として重要な結合解離エネルギーと自動酸化反応との関係について述べたいと思う。なお一般のラジカル引き抜き反応については加藤、増尾ら³¹⁾により総説が書かれ、そのなかに構造と反応性との関係が取り扱われている。

3-2 結合解離エネルギーと結合エネルギー

Evans³²⁾、Szwarc³³⁾らによって結合解離エネルギーと結合エネルギーとの相違が強調されて以来、この点の認識は一般に深まったと思われるが、遊離基反応に重要な役割をもつものは結合解離エネルギーであるので、ここにこの問題について簡単に触れておきたい。

よく知られているように Pauling によって与えられた結合エネルギーは燃焼熱から得られたものである。燃焼熱の測定自体は最近精度が向上したから、その数値の信頼性は大きくなったが、二原子分子以外の多原子分子の結合エネルギーは二つ以上の結合の平均値としてしか得られない。たとえばメタンの結合エネルギーはメタンの水素四個を離すに必要なエネルギーの 1/4 となるが、これはメタンから水素を一個ずつ順次離していく場合のエネルギー、すなわち結合解離エネルギーとは等しくない。これを熱化学方程式で示すとつぎのようになる。

(平均) 結合エネルギー

結合解離エネルギー

結合エネルギーや結合解離エネルギーは原系および生成系の電子状態によって定まるものであるから、個々の物質について異なるものであるが、近似的には構造と一定の関係がみられる^{34), 35)}。

化学反応、特に遊離基反応において重要なのは結合解離エネルギーであるから、つぎに結合解離エネルギーについてもう一步立入った考察を行いたい。

3-3 結合解離エネルギーの実測値について

現在のところ量子力学的に結合解離エネルギーを求めることは水素分子のような簡単な場合を除けば、一般により近似は期待できない。したがって実験的にこれを求めることが必要である。

二原子分子では結合解離エネルギーと結合エネルギーとは一致し、分光学的方法、熱化学的方法などで正確な値が得られている。

たとえば水素の結合解離エネルギーは

$$D_0^0(\text{H}_2) = 103.24 \text{ kcal/mole}$$

である。ここで右肩の 0 は水素分子の振動単位がゼロ単位にあることを示し、右下の 0 は生成する水素原子が基底状態にあることを示す。

これを 25°C の値になおすと D は 104.18 kcal/mole となる。0.9 kcal/mole の差は 1 モルの水素分子から 2 モルの水素原子ができることによる比熱の変化 $\Delta C_p = RT$ と自由度の変化 $1/2 RT^*$ による。

0°K の結合解離エネルギーと $T^\circ\text{K}$ の結合解離エネルギーとが等しくないことは、上の例でも明らかであるが、その差は比較的小さく、多原子分子の場合は結合解離エネルギーの実験値の誤差と同程度である。

多原子分子の結合解離エネルギーを求める方法には、光化学的方法、電子衝撃による方法、化学平衡または化学反応速度の測定による方法などがある。これらの詳細は Szwarc の論文³³⁾や Cottrell³⁶⁾の著書を参照されたい。

自動酸化反応に関係の深い C-H の結合解離エネルギーの測定については近年相当数の研究が行われた。方法

表-3

化 合 物	D (kcal/mole)	方 法	文 献
$\text{CH}_3\text{-H}$	101	EI	37
"	101(0°K)	C	38
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	96 ± 4.5	EI	37
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-H}$	100	P	39
"	99.5	EI	40
$iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{-H}$	94 ± 2	EI	37
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	101	EI	40
$iso\text{-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	$89.6(0^\circ\text{K})$	C	41
$tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	89	EI	37
$neo\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-H}$	95.5	C	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$	101.8	P	43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$	表-4 参照		
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}$	75	P	44
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}$	77	P	44
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}$	76	P	44
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{HC-H}$	75	P	45
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C-H}$	74	P	45
OHC-H	$78 >$	PC	46
$\text{Cl}_3\text{C-H}$	89 ± 2	C	33
$\text{H}_2\text{BrC-H}$	99	C	38

EI は電子衝撃, C は化学的方法,
P は熱分解, PC は光化学的方法を示す。

* $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ の反応により並進運動の自由度が 3 だけ増加し、回転の自由度が 2 だけ減少する。振動の自由度はゼロ単位にあるとすれば考慮しなくてよい。

としては Kistiakowsky 一派による臭素化の速度の測定による方法、Szwarc による熱分解法、Lossing や Stevenson らによる電子衝撃による方法、Steacie による光分解による方法などがある。つぎにこれらの方法で得られた結合解離エネルギーの数値を表-3 に掲げる。

これらの数値の信頼度については Stevenson³⁷⁾ の論文や Cottrell の著書³⁶⁾に論じられているので、ここでは省略し、ここ数年来問題になっているトルエンの C-H 結合解離エネルギーの数値について一言触れておきたい。それはトルエンの結合解離エネルギーは多くの研究者によって測定され、しかもその数値について今日まで一致した値が得られていない事情にあるからである。現在までに得られている数値を表-4 に示す。

表-4

研 究 者	D (kcal/mole)	方 法	文 献
Szwarc	77.5	P	44
VanArtsdalen	89.9	C	47
Steacie	90	P	48
Stevenson	77 ± 3	EI	49
Lossing	$95 >$	EI	50
Benson	~ 84	C	51
小林, 高橋	75~100	P	52

一般には Szwarc の値が引用されているが、Steacie や筆者たちの研究によると、この数値は実験的には疑問が多い。筆者らの研究によると熱分解反応速度定数の温度変化から求めた活性化エネルギーは反応温度の上昇とともに 73 kcal/mole から 100 kcal/mole まで徐々に上昇する。またこの値は反応容器の大きさによっても異なる。この理由としては熱分解反応の律速反応が単一なものでないこと、頻度係数が温度の上昇により増加することなどが考えられるが、いずれにしても今後の検討を要する問題である。

Benson⁵¹⁾ は反応

の平衡定数からトルエンの結合解離エネルギーを求めることを試みているが、この場合も臭化ベンジルの結合解離エネルギーの値に十分な信頼性がない。

3-4 結合解離エネルギーと自動酸化反応

自動酸化反応に与える基本的反応としてはつぎの反応が考えられる。

これらの反応の反応熱をそれぞれ $\Delta H_1, \dots, \Delta H_6$ とす

る。ただし発熱反応にたいして $\Delta H < 0$ とする。これらの反応についてそれぞれ

$$\Delta H_1 = D(R-H) - D(H-O_2\cdot)$$

$$\Delta H_2 = -D(R-O_2H)$$

$$\Delta H_3 = -D(R-O_2\cdot)$$

$$\Delta H_4 = D(R-H) - D(RO_2-H)$$

$$\Delta H_5 = D(RO-OH)$$

$$\Delta H_6 = D(RO_2-H)$$

つぎにこれらの反応に関する結合解離エネルギーの値について考察を試みよう。

(1) の反応において $D(H-O_2\cdot)$ を知ることは自動酸化反応や燃焼反応の開始反応にとって重要である。

$D(H-O_2\cdot)$ については古く Bodenstein と Schenk⁵³⁾ は水素と塩素との反応における酸素の阻害作用の研究から約 40 k cal/mole, Haber と Weiss⁵⁴⁾ は過酸化水素と第一鉄イオンの系の考察からこれを約 50 k cal/mole としている。

Walsch⁵⁵⁾ は酸素分子の結合を一個の一重結合と二個の三電子結合からなるとして、最初の三電子結合を切るに必要なエネルギーを 36.5 k cal/mole, H と O との結合の生成によって生じるエネルギーを 96 k cal/mole として

$$D(H-O_2\cdot) = 96 - 36.5 \approx 60$$

とした。

Uri⁵⁶⁾ はサイクル

から

$$\begin{aligned} D(HO_2-H) &= -Q - (\lambda + S) H_2O_2 \\ &\quad + (-I_H + S_H) + E_{HO_2\cdot} + S_{HO_2^-} \\ &= 102 \text{ k cal/mole} \end{aligned}$$

を求め、つぎにサイクル

から

$$\begin{aligned} D(H-O_2\cdot) &= -D(HO_2-H) + Q_f - D(H-H) \\ &= 36 \text{ k cal/mole} \end{aligned}$$

とした。これは Walsch の値より 24 k cal/mole も小さい。最近 Foner と Hudson²³⁾ は過酸化水素の放電によって $HO_2\cdot$ をつくり、これのイオン化電圧 $I(HO_2\cdot) = 11.53 \pm 0.1 \text{ eV}$ を電子衝撃法により測定した。さらに過酸化水素からの HO_2^+ の出現電圧

$$A(H_2O_2 \rightarrow HO_2^+) = 15.41 \pm 0.1 \text{ eV}$$

を測定し、両者の差として

$$\begin{aligned} D(H-O_2H) &= A(H_2O_2 \rightarrow HO_2^+) - I(HO_2\cdot) \\ &= 3.88 \text{ eV} = 89.5 \text{ k cal/mole} \end{aligned}$$

を得た。これと

$$2H\cdot + O_2 \rightarrow H_2O_2 + 5.92 \text{ eV} \quad (136.6 \text{ k cal/mole})$$

から

$$\begin{aligned} D(H-O_2\cdot) &= 5.92 - 3.88 = 2.04 \pm 0.1 \text{ eV} \\ &= 47 \pm 2 \text{ k cal/mole} \end{aligned}$$

を得た。電子衝撃法においても実験誤差は必ずしも小さくはないが、 $D(H-O_2\cdot)$ の直接測定として意義のあるものである。**3-3** に掲げた $D(R-H)$ と $D(H-O_2\cdot)$ との差をとってみると、(1) の反応は 30~55 k cal/mole の吸熱反応となり、この反応は常温付近ではほとんど進行しないと考えられる (図-1 参照)。臭化水素と酸素による炭化水素およびその誘導体の酸化は、臭化水素の異常付加反応に関連して漆原、島村⁵⁶⁾、高橋⁵⁸⁾、Rust, Vaughan⁵⁹⁾ らによって研究されたが、この場合、反応

の存否が問題になる。この際も

$$\begin{aligned} \Delta H &= D(H-Br) - D(H-O_2\cdot) \\ &= 86.5 - 47 = 39.5 \text{ k cal/mole} \end{aligned}$$

の吸熱反応となる。

自動酸化反応において、もし一段階の反応

が可能であればエネルギー的には非常に有利である。水素原子の易動性を考えるとこのような反応の可能性も考えられるが、実験的根拠は得られていない。

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E_1 - \Delta E_2 = D(R-H) - D(HO_2\cdot) \\ \Delta H' &= \Delta E_1' - \Delta E_2' = D(R-H) \\ &\quad - D(HO_2\cdot) = D(R-H) - \Delta E_2' - D(HO_2\cdot) \end{aligned}$$

図-1

$D(R-O_2H)$ は Foner の方法が適用できれば同様にして測定することができるが実測値はないようである。 $D(R-O_2\cdot)$ についても実測値はないが、 $R\cdot$ の構造に大きく影響を受けることは **2-2** で述べたとおりである。

Walsch⁵⁵⁾ は $D(R-O_2\cdot)$ は $D(H-O_2\cdot)$ より小さいであろうとしている。AIBN の分解によって生じた $(CH_3)_2C\cdot$ のようなものは酸素と反応しない。二重結合

に直接酸素の付加する反応を

と考えた場合、孤立した二重結合を開くに要するエネルギーを Pauling の結合エネルギーの数値により

$$145 - 81 = 64 \text{ k cal/mole,}$$

$$D(\text{R-O}_2\cdot) < D(\text{HO}_2\cdot) = 48 \text{ k cal/mole}$$

とすれば、上の反応は

$$64 - D(\text{R-O}_2\cdot) > 64 - 48 = 16 \text{ k cal/mole}$$

となり、16 k cal/mole 以上の吸熱反応となる。

しかし実際の二重結合と酸素との直接の反応がこのようなものか否かは疑問であって、第一段階においては不飽和化合物と酸素分子との可逆的分子化合物を生じ、この化合物が他の不飽和化合物または水素供与体と反応して二重結合の切断が行われるとすれば、エネルギー的には有利になる。

$D(\text{RO-OH})$ はヒドロパーオキシドの熱分解反応を支配する量として重要である。 $D(\text{R-O}_2\text{H})$, $D(\text{RO}_2\text{-H})$ よりかはるかに小さいことが予想される。 $D(\text{HO-OH})$ についても研究者によって種々の値が用いられているが、Uri⁽⁶⁾ はつぎのサイクルから

$$D(\text{H-H}) = 104.1, D(\text{O-O}) = 118.2, Q_f = 33.6$$

$$D(\text{OH}) = 100.1 + 2 \text{ (いずれも k cal/mole)}$$

$$D(\text{HO-OH}) = 56 \text{ k cal/mole とした。}$$

$D(\text{O-H})$ は分光学的に求められたもので信頼度は高い。水溶液中では $D(\text{HO-OH})$ は 47 k cal/mole 程度であろうとしている*。

$D(\text{C}_2\text{H}_5\text{O-OC}_2\text{H}_5)$ の実測値は 31.5 k cal/mole⁽⁶⁰⁾, 31.7 k cal/mole⁽⁶¹⁾, $D(\text{C}_3\text{H}_7\text{O-OC}_3\text{H}_7) \sim 37 \text{ k cal/mole}^{(62)}$, $D((\text{CH}_3)_3\text{CO-OC}(\text{CH}_3)_3) = 37 \text{ k cal/mole}^{(63)}$ などを考慮すると、 $D(\text{ROOH})$ の値は $D(\text{HO-OH})$ と $D(\text{RO-OR})$ の中間にあることが予想される。

Vaughanら⁽⁶⁴⁾ が $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ をオクタン中で分解した場合の活性化エネルギーは $39.0 \pm 0.6 \text{ k cal/mole}$ で

* 過酸化水素水溶液の光分解は波長 370 mμ 以下の光を要し、これは 75 k cal/mole のエネルギーに対応する。これは生成する $\text{OH}\cdot$ ラジカルが Frank-Condon 原理により励起状態に入るためと考えられている。

あった。

Bolland と Gee⁽⁶⁵⁾ は $\text{RCH}=\text{CHCH}(\text{OOH})\text{R}$ 型のヒドロパーオキシドの O-O 結合エネルギーを 66 k cal/mole と見積っているが、これは大き過ぎるように思われる。

$D(\text{RO}_2\text{-H})$ については Walsch は $D(\text{HO}_2\text{-H})$ より少し大きいであろうとしているが、一方 Russell⁽⁶⁶⁾ は $\text{CCl}_3\cdot$ と RH との反応が自動酸化反応よりも、 $D(\text{R-H})$ の変化に対して敏感でないことから

$$D(\text{CCl}_3\text{-H}) > D(\text{RO}_2\text{-H})$$

であるとしている。また炭化水素やその誘導体を酸化する場合に臭化水素の存在によってヒドロパーオキシドの生成が促進されることが知られているから

の反応は右へ進行すると考えられる。したがって

$$D(\text{H-Br}) < D(\text{ROO-H})$$

となり、 $D(\text{CCl}_3\text{-H}) = 89 \text{ k cal/mole}$ $D(\text{H-Br}) = 86.5 \text{ k cal/mole}$ であるから、 $D(\text{RO}_2\text{-H})$ は両者の中間にあることが推定される。

$$\begin{aligned} D(\text{R-O}_2\text{H}) + D(\text{H-O}_2\cdot) \\ = D(\text{RO}_2\text{-H}) + D(\text{R-O}_2\cdot) \end{aligned}$$

の関係があるが、現在 $D(\text{H-O}_2\cdot)$ 以外には直接測定値がないので用いられない。

以上自動酸化に関係の深い結合解離エネルギーについて述べたが、いずれもいわゆるホモリシスの場合であってヒドロパーオキシドの分解に関してはヘテロリシス、電子移動反応などのエネルギー論的考察が必要である。

紙数の関係もありこれらの点については省略したが、Uri の総説⁽⁶⁾に比較的詳しく論じている。

結合解離エネルギーはいうまでもなくエンタルピー量であって、反応速度を直接決定する量ではない。

しかし現在の段階では自動酸化反応機構研究の指針として結合解離エネルギーが意味を持っていることは一般に認められているので、少しく詳細にわたって述べた。種々の点で考察の不十分の点も多いが、この点読者の御教示を得たい。

本稿執筆の機会を与えて下さった熊野菊従氏をはじめ油化学編集委員会に感謝の意を表したい。

(昭和 33 年 5 月 19 日受理)

文 献

- 1) 山路, 本誌, **6**, 193 (1957)
- 2) J.L. Bolland, P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 201 (1947); J.L. Bolland, *Quart. Revs.*, **3**, 1 (1949); L. Bateman, G. Gee, A.L. Morris, W.F. Watson, *Discussions Faraday Soc.*, No. 10, 250 (1951); G.M. Burnett, H.W. Melville, *Chem. Revs.*, **54**, 225 (1954)
- 3) J.E. Wertz, *Chem. Revs.*, **55**, 829 (1955)

- 4) D.L. Chapman, F. Briers, E. Walters, *J. Chem. Soc.*, 562 (1926)
- 4a) L. Bateman, G. Gee, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 195**, 391 (1948)
- 5) L. Bateman, *Quart. Revs.*, **8**, 147 (1954)
- 6) L. Bateman, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 155 (1951)
- 7) C.H. Bamford, M.J.S. Dewar, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 198**, 252 (1949)
- 8) H.W. Melville, S. Richards, *J. Chem. Soc.*, 944 (1954)
- 9) H.R. Cooper, H.W. Melville, *ibid.*, 1994 (1951)
- 10) T.A. Ingles, H.W. Melville, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 218**, 175 (1952)
- 11) A.V. Tobolsky, D.J. Metz, R.B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1942 (1950)
- 12) J.L. Bolland, P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 201 (1947)
- 13) G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4583 (1956)
- 14) L. Bateman, H. Hughes, A.L. Morris, *Discussions Faraday Soc.*, No. 14, 190 (1953)
- 15) N.A. Khan, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2090 (1954)
- 16) L. Bateman, *ibid.*, **22**, 2091 (1954)
- 17) A.A. Miller, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1017, 1023 (1956)
- 18) G.A. Russell, *ibid.*, **78**, 1035, 1041 (1956)
- 19) M. Takahasi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 973 (1956)
- 20) G.S. Hammond, J.N. Sen, C.E. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3244 (1955)
- 21) 塩見, 高橋, 鈴木, 日本化学会, 第 11 年会 (1958)
- 22) D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 345 (1953)
- 23) L.N. Foner, R.L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1364 (1955)
- 24) M. Takahasi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中
- 25) A. E. Woodward, R.B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6189 (1953)
- 26) C.E. Boozer, B.W. Ponder, T.C. Trisler, C.E. Wightman III., *ibid.*, **78**, 1506 (1956)
- 27) 増尾, 化学の領域, **6**, 2 (1952)
- 28) C.H. Bamford, M.J.S. Dewar, *Nature*, **163**, 256 (1949)
- 29) M. Szwarc, *Discussions Faraday Soc.*, No. 10, 143 (1951)
- 30) A.R. Ubbelohde, J.C. McCoubrey, *ibid.*, No. 10, 94 (1951);
A.R. Ubbelohde, "Fifth Symposium on Combustion," p. 74, Reinhold Publishing Co., N. Y. (1955)
- 31) 加藤, 増尾, 化学の領域, **12**, 31, 98 (1958)
- 32) M.G. Evans, M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, **18**, 618 (1950)
- 33) M. Szwarc, *Chem. Revs.*, **47**, 75 (1950)
- 34) R.D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 2615 (1953)
- 35) 新宮, 藤本, 日本化学会第 10 年会 (1957), 第 11 年会 (1958)
- 36) T.L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds", Butterworths Scientific Publications (1954)
- 37) D.P. Stevenson, *Discussions Faraday Soc.*, No. 10, 35 (1951)
- 38) C.B. Kistiakowsky, E.R. Van Artsdalen, *J. Chem. Phys.*, **12**, 469 (1944)
- 39) C.H. Leigh, M. Szwarc, *ibid.*, **20**, 407 (1952)
- 40) D.P. Stevenson, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 867 (1953)
- 41) B.H. Eckstein, H.A. Scheraga, E.R. VanArtsdalen, *J. Chem. Phys.*, **22**, 28 (1954)
- 42) E.I. Hormats, E.R. VanArtsdalen, *ibid.*, **19**, 778 (1951)
- 43) M. Szwarc, D. Williams, *ibid.*, **20**, 1171 (1952)
- 44) M. Szwarc, *ibid.*, **16**, 128 (1948)
- 45) C.H. Leigh, M. Szwarc, *ibid.*, **20**, 844 (1952)
- 46) E. Gorin, *ibid.*, **7**, 256 (1939)
- 47) H.R. Anderson, Jr., H.A. Scheraga, E.R. VanArtsdalen, *ibid.*, **21**, 1258 (1953)
- 48) H. Blades, A.T. Blades, E.W.R. Steacie, *Can. J. Chem.*, **32**, 298 (1954)
- 49) D.O. Schissler, D.P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 151 (1954)
- 50) J.B. Farmer, I.H.S. Henderson, C.A. McDowell, F.P. Lossing, *ibid.*, **22**, 1948 (1954)
- 51) S.W. Benson, J.H. Buss, *J. Phys. Colloid Chem.*, **6**, 104 (1957)
- 52) 小林, 高橋, 日本化学会第 10 年会 (1957), 第 11 年会 (1958)
- 53) M. Bodenstein, P.W. Schenk, *Z. physik. Chem.*, **B 20**, 420 (1933)
- 54) F. Haber, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 147**, 350 (1933)
- 55) A.D. Walsch, *J. Chem. Soc.*, 331 (1948)
- 56) N. Uri, *Chem. Revs.*, **50**, 375 (1952)
- 57) Y. Urushibara, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **14**, 323 (1939)
- 58) O. Simamura, M. Takahasi, *ibid.*, **22**, 60 (1949)
- 59) F.F. Rust, W.E. Vaughan, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2595, 2597, 2609 (1949)
- 60) E.J. Harris, D.M. Dennison, *J. Chem. Phys.*, **20**, 313 (1952)
- 61) R.E. Robert, K.J. Laidler, *ibid.*, **20**, 574, (1952)
- 62) E.J. Harris, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 173**, 126 (1939)
- 63) F.P. Lossing, A.W. Tickner, *J. Chem. Phys.*, **20**, 907 (1952)
- 64) E.R. Bell, J.H. Raley, F.F. Rust, F.H. Seubold, W.E. Vaughan, *Discussions Faraday Soc.*, No. 10, 242 (1951)
- 65) J.L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 244 (1946)
- 66) G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047 (1956)