ペルオキシラジカルによるクメンからの 水素引抜き反応における極性効果

大 戸 範 雄*, 二 木 鋭 雄*, 神 谷 佳 男*

ペルオキシラジカルによる水素引抜き反応における極性効果を検討する目的で、種々の核置換クメンの自動酸化反応を検討した。核置換クメンからのテトラリルペルオキシラジカルによる水素引抜き反応速度定数を、テトラリルヒドロペルオキシド存在下での酸化速度、およびテトラリンとの共酸化速度から求めた。この速度定数と Brown-Okamoto の σ^+ との間に良好なハメット関係が成立し、 $\rho = -0.61$ を得た。水素引抜き反応における極性効果について考察した。

1. 緒 言

炭化水素の自動酸化反応は、酸化剤としての空気あるいは酸素の低廉さ、取扱いやすさ、生成物の重量増加などから石油化学工業の重要なプロセスの一つであり、また最近では産業廃棄物の処理にも応用され始めている。自動酸化反応は、一般には、ペルオキシラジカルを連鎖担体とする連鎖反応であり、基質とペルオキシラジカルとの反応は重要な律速段階のひとつである。この連鎖成長反応は自動酸化反応の一次生成物を与え、酸化の方向を決定するという点でも重要な反応であり、またラジカル反応化学の観点からも興味深い反応である。ペルオキシラジカルによる基質からの水素引抜き反応における反応性を決定する種々の因子については数多くの研究者によって調べられており、切断および新しく生成する結合の結合解離エネルギー、立体効果、極性効果、溶媒効果などが反応性に寄与することがわかっている。これらの効果のうち、基質の C-H 結合の結合解離エネルギーと、反応の速度定数との間の相関性については定量的な取扱いがなされ、両者の間には線型関係が成立することが認められている¹⁾。極性効果についてもかなりの実験がなされ、Hammett 則などによって整理されているにもかかわらず、実験上の困難から、攻撃ペルオキシラジカルを一定にして整理されているのは二、三の例を数えるにすぎない^{2), 3)}。そこで著者らは、共酸化法および Howard らのいわゆるヒドロペルオキシド法⁴⁾を用いて、攻撃ペルオキシラジカルを一定にした置換クメンからの水素引抜き反応について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

クメン (CH), テトラリン (TH), *p*- および *m*- ジイソプロピルベンゼン, 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン, *p*-メチルクメン, *p*-クロロクメン, およびクロロベンゼンは、それぞれ酸, アルカリ, 水で洗浄し、乾燥した後蒸留して使用した。*p*-カルボキシクメンは市販試薬特級品をそのまま使用した。*p*-*tert*-ブチルクメン⁵⁾, *p*-ニトロクメン⁶⁾, および *p*-メトキシクメン⁷⁾ は文献に記載の方法にしたがって合成し、精製したものをを用いた。テトラリルヒドロペルオキシド (TOOH) は、テ

トラリンを酸素酸化して合成したものを、*n*-ヘキサンで数回再結晶した後乾燥して使用した。連鎖開始剤 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および禁止剤 2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール (BMP) は、市販品をメタノールで数回再結晶した後乾燥して用いた。

2.2 反 応

酸化速度は恒圧式酸素吸収量測定装置を用いて測定した。連鎖開始速度は BMP 存在下での酸化反応における誘導期を測定して求めた。反応は全て 70°C, 酸素圧 1 気圧下で行った。なお、酸化速度の実測値については、AIBN の分解による窒素の発生とそのフラグメントである 2-シアノ-2-プロピルラジカルによる酸素の吸収、更にはペルオキシラジカルによる連鎖停止における酸素の発生について補正を行った。共酸化速度から反応性比を求める計算は、東京大学大型計算センター HITAC-8700 によって行った。

3. 実験結果と考察

3.1 酸化速度

AIBN を連鎖開始剤として用いたクメンの自動酸化は以下のスキームで進行することが認められている。

ここで k_p^{CC} , k_t^{CC} , Ri はそれぞれ連鎖成長および連鎖停止反応速度定数、連鎖開始速度である。この場合の酸化速度は Eq. (5) で表される。

$$-d[\text{O}_2]/dt = k_p^{CC} (\text{Ri}/2k_t^{CC})^{1/2} [\text{CH}] \quad (5)$$

$k_p^{CC}/(2k_t^{CC})^{1/2}$ はクメンの酸化に対する反応性を示すものである。Table 1 に種々のメタおよびパラ置換クメンの酸化速度から求めた $k_p^{CC}/(2k_t^{CC})^{1/2}$ を示した。

さて、クメンの自動酸化において、テトラリルヒドロペルオキシドを添加していくと、Fig. 1 に示すように酸化速度は顕著に減少し、添加量がある濃度以上になると、酸化速度も一定になる。これは反応 (6) で示される、クミルペルオキシラジカルとテトラリルヒドロペルオキシド間の連鎖移動反応が極めて速かに進行し、連鎖担体がクミルペルオキシラジカルから、停止

昭和 53 年 2 月 6 日受理

* 東京大学工学部反応化学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1)

Table 1 Rate and Rate Constants of the Autoxidation of Cumenes at 70°C

Substituent	σ^+	Neat Oxidation $10^3 k_p^{CC} / (2k_t^{CC})^{1/2}$ (Msec) ^{-1/2}	Hydroperoxide Method		Cooxidation	
			$10^3 k_p^{TC} / (2k_t^{TT})^{1/2}$ (Msec) ^{-1/2}	k_p^{TC} (Msec) ⁻¹	r_T	k_p^{TC} (Msec) ⁻¹
<i>p</i> -Methoxy	-0.778	7.51	3.29	13	2.51	12
<i>p</i> -Methyl	-0.311	1.93	1.59 ^{a)}	6.4		
<i>p</i> -Isopropyl	-0.280	5.39 ^{b)}	1.54 ^{b)}	6.2	2.67	5.5
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butyl	-0.256	5.47	1.45	5.8	5.56	5.4
<i>m</i> , <i>m'</i> -Diisopropyl	-0.12	4.7 ^{b)}	1.50 ^{b)}	6.0	1.79	5.6
<i>m</i> -Isopropyl	-0.06	4.63 ^{b)}	1.26 ^{b)}	5.0	3.16	4.7
None	0	5.02	0.98	3.9	8.20	3.6
<i>p</i> -Chloro	0.114	1.92				
<i>p</i> -Carboxyl	0.421	3.28				
<i>p</i> -Nitro	0.790	2.04				

a) Corrected for attack on *p*-methyl group.

b) Statistically corrected.

Fig. 1 Oxidation of Cumene in the Presence of Tetralyl Hydroperoxide at 70°C and 1.66×10^{-2} M AIBN Fig. 2 Rates of Propagation Reactions in the Oxidation of Cumene (CH) with Tetralyl Hydroperoxide (TOOH) at 70°C, [AIBN] = 1.66×10^{-2} M, ○—CO₂· + CH; ●—TO₂· + CH

反応の速いテトラリルペルオキシラジカルに変化すること起因する⁴⁾。Figs. 2, 3 には以前に求めた³⁾速度定数を用いて計算した各素反応の速度を示した。

これらの図より明らかなように、テトラリルヒドロペルオキシ

Fig. 3 Rates of Termination Reactions in the Oxidation of Cumene (CH) with Tetralyl Hydroperoxide (TOOH) at 70°C, [AIBN] = 1.66×10^{-2} M, $R_i = 8.54 \times 10^{-7}$ M/sec, ○—CO₂· + CO₂·; □—CO₂· + TO₂·; ●—TO₂· + TO₂·

ドの添加により、連鎖成長反応では反応 (2) よりも反応 (7) が

より圧倒的に優位となり、一方連鎖停止反応では、反応 (4), (8) に比較して、(9) の反応がより重要となる。

このような条件下では、酸化反応は (1), (3), (6), (7), (9) の素反応で進行し、酸化速度は Eq. (10) で与えられる。

$$(-d[\text{O}_2]/dt)_{\text{TOOH}} = k_p^{TR} (R_i/2k_t^{TT})^{1/2} [\text{CH}] \quad (10)$$

核置換クメンについても Fig. 1 と同様の結果が得られた。これらについて Eq. (10) から計算された $k_p^{TC}/(2k_t^{TT})^{1/2}$ を Table 1 にあわせて示した。但し、*p*-クロロ、*p*-カルボキシル、および *p*-ニトロクメンについては、酸化速度が低く、テトラリルヒドロペルオキシドの濃度が大きくなるとそれ自身の酸化が無視できなくなり、これらの $k_p^{TC}/(2k_t^{TT})^{1/2}$ を正確に求めることはできなかった。

次に、置換クメンとトラリンの共酸化を行った。実験結

Fig. 4 Cooxidation of Cumene and Tetralin at 70°C and 1.66×10^{-2} M AIBN

果の一例を Fig. 4 に示す。クメンにテトラリンを少量添加することにより酸化速度が減少し、極小値を持つことは、すでに報告^{8),9)} されているように、(8) および (9) の反応が (4) の反応に比較して極めて速かに進行することに起因する。すでに詳細に報告¹⁰⁾ したように、共酸化速度から反応性比 $r_C = k_p^{CC}/k_p^{CT}$, $r_T = k_p^{TT}/k_p^{TC}$ を求めることが可能である。それぞれの系の共酸化速度から求めた r_T もあわせて Table 1 に示した。

なお、この場合にも、*p*-クロロ、*p*-カルボキシル、および *p*-ニトロクメンについては反応性比を算出することができなかった。

3.2 水素引き抜き反応における極性効果

Table 1 から、各速度定数がクメンの置換基により、かなり変化することがわかる。*p*-メチルクメンの $k_p^{CC}/(2k_t^{CC})^{1/2}$ の値がかなり小さいのは、イソプロピル基に加えてメチル基がペルオキシラジカルの攻撃を受け、それから生成する 1 級ペルオキシラジカルの連鎖停止反応が、3 級のクミルペルオキシラジカルのそれに比べて数けた大きいことによると考えられる。これは、Howard ら²⁾ によって認められた事実と一致する。70°C におけるテトラリルペルオキシラジカルの速度定数 $k_p^{TT} = 30$, $k_t^{TT} = 8.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を用いてヒドロペルオキシド法および共酸化法のデータから計算した k_p^{TC} の値を Table 1 にまとめた。なおこの k_p^{TC} は活性 3 級ベンジル水素 1 個あたりの値である。これら二つの異なった方法から得られる k_p^{TC} は極めてよく一致している。この k_p^{TC} の Hammett プロットを Fig. 5 に示した。 k_p^{TC} については、Brown-Okamoto¹¹⁾ の σ^+ に対して良好な相関性が認められ、 $\rho = -0.61$, 相関係数 $r = -0.973$ という値が得られた。この値は、クミルペルオキシラジカルによる置換クメンからの水素引き抜き反応において Howard ら²⁾ が得た $\rho(\sigma^+) = -0.29$ よりはかなり大きい、*tert*-ブチルペルオキシラジカルによる置換トルエンからの水素引き抜き反応で認められた³⁾ $\rho(\sigma^+) = -0.56$ という値とはほぼ等しい。Hammett の ρ 値がこのように負の値を示すということは、従来言われているように³⁾、水素引き抜き反応の遷移状態において、次のような極性構造の寄与があることを示している

● : k_p^{TC} by hydroperoxide method, □ : k_p^{TC} by cooxidation method, ○ : $k_p^{CC}/(2k_t^{CC})^{1/2}$

Fig. 5 Hammett Plot in the Oxidation of Cumenes at 70°C

考えられる。

Hammett の ρ 値の大きさについて、これまでに数多くの議論がなされており、現在では、攻撃ラジカルの親電子性と、遷移状態における結合の切断の度合に依存すると考えられている。最近 Zavitsas ら¹²⁾ は、置換トルエンからのクロロ、ブロム、*tert*-ブトキシ、トリクロロメチルおよびフェニルラジカルによる水素引き抜き反応で、 ρ 値と反応熱 ΔH との間に良好な線型関係が成立することなどから、極性効果の寄与に疑問を投げかけ、 ρ は結合の切断の度合にのみ依存すると主張している。言い換えると、反応性は切断する結合の結合解離エネルギーにのみ依存し、核の置換基は結合解離エネルギーに影響を及ぼすと考えた。この考えにたつと、Hammett の ρ 値はすべて負の値を持つことになり、実際これまでに得られた種々のラジカルによる水素引き抜き反応においてはほとんどの場合、負の ρ 値が認められていた¹³⁾。しかしこれは、それまで研究の対象になった攻撃ラジカルの多くが、電気陰性度の大きいハロゲン原子、オキシラジカルであるか、あるいは陰性置換基を持つ炭素ラジカルであったためである。実際、最近、いくつかのアルキルラジカルについては正の ρ 値を示す例が報告^{14)~18)} されていることから、やはり水素引き抜き反応において極性効果の寄与は重要であると思われる。

またペルオキシラジカルと臭素原子が、 $D(\text{ROO-H}) = 88^{19)}$, $D(\text{Br-H}) = 87.5 \text{ kcal/mol}^{20)}$ という同程度の結合解離エネルギーを持つことから、この両者について比較検討することは興味深い。臭素原子の置換トルエンからの水素引き抜き反応における ρ は $-1.5 \sim -1.7$ であり¹³⁾、ペルオキシラジカルに比べて $|\rho|$ がかなり大きい。臭素原子の電子親和力は 3.55 eV と大きい、ペルオキシラジカルに関しては報告がない。ベンジル水素の引き抜きにおける同位体効果を比較すると臭素原子は 8、ペルオキシラジカルは 14 程度である²⁾。これらのことを総合して考えると、臭素原子の場合、遷移状態において電荷移動による極性効果の寄与に基づくエネルギーの安定化が顕著となって $|\rho|$ が大きくなり、一方ペルオキシラジカルの場合は、C-H 結合の伸びがより大きくなって同位体効果が大きくなると考えられる。

いずれにしても、アルキルベンゼン類の自動酸化反応におい

ては、極性効果の寄与が大きく、電子供与性置換基は、その基質の反応性を大きくするということがわかる。

Fig. 5 には $k_p^{CC}/(2k_t^{CC})^{1/2}$ の Hammett プロットもあわせて示した。これより $\rho = -0.41$ と得られ、これは Russell ら⁷⁾ が同様の系で得た $\rho = -0.41$ と一致する。しかし、この場合は攻撃ラジカルが一定でないので、厳密な考察はむづかしい。

3.3 k_p^{TC} の算出方法について

上に述べたように、本研究ではヒドロペルオキシド法と共酸化法によって交互連鎖成長反応の速度定数 k_p^{TC} を求めた。ヒドロペルオキシド法は簡便な方法である。Howard ら¹⁾ は、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドが最も適しているとしている。それはこれが市販されていて容易に入手できることに加えて、*tert*-ブチルペルオキシラジカルの連鎖停止反応が遅いために、その添加により、酸化速度が増加して、測定しやすくなることをあげている。しかし、これはすでに指摘したように²¹⁾、連鎖担体が *tert*-ブチルペルオキシラジカルに完全に代ることがむづかしいことを意味し、Eq. (10) の成立に関しては十分注意しなければならない。一方テトラリルヒドロペルオキシドを使用した場合は、ラジカルとしての反応性がクミルペルオキシラジカルよりも、連鎖成長、停止いずれの反応についても、テトラリルペルオキシラジカルの方がより大きいために、連鎖担体の変換という点では大変有利で、適している。このことは **Figs. 2, 3** からよく理解できる。逆に、これは本質的に酸化速度の低下をもたらしかかもこのヒドロペルオキシド自身かなりの被酸化性をもつこともあって、反応性の低い基質については、酸化速度を求めるうえで実験上の困難が生じやすい。

最近、福住、小野²²⁾はヒドロペルオキシド法において、酸化速度に加えて、ヒドロペルオキシドから生成するペルオキシラジカルの濃度を ESR により直接測定し、それらから交互連鎖成長反応速度定数を算出する方法を報告している。この場合でも、当然、ペルオキシラジカルの変換が完全に行われていることは必要である。福住ら²²⁾は、連鎖成長反応における酸素吸収速度と停止反応における酸素発生速度が等しくなる場合、すなわち酸素吸収速度が見かけ上ゼロとなる時のペルオキシラジカル濃度を測定し、それらから速度定数を求めている。この手法では必然的に動力学的連鎖長が短くなり、特に第1級および第2級ペルオキシラジカルを生ずるヒドロペルオキシドを用いた場合には、理論上連鎖長が1になってしまう。動力学的連鎖長が短い時の速度論的考察は容易ではない。福住ら²²⁾はいくつかの *p*-置換トルエンからの *tert*-ブチルペルオキシラジカルによる水素引き反応速度定数を、この方法により求めて極性効果を検討しているが、電子供与性、吸引性いずれの置換基も反応性を増加させるという、これまでの多くのラジカル反応に関する膨大な研究結果とは異なる結果を得ている。

共酸化速度から反応性比、そして交互連鎖成長反応速度定数を求める方法も有効であるが、すでに考察したように²³⁾、応用するのに適した系と、適さない系があるので注意を要する。本

研究で行ったクメン-テトラリンの系では、共酸化速度を基質の組成に対してプロットした時、**Fig. 4** に示したように最小値が認められることから、共酸化法を適用するのに適した系である²³⁾。

結 語

核置換クメンの自動酸化反応を 70°C において行ったところ、電子供与性置換基が反応速度を高めることが認められた。ヒドロペルオキシド法および共酸化法によって、種々の置換クメンからのテトラリルペルオキシラジカルによる水素引き反応速度定数を算出した。この二つの異なった方法により得られた速度定数はよい一致を示した。これらは Hammett 則に従うことが認められ、 ρ 値として -0.61 を得た。水素引き反応における極性効果および交互連鎖成長反応速度定数の求め方について考察した。

References

- 1) Korcek, S., Chenier, J. H. B., Howard, J. A., Ingold, K. U., *Can. J. Chem.*, **50**, 2285 (1972).
- 2) Howard, J. A., Ingold, K. U., Symonds, M., *ibid.*, **46**, 1017 (1968).
- 3) Howard, J. A., Chenier, J. H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3054 (1973).
- 4) Howard, J. A., Schwalm, W. J., Ingold, K. U., *Adv. Chem. Ser.*, **75**, 6 (1968).
- 5) Russell, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047 (1956).
- 6) Brown, H. C., Bonner, W. H., *ibid.*, **76**, 605 (1954).
- 7) Russell, G. A., Williamson, Jr., R. A., *ibid.*, **86**, 2357 (1964).
- 8) Niki, E., Kamiya, Y., Ohta, N., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 859 (1968).
- 9) Russell, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4583 (1955).
- 10) Niki, E., Kamiya, Y., Ohta, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2312 (1969).
- 11) Brown, H. C., Okamoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
- 12) Zavitsas, A. A., Pinto, J. A., *ibid.*, **94**, 7390 (1972).
- 13) Pryor, W. A., Davis, W. H., Stanley, J. P., Henderson, R. W., *ibid.*, **95**, 6993 (1973).
- 14) Pryor, W. A., Davis, W. H., Stanley, J. P., *ibid.*, **95**, 4754 (1973).
- 15) Henderson, R. W., Ward, R. D., *ibid.*, **96**, 7556 (1974).
- 16) Pryor, W. A., Davis, W. H., *ibid.*, **96**, 7557 (1974).
- 17) Henderson, R. W., *ibid.*, **97**, 213 (1975).
- 18) Davis, W. H., Pryor, W. A., *ibid.*, **99**, 6365 (1977).
- 19) Mahoney, L. R., DaRooge, M. A., *ibid.*, **92**, 4063 (1970).
- 20) Golden, D. M., Benson, S. W., *Chem. Rev.*, **69**, 125 (1969).
- 21) Niki, E., Okayasu, K., Kamiya, Y., *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 279 (1974).
- 22) Fukuzumi, S., Ono, Y., 11th Oxidation Symposium (第11回酸化反応討論会) 62 (1977), Sendai (仙台).
- 23) Niki, E., Kamiya, Y., Ohta, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 512 (1969).

Summary

Polar Effects on Hydrogen Atom Abstraction from Substituted Cumenes by Peroxy Radicals

Norio OHTO*, Etsuo NIKI* and Yoshio KAMIYA*

In order to study the polar effect in hydrogen atom abstraction from alkylbenzenes by peroxy radical, oxidation of meta and para substituted cumenes has been performed under atmospheric pressure of oxygen at 70 °C with some azobisisobutyronitrile added as a radical initiator. The rate of chain initiation was measured from the induction period induced by the addition of a radical scavenger, 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol. Electron supplying substituents increased the rate of oxidation of cumenes (**Table 1**), in agreement with the results reported previously by Russell and Williamson.⁷⁾ Two methods were used to determine the rate constants for hydrogen atom abstraction by tetralylperoxy radical from substituted cumenes. One of the methods is the hydroperoxide method⁴⁾, where cumenes were oxidized in the presence of tetralyl hydroperoxide. The results of kinetic analysis confirmed that, substantially, all the chain carrying species changed from cumylperoxy radical

to tetralylperoxy radical by addition of 0.1 M tetralyl hydroperoxide in the oxidation of cumene (**Figs. 1, 2, 3**). The other method is the cooxidation method²³⁾, in which oxidation of mixtures of cumene and tetralin was carried out. This cooxidation method is quite useful for this system, since the plot of the rate of cooxidation as a function of composition gives a minimum. The cross propagation rate constants determined by these two methods agreed quite well (**Table 1**). They could be correlated with the Hammett equation using Brown-Okamoto's σ^+ constants, and constant ρ was obtained as -0.61 (**Fig. 4**). This value was somewhat larger than that obtained by Howard, Ingold and Symonds²⁾ in hydrogen atom abstraction from substituted cumenes by cumylperoxy radical ($\rho = -0.29$), but it was about the same as $\rho = -0.56$ by *tert*-butylperoxy radical observed by Howard and Chenier³⁾. These data suggest that peroxy radicals are electrophilic and electron donating substituents increase the rate of propagation in the autoxidation of alkylbenzenes. A brief discussion on the methods of obtaining cross propagation rate constants has been presented.

* Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Keyword

Cumenes, Hydrogen abstraction, Polar effect, Peroxy radical