クメン-テトラリンおよびクメン-シクロヘキサノンの自動共酸化反応における溶媒効果^{*1}

(昭和42年7月21日受理)

山下順三・山本 修・清水国利・橋本春吉^{*2}

クメン-テトラリン、クメン-シクロヘキサノンの自動共酸化反応における溶媒効果を検討する目的で、AIBNを開始剤として60°Cで反応を行ない、主として酸素吸収速度を測定した。溶媒としては *n*-酪酸、無水酢酸、*tert*-ブチルベンゼン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンゾコトリル、ジメチルスルホキシドを用いた。連鎖開始反応に対する溶媒効果は前報¹⁰⁾の値を用いて分離した結果、連鎖生長、停止反応に対する溶媒効果が明瞭に観察された。テトラリン-クメンの単独酸化では $k_p/k_t^{1/2}$ は溶媒の極性増加とともに増加する傾向が認められたが、シクロヘキサノンの場合には、このような傾向は明らかではなかった。クメン-テトラリン系の共酸化では、ペルオキシラジカルによる水素引き抜き易さの比 r_1 は、極性溶媒中ほど小さくなり、また組成による酸素吸収速度の極小値は各素反応速度の相対的な値の大小により、必ずしも表われないことが判明した。クメン-シクロヘキサノン系では r_1 は溶媒によりあまり変化せず、停止反応に差がある可能性が示唆された。

1 緒 言

酸化の困難な化合物を酸化するために、酸化の容易な化合物を共存させる自動共酸化反応は、最近多くの注目を集めている¹⁻⁴⁾。また理論的にも、連鎖生長、停止反応について新しい知見が得られるため、Russell⁵⁾、Balacéanu⁶⁾、神谷ら⁷⁾による研究が報告されている。著者らは、この自動共酸化反応において、溶媒の与える影響を検討することを目的とした。単一化合物の自動酸化反応における溶媒効果については、すでにRussell⁸⁾、Ingold⁹⁾の研究があるが、著者らはアゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略記する）を開始剤として、クメン-テトラリン系、クメン-シクロヘキサノン系の酸化反応を行ない、主として酸素吸収速度の面から検討した。この場合、従来無視されてきた連鎖開始速度に対する溶媒効果について、前報¹⁰⁾で求めた数値を用いることにより生長反応、停止反応に対する溶媒効果を分離して検討した。

2 実 験 法

2.1 原料および溶媒

AIBNは前報¹⁰⁾に示したように、メタノールより再結晶したもの

を使用した。テトラリン、クメンは市販特級品を濃硫酸で7~8回洗浄し、水洗、アルカリ洗い、水洗をくり返した後ナトリウムで乾燥し、窒素中で2回精留し、窒素中で保存した。シクロヘキサノンはCrowe¹¹⁾に従い精製し、窒素中で2回減圧蒸留したものを使用した。その他の溶媒は前報¹⁰⁾に従い精製した。

2.2 酸化反応

反応は約250 mlの長頸型フラスコを用い、テフロン回転子により電磁かきまぜを行ない、酸素吸収速度は、前報¹⁰⁾と同様のミクロビュレットを改造した装置を用いて測定した。反応温度は60.0±0.08°C、反応液量は室温で55.0 mlとした。酸素吸収量-時間曲線は、測定した時間範囲内でよい直線関係を示した。この傾斜より酸素吸収速度を求めた。

2.3 ヒドロペルオキシドの定量¹²⁾

内容積約300 mlの還流冷却器付きフラスコに、イソプロピルアルコール30 ml、水酢酸およびヨウ化カリウム飽和水溶液各2 mlをとり、これに炭酸水素ナトリウム1.5 gを加えてから、必要量の試料を入れ、5分間ゆるやかに煮沸する。次いで濃塩酸8 mlを加えてさらに3分間還流した後、水10 ml、炭酸水素ナトリウム1.5 gを加えてから0.1 Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

3 結果および考察

3.1 テトラリン、クメンの単独酸化における溶媒効果

テトラリンおよびクメンを酸素圧約1 atm、60°Cで自動酸化した場合、主生成物はそれぞれのヒドロペルオキシドで、その他の副反応は問題にならず、その素反応式は式(1)~(4)で示されることが知られている^{13,14)}。

この場合の酸素吸収初期速度は定常状態法により式(5)で示

- 11) R. W. Crowe, C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5406 (1951).
- 12) 竹内靖弘, 太田一吉, 酒井昇平, 有機合成化学, **23**, 846(1965).
- 13) Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafortune, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **41**, 2020 (1963).
- 14) A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1942 (1950); H. W. Melville, S. Richard, *J. Chem. Soc.*, 1954, 944.

*1 この報文を「酸化反応における溶媒効果(第2報)」とする。

*2 Junzo YAMASHITA, Osamu YAMAMOTO, Kunitoshi SHIMIZU, Harukichi HASHIMOTO 東京大学工学部合成化学科：東京都文京区本郷。

1) W. F. Brill, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 837 (1960).

2) 山下順三, 倉島君夫, 飛田満彦, 橋本春吉, 工化, **67**, 1153 (1964).

3) 大須基正, 迫田紋一郎, 神谷佳男, 太田暢人, 日本化学会第20年会講演(1967年)。

4) T. Morimoto, Y. Ogata, *J. Chem. Soc. B*, 1967, 62.

5) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4583 (1955); *ibid.*, **78**, 1047 (1956).

6) J. Alagy, G. Clément, J. C. Balacéanu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 1325; *ibid.*, 1960, 1495; *ibid.*, 1961, 1303; *ibid.*, 1961, 1792; J. Alagy, C. Parlant, I. Séréede Roch, J. C. Balacéanu, *ibid.*, 1964, 3161.

7) E. Niki, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 583 (1967).

8) D. G. Hendry, G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2368 (1964).

9) J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 1250 (1964); *ibid.*, **42**, 1044 (1964).

10) 山本 修, 山下順三, 橋本春吉, 工化, **71**, 223 (1968).

される。

$$\frac{-d(O_2)}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} R_1^{1/2} [RH] + R_1 \left(1 - \frac{1}{e}\right) \quad (5)$$

ただし k_p : 式 (2) の速度定数 k_t : 式 (4) の速度定数
 $R_1 = ek_d [AIBN]$ k_d : AIBN の分解速度定数
 e : ラジカル発生効率

式 (5) により、酸素吸収速度の実測値から、 R_1 , $[RH]$ に無関係な値 $k_p/k_t^{1/2}$ を計算し得る。表 1 に各種溶媒中での $k_p/k_t^{1/2}$ の値を示す。

表 1 種々の溶媒中でのテトラリン、クメンの $k_p/k_t^{1/2}$
 測定条件: 温度 60.0°C, 試料濃度 0.72 mol/l, AIBN 濃度 0.04 mol/l,
 反応液量 55 ml

No.	溶 媒	$k_p/k_t^{1/2}$ ($10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ sec}^{-1/2}$)	
		テトラリン	クメン
1	n-酪 酸	9.34	3.21
2	クロルベンゼン	9.60	3.84
3	ニトロベンゼン	11.4	3.86
4	無 水 酢 酸	15.1	4.95
5	ベンゾニトリル	15.7	4.32
6	ジメチルスルホキシド	20.6	4.93

a) 2~4 回の実験の平均値, e , k_d は前報¹⁵⁾で求めた値を用いた。

従来の研究では、 e , k_d の値を溶媒によらず一定と考えていたので、 $k_p/k_t^{1/2}$ に対する溶媒効果が明瞭ではなかったが、表 1 の結果より、 $k_p/k_t^{1/2}$ に対しても明らかに溶媒効果が存在することが認められる。

著者らの用いた溶媒は非常に範囲の広い、型の異なるものである。その溶媒効果を、簡単な因子で整理することは困難であるが、溶媒の極性効果を示すと考えられる誘電率 ϵ を用いて、 $\log k_p/k_t^{1/2}$ と $\epsilon - 1/2\epsilon + 1$ ¹⁵⁾ の関係を見ると、図 1 に示すように溶媒の極性が増加すると、 $k_p/k_t^{1/2}$ も増大する傾向が認められる。すなわち、この反応では他の溶媒因子に比し、極性因子の寄与が大きいものと考えられる¹⁶⁾。

図 1 クメン、テトラリンの $k_p/k_t^{1/2}$ と溶媒の誘電率の関係
 O: テトラリン, X: クメン (図中の番号は表 1 の各溶媒に対応する)

- 15) E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York (1966), p. 31.

この場合の溶媒効果は、 k_p , k_t の両者にきいていると考えられるが、Russell ら¹⁷⁾は k_p に対する溶媒効果として次のような可能性を示唆している。すなわち $ROO\cdot$ と RH の反応における遷移状態が、次の (A), (B), (C) の三つの限界構造式間の共鳴で表わされるとし、(B) の極性構造の寄与により、極性溶媒中で k_p が増大すると考えている。

また k_t に対する溶媒効果としては、 $ROO\cdot$ ラジカル自身に対する極性構造 (D) の寄与を考えている。停止反応を行なうこと

により、このような極性構造の寄与がなくなるために、極性溶媒中では k_t は減少する。このように k_p , k_t のいずれに溶媒効果があったとしても、 $k_p/k_t^{1/2}$ は溶媒の極性増加に従い、増加することになる。このため、図 1 の結果だけでは溶媒効果を k_p , k_t のいずれか一方によるものとして、区別することは困難であるが、Ingold ら¹⁷⁾は α -メチルスチレンなどの酸化において、溶媒効果は主に k_t に影響しているものと考えている。

3.2 シクロヘキサノンの酸化における溶媒効果

シクロヘキサノンの自動酸化では α -ヒドロペルオキシドの他に、アジピン酸セミアルデヒド、 ϵ -カプロラクトン、アジピン酸などが生成することが知られている¹⁸⁾。そこで、まず AIBN を開始剤としてシクロヘキサノン濃度 1.5 mol/l, 60.0°C の本実験条件で、反応生成物中のヒドロペルオキシド量をヨード滴定法により定量した。溶媒としてニトロベンゼンを用いた場合、反応開始後 30 分では吸収酸素量の 100% がヒドロペルオキシドとして検出されたが、40 分後には約 93% に低下した。これより、反応初期ではヒドロペルオキシドを生成する反応が主に起こり、その素反応は炭化水素の場合と同様の形式が仮定し得る。また酸素吸収量-時間曲線は、クメン、テトラリンの場合と同様により直線性を示した。表 2 にシクロヘキサノンの各種溶媒中における $k_p/k_t^{1/2}$ の値を示した。

表 2 種々の溶媒中でのシクロヘキサノンの $k_p/k_t^{1/2}$

測定条件: 温度 60.0°C, 試料濃度 1.50 mol/l, AIBN 濃度 0.04 mol/l,
 反応液量 55 ml

溶 媒	$k_p/k_t^{1/2}$ ($10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ sec}^{-1/2}$)
n-酪 酸	0.83
ニトロベンゼン	0.86
tert-ブチルベンゼン	1.06
ジメチルスルホキシド	1.17
クロルベンゼン	1.19
無 水 酢 酸	1.20
ベンゾニトリル	1.24

a) 2~4 回の実験の平均値, e , k_d は前報¹⁵⁾で求めた値を使用した。

溶媒効果はクメン、テトラリンの場合に比し明瞭でなく、溶媒の特定の性質との相関関係は見い出されない。この場合、シクロ

- 16) J. E. Leffler, E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley & Sons, Inc., New York (1963), p. 128, 263.
 17) J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 44, 1119 (1966).
 18) E. T. Denisov, L. N. Denisova, *Izv. Akad. Nauk. S. S. R. Ser. Khim.* 1964, 1108.

ヘキサノンの酸化速度はテトラリン、クメンに比し小さく、測定誤差もそれだけ増加していることも、明瞭な関係が表われない原因の一つと考えられる。

3.3 クメン-テトラリンの共酸化反応

クメン-テトラリンの共酸化反応を各種溶媒中で行ない、クメンとテトラリンの組成と酸素吸収速度の関係を求めた。結果を図2, 3に示す。

図2 クメン-テトラリンの共酸化における
酸素吸収速度 (その 1)

溶媒 { ○ : 無水酢酸 $r_1=10.6$ 実験条件 [AIBN]=0.04 mol/l
 △ : ニトロベンゼン $r_2=7.7$ [クメン]+[テトラリン]=0.72 mol/l
 ● : n-フェノール $r_3=12$ 60°C

図3 クメン-テトラリンの共酸化における
酸素吸収速度 (その 2)

(実験条件: 図2と同じ)

溶媒 { ○ : ジメチルスルホキシド $r_1=6.0$ △ : ベンゾニトリル $r_2=7.0$
 ● : クロルベンゼン $r_3=8.0$

共酸化反応の素反応は反応初期においては、次の一連の反応式で表わされることが知られている^{5,6)}。

ここで定常状態法を適用すれば、酸素吸収速度は式(16)で表わされる。

$$\left[-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right] = \text{R}_1^{1/2} [\text{R}_1\text{H}] \frac{k_1 k_4 + 2k_2 k_4 \frac{[\text{R}_2\text{H}]}{[\text{R}_1\text{H}]} + k_2 k_8 \frac{[\text{R}_2\text{H}]^2}{[\text{R}_1\text{H}]^2}}{\left\{ k_5 k_4^2 + k_2 k_4 k_7 \frac{[\text{R}_2\text{H}]}{[\text{R}_1\text{H}]} + k_6 k_2^2 \frac{[\text{R}_2\text{H}]^2}{[\text{R}_1\text{H}]^2} \right\}^{1/2}} + \text{R}_1 \left(1 - \frac{1}{e} \right) \quad (16)$$

ただし $\text{R}_1 = e k_d [\text{AIBN}]$, k は式(9)~(15)の速度定数
[R₁H]+[R₂H]=一定の場合には、式(16)を変形して、 R_1 ,
[R₁H]+[R₂H] によらない反応速度 ρ を得る。

$$\rho = \frac{\left[-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right] - \text{R}_1 \left(1 - \frac{1}{e} \right)}{\{ [\text{R}_1\text{H}] + [\text{R}_2\text{H}] \} \text{R}_1^{1/2}} = \frac{1}{1+K} \frac{r_1 + 2K + r_2 K^2}{\{ r_1 \delta_1^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 K + r_2^2 \delta_2^2 K^2 \}^{1/2}} \quad (17)$$

ただし $r_1 = k_1/k_2$, $r_2 = k_3/k_4$, $\phi = k_7/(k_5 k_6)^{1/2}$,

$\delta_1 = k_5^{1/2}/k_1$, $\delta_2 = k_6^{1/2}/k_3$, $K = [\text{R}_2\text{H}]/[\text{R}_1\text{H}]$

これらの値のうち δ_1 , δ_2 は R_1H , R_2H の単独酸化により求められる。またペルオキシラジカル $\text{ROO}\cdot$ の水素引抜き反応性は、 R の種類によりほとんど変化しないと考えられるので⁵⁾, $r_1 \cdot r_2 = 1$ と仮定し得る。さらに停止反応定数の比である ϕ は Russell⁶⁾ により $\phi=1$ と仮定してもあまり無理がないとされている。これらの値と仮定を用いて、実験的に求めた各種溶媒中の ρ に一致するような r_1 , r_2 を試行錯誤法により求めると、図2, 3に示すように、 ρ はこの計算曲線とよい一致を示す。すなわち r_1 , r_2 , ϕ に対する仮定は一応妥当性のあることがわかる。

r_1 は $\text{R}_1\text{OO}\cdot$ に対する R_1H , R_2H の反応性比を示すものと考えられるが、 R_1H をテトラリン、 R_2H をクメンとした場合、 r_1 は溶媒により6~12と変化している。溶媒の特定な性質との相関関係は明瞭ではないが、極性の大きい溶媒ほど r_1 の値は小さくなる傾向が見られる。これは極性溶媒中で $\text{ROO}\cdot$ ラジカルの反応性が増加すると同時に、その選択性が減少していると考えれば説明し得る。またクメン-テトラリン系の共酸化では ρ に極小値が表われるとされているが^{5,6)}、これは δ_1 , δ_2 , r_1 , r_2 の値の相対的關係により必ずしも表われるものではなく、ジメチルスルホキシド、ベンゾニトリルのような極性の強い溶媒中では、極小値は認められない。すなわちこの場合には、 $\text{ROO}\cdot$ の選択性が小さくなったために、クメンに少量のテトラリンを加えた場合にも、

図 4 クメン-シクロヘキサノンの共酸化における酸素吸収速度 (その 1)

溶媒 ○: ジメチルスルホキシド $r_1=2.5$
●: *tert*-ブチルベンゼン $r_1=1.8$

実験条件 [AIBN]=0.04 mol/l, 60.0°C
[シクロヘキサノン]+[クメン]=1.50 mol/l

図 5 クメン-シクロヘキサノンの共酸化における酸素吸収速度 (その 2)

(実験条件は図 4 と同じ)

溶媒 ○: ベンゾニトリル $r_1=2.1$
●: 無水酢酸 $r_1=2.2$

図 6 クメン-シクロヘキサノンの共酸化における酸素吸収速度 (その 3)

(実験条件は図 4 と同じ)

溶媒 ○: クロルベンゼン $r_1=1.9$
△: *m*-ニトロベンゼン $r_1=2.0$
●: ニトロベンゼン $r_1=2.0$

テトラリンの酸化が起こる比率が減少し、連鎖生長ラジカル濃度の減少があまり顕著でなくなるためと考えられる⁹⁾。

3.4 クメン-シクロヘキサノンの共酸化

AIBN を開始剤として、クメン、シクロヘキサノン合計濃度 1.5 mol/l, 60°C で共酸化反応を行なった。種々の溶媒中で酸素吸収速度と組成比の間の関係を求めた。素反応, 酸素吸収速度は式 (6)~(17) に従うものと考え、テトラリン、クメンの場合と同様の仮定を用いて、試行錯誤法により r_1 , r_2 を求めると、実験値とよく一致する曲線を得ることができる。図 4, 5, 6 にその結果を示す。また r_1 の値をクメン-テトラリン系の場合とともに

表 3 クメン-テトラリン、クメン-シクロヘキサノンの共酸化における r_1

溶 媒	r_1	
	クメン-テトラリン系 ^{a)}	クメン-シクロヘキサノン系 ^{b)}
<i>tert</i> -ブチルベンゼン	—	1.8
<i>n</i> -酪 酸	12	2.0
無 水 酢 酸	10.6	2.2
クロルベンゼン	8.0	1.9
ニトロベンゼン	7.7	2.0
ベンゾニトリル	7.0	2.1
ジメチルスルホキシド	6.0	2.5

a) 実験条件は図 2, 3 と同じ。R₁H をテトラリン, R₂H をクメンとした場合の $r_1=k_1/k_2$ を示す。

b) 実験条件は図 4, 5, 6 と同じ。R₁H をクメン, R₂H をシクロヘキサノンとした場合の r_1 を示す。

に表 3 に示す。

表 3 より明らかなように、溶媒による r_1 の変化はクメン-シクロヘキサノン系ではほとんど見られない。すなわち ROO $\cdot$ による水素引き抜き反応における溶媒効果は、クメン、シクロヘキサノンでは同じものと推定し得る。一方 $k_p/k_t^{1/2}$ に対する溶媒効果を比較すると、クメンでは溶媒の極性の増加により、増加する傾向が見られるが、シクロヘキサノンではこのような傾向は見られない (表 1, 2 参照)。このような現象を説明する方法としては次の二つが考えられる。すなわち溶媒の極性増加に伴い、(A) k_p クメン, k_p シクロヘキサノン, $k_t^{1/2}$ シクロヘキサノンで同じ程度増加し、 $k_t^{1/2}$ クメンはあまり変化しない。したがって $k_p/k_t^{1/2}$ (クメン) は増加し、 $k_p/k_t^{1/2}$ (シクロヘキサノン), $r_1=k_p$ クメン/ k_p シクロヘキサノンは変化しない。(B) k_p クメン, k_p シクロヘキサノン, $k_t^{1/2}$ シクロヘキサノンは変化しないが、 $k_t^{1/2}$ クメンは減少する。この (A), (B) いずれかであるかを決定することは上記の実験事実のみからは困難であるが、いずれの場合でも、 $k_t^{1/2}$ クメンと $k_t^{1/2}$ シクロヘキサノンに対する溶媒効果が異なることになる。従ってシクロヘキサノンより得られる α -オキシペルオキシラジカルの停止反応は、通常の炭化水素のペルオキシラジカルと異なる反応形式をとる可能性が強いものと思われる。この点に関しては今後さらに詳細な検討が必要である。

(昭和 42 年 4 月、日本化学会第 20 年会一部講演)