したがって、カルボン酸とエチレンオキシドの反応に、触媒としてどのようなチオエーテルを添加しても、反応を促進しているのは、結局トリ(β-オキシエチル)スルホニウム塩であることとなる。エチルスルフィドの存在下での安息香酸とエチレンオキシドの反応を、スルホニウム塩の生成、分解がくり返されるような条

件下で行ない、反応後スルホニウム塩を分離して、その分解生成物をガスクロマトグラフィーで分析すると、チオジグリコールが検出された。トリエタノールアミンの場合は、水素結合によってNの求核性が弱められて、エチレンオキシドによる四級化反応が遅いと報告されているが²⁾、チオジグリコールの場合はエチレンオキシドによって容易に三級化が行なわれる。

本研究の報告にあたり、発表を許可された東洋紡績株式会社森本佐一常務取締役、長井栄一繊維研究所所長に感謝致します。

クメンと種々の炭化水素の液相共酸化反応^{*1}

(昭和43年4月13日受理)

二木 鋭雄・神谷 佳男・太田 暢人^{*2}

クメンと種々の炭化水素との液相共酸化反応を、アゾビスイソブチロニトリルを連鎖開始剤として用い70°Cで行なった。クミルペルオキシラジカルに関する反応性比を求め、それをもとに種々の炭化水素のクミルペルオキシラジカルに対する反応性について検討した。炭化水素の活性水素1個あたりの相対反応性として、テトラリン1.3>クメン1.0>ジフェニルメタン0.85>フェニルシクロヘキサン0.77>エチルベンゼン0.39という値が得られた。またスチレン、α-メチルスチレンはクメンよりもそれぞれ13, 10倍反応性が大きかった。フリーラジカルによる炭化水素からの水素引き抜き反応について考察を行なった。異種ペルオキシラジカル間の連鎖停止反応速度の尺度となるφ値を求めたところ、第二級と第三級ペルオキシラジカル間の場合1よりかなり大きい値が得られた。この場合、第二級ペルオキシラジカルのα-水素が第三級ペルオキシラジカルに移動して、ケトンとアルコールおよび酸素が生成すると考えられる。

1 緒 言

フリーラジカルによる炭化水素からの水素引き抜き反応はこれまでに多くの研究者によって検討され、t-ブトキシラジカル、フェニルラジカル、メチルラジカル、トリクロルメチルラジカル、塩素原子、臭素原子などに対する種々の炭化水素の相対反応性が求められている¹⁾。そして炭化水素からの水素引き抜き反応の速度がおおむね第一級<第二級<第三級の順序で増加し、この順序が切断する炭素-水素の結合エネルギーによって主として決定され、攻撃ラジカル種にはほとんどよらないと考えられてきた。ところがペルオキシラジカルに対する炭化水素の反応性については、これまでほとんど知られていない。ペルオキシラジカルが液相自動酸化反応のchain carrierであり、さらにペルオキシラジカルと炭化水素との反応が自動酸化反応の律速段階であることを考えると、この事実はおどろくべきことである。同じオキシラジカルでもアルコキシラジカルはdialkyl peroxide²⁾, alkyl hypophalite³⁾, peroxy oxalate⁴⁾, hyponitrite⁵⁾などの熱分解あるいは光

分解によって比較的容易に得ることができるのに対して、ペルオキシラジカルには適当なラジカル源がなく、そのためにペルオキシラジカルに対する炭化水素の反応性に関して知見を得ることが困難なものになっている。

自動酸化反応における連鎖進行反応の絶対速度定数 k_p を求め、

それを比較することによって、ペルオキシラジカルに対する炭化水素の反応性を比較しようとする考えもあるが、この場合はその炭化水素自身から生成したペルオキシラジカルに対する反応性しか求められず、ある特定のペルオキシラジカルに対する種々の炭化水素の反応性についてはこの方法で比較できない。

著者らは炭化水素の液相共酸化反応に関する一連の研究⁶⁻⁸⁾の一つとして、クメンと種々の炭化水素の共酸化を行ない、そのさいの反応性比を求めることによってクミルペルオキシラジカルに対する種々の炭化水素の反応性について検討した。

*1 本報を「炭化水素の液相共酸化反応に関する研究(第4報)」とする。前報(第3報)、二木鋭雄、神谷佳男、太田暢人、工化、71, 859 (1968)。

*2 Etsuo NIKI, Yoshio KAMIYA, Nobuto OHTA 東京大学工学部燃料工学科：東京都文京区本郷。

1) W. A. Pryor, "Free Radicals", McGraw-Hill Book Co., New York (1966), Chap. 12.

2) E. G. E. Hawkins, "Organic Peroxides", Spon Ltd., London (1961)。

3) C. Walling, B. B. Jacknow, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6108 (1960); および続報。

4) P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, *ibid.*, 82, 1762 (1960)。

5) H. Kiefer, T. G. Traylor, *Tetrahedron Letters*, 6163 (1966); *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6667 (1967)。

6) 二木鋭雄、神谷佳男、工化、70, 42 (1967)。

7) 二木鋭雄、桑田 勝、神谷佳男、太田暢人、工化、70, 1679 (1967)。

8) 二木鋭雄、神谷佳男、太田暢人、工化、71, 859 (1968)。

2 実験方法

クメン、テトラリン、エチルベンゼンは硫酸、水、アルカリ、水の順序で洗い、塩化カルシウムで脱水後減圧蒸留した。 α -メチルスチレン、スチレンはアルカリで洗浄し、水洗、脱水後減圧蒸留した。ジフェニルメタンおよびフェニルシクロヘキサンは市販特級品を減圧蒸留した。なおこれら炭化水素はすべて反応直前に活性アルミナカラムに通して使用した。連鎖開始剤アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販特級品をメタノールで数回再結晶して使用した。反応はすべて酸素雰囲気下、1 atm で行ない、酸素吸収速度は恒圧式酸素吸収量測定装置を用いて求めた。なお連鎖開始反応および連鎖停止反応において発生あるいは吸収する窒素、酸素については、既報⁷⁾において述べた方法により補正した。酸素は市販のボンベのものをそのまま使用した。

3 実験結果ならびに考察

3.1 反応性比と炭化水素のクミルペルオキシラジカルに対する反応性

クメンと α -メチルスチレン、スチレン、テトラリン、ジフェニルメタン、エチルベンゼンおよびフェニルシクロヘキサンの 70°C, AIBN 濃度 1.00×10^{-2} mol/l における 2 成分系共酸化の速度を図 1 と図 2 に示す。これらの図が示すように、第三級ペルオキシラジカルを生成する α -メチルスチレンとの共酸化以外の系では、共酸化速度はいずれも直線 (2 種の炭化水素の単独の酸化速度の値を結んだ直線) からずれ、加成性が成り立たない。しかも興味深いことに、その直線のずれは相手の炭化水素の酸化速度が大きいほど大きくなっており、クメンよりも酸化速度の大きいスチレン、テトラリンとの共酸化では顕著な速度の極小値を生じ、一方クメンよりも被酸化性の小さいジフェニルメタン、エチルベンゼン、フェニルシクロヘキサンとの共酸化では極小値は認められず、なだらかな曲線を描いている。これら共酸化速度の挙動は既報^{6,7,8)}において詳細に行なった考察から説明できる。

これら 7 種の炭化水素の δ 値⁶⁾ を表 1 に示す。なお表 1 には

図 1 クメンと α -メチルスチレン、スチレン、テトラリンの共酸化

70°C, [AIBN] = 1.0×10^{-2} mol/l

○: クメン- α -メチルスチレン, □: クメン-テトラリン, △: クメン-スチレン

図 2 クメンとジフェニルメタン、エチルベンゼン、フェニルシクロヘキサンの共酸化

70°C, [AIBN] = 1.0×10^{-2} mol/l

□: クメン-ジフェニルメタン, ○: クメン-エチルベンゼン, △: クメン-フェニルシクロヘキサン

表 1 炭化水素の液相自動酸化における δ 値

$\delta = (2k_t)^{1/2}/k_p$, k_t : 連鎖停止反応速度定数, k_p : 連鎖進行反応速度定数
70°C, [AIBN] = 1.00×10^{-2} mol/l

炭化水素	$\delta \times 10^{-2}$	δ^{-1} の相対値
α -メチルスチレン	0.410	4.78
スチレン	0.505	3.88
テトラリン	1.30	1.51
クメン	1.96	1.0
ジフェニルメタン	7.73	0.254
エチルベンゼン	11.8	0.166
フェニルシクロヘキサン	12.6	0.155

δ^{-1} の相対値をクメンを基準 (1.0) としてあわせて記した。これは炭化水素の被酸化性の尺度となるもので、これらの値から α -メチルスチレン、スチレン、テトラリン、ジフェニルメタン、エチルベンゼン、フェニルシクロヘキサンがクメンと比較してそれぞれ 4.78, 3.88, 1.51, 0.254, 0.166, 0.155 倍酸化されやすいことがわかる。

クメンと α -メチルスチレンの系の反応性比 r は、すでに報告⁹⁾したように Mayo-Lewis 法⁹⁾ および Fineman-Ross 法¹⁰⁾ より求め、それ以外の系については前報^{7,8)} で説明した共酸化速度式より求める方法により、図 1, 図 2 および表 1 のデータを用いて r 値を計算した。クミルペルオキシラジカルに関する反応性比 r_c の値を表 2 に示す。

表 2 クメンと種々の炭化水素の共酸化における r_c 値

70°C, [AIBN] = 1.00×10^{-2} mol/l

炭化水素	r_c	$1/r_c$	k_{CR} の相対値 ^{a)}
α -メチルスチレン	0.10	10	10
スチレン	0.078	13	13
テトラリン	0.19	5.3	1.3
ジフェニルメタン	0.6	1.7	0.85
クメン	1.0	1.0	1.0
エチルベンゼン	1.3	0.77	0.39
フェニルシクロヘキサン	1.3	0.77	0.77

a) クメンを基準にとった二重結合あるいは活性水素 1 個あたりの相対値。

9) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).

10) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 259 (1950).

$1/r_C$ の値はクミルペルオキシラジカルに対する炭化水素のクメンを基準(1.0)とした相対的な反応性を示すものである。クミルペルオキシラジカルに対する反応性は、スチレン> α -メチルスチレン>テトラリン>クメン>ジフェニルメタン>エチルベンゼン=フェニルシクロヘキサンの順序で減少する。一方 k_{OR} の値は $k_{OC}=1$ とし、各炭化水素の活性水素の数を考慮に入れて計算した値である。スチレン、 α -メチルスチレンとペルオキシラジカルの反応においては、ペルオキシラジカルは水素引き抜き反応を起こさずに二重結合に付加する。なおそのさい生成ラジカルの共鳴安定性からペルオキシラジカルは β 位に付加する¹¹⁾。これらオレフィンの k_{OR} の値は他の炭化水素と比較してとくに大きい、これはフリーラジカルの二重結合への付加反応の活性化エネルギーが、水素引き抜き反応のそれと比較して小さい¹²⁾ことによると考えられる。一方、水素引き抜き反応に関与する各種炭化水素の活性水素のクミルペルオキシラジカルに対する反応性は、テトラリン>クメン>ジフェニルメタン>フェニルシクロヘキサン>エチルベンゼンの順序で減少する。

フリーラジカルによる炭化水素からの水素引き抜き反応の速度を決定する要因として、切断する炭素-水素結合の結合エネルギーの他に新しく生成する結合の強さ、生成ラジカルの安定性、極性効果、立体効果などが考えられる¹³⁾。第一級、第二級および第三級の炭素-水素結合の結合エネルギーとしてそれぞれ 98, 94.5, 91.7 kcal/mol という値が報告されている¹²⁾。これらの値からは、炭化水素のフリーラジカルによる水素引き抜き反応における反応性が第一級<第二級<第三級の順序で増加することが予想される。実際、数多くの場合についてこの順序が成立することが認められている。しかし生成ラジカルの共鳴安定性の寄与などにより、実際の解離エネルギーはこれらの結合エネルギーの値より小さくなることがしばしば認められる。例えば第一級炭化水素であるトルエンのメチル基の C-H 解離エネルギーは 85 kcal/mol と報告されている。さらにすでに述べたいくつかの要因が同時に複雑な影響をおよぼし、第一級、第二級、第三級の反応性の順序が逆転する場合も認められる。表2においても第二級のテトラリンは第三級のクメンよりも反応性が大きくなっている。

クメンとテトラリンの活性水素の各種ラジカルに対する反応性を表3に示す。表3より、結合エネルギーがより大きいと考えられる第二級炭化水素のテトラリンのほうが第三級のクメンよりも反応性に富むということがいくつかのラジカルに対して認められる。テトラリン、クメンともに水素引き抜きによって生成するラジカルはベンゼン環によって共鳴安定化されている。より大きな共鳴安定化エネルギーを有すると考えられるジフェニルメタンよりも、テトラリン、クメンのほうが反応性が大きいという事実(表2)から、生成ラジカルの共鳴安定性の差がクメン、テトラ

表3 クメンとテトラリンの各種ラジカルに対する反応性^{a)}

ラジカル (X $\cdot$)	温度 (°C)	クメン	テトラリン	D(H-X) ¹⁴⁾ (kcal/mol)	X $\cdot$ の電子親和力 (eV) ¹⁵⁾	文献
クミルオキシラジカル	140	1.0	1.9	103	—	14
t-ブトキシラジカル	135	1.0	1.5	103	2.6	15
クミルペルオキシラジカル	70	1.0	1.3	90 ¹²⁾	—	本報
フェニルラジカル	60	1.0	1.2	103	2.21	16
トリクロルメチルラジカル	91.5	1.0	1.0	95.7	—	17
ブロムラジカル	40	1.0	0.97	87.5	3.55	18, 17
メチルラジカル	65	1.0	0.89	102	1.4	19
クロルラジカル	40	1.0	0.75	103	3.64	20

a) クメンを基準(1.0)とした活性水素1個あたりの相対値。

リンの反応性に決定的な差異をもたらすとは考えられない。さらに極性効果を受けにくいメチルラジカルと、相対的に大きな極性効果を受けると考えられる臭素ラジカル(表3の D(H-X), X $\cdot$ の電子親和力参照)に対するクメンとテトラリンの相対的な反応性がほぼ同様であることから、極性効果が特に両者の反応性に大きな影響をおよぼすとも考えられない。一方表3より、クミルペルオキシラジカル、クミルオキシラジカル、t-ブトキシラジカル、フェニルラジカルのようなかさの大きいラジカルに対してはテトラリンの反応性がクメンのそれより大きく、これに反してメチル、クロル、ブロムラジカルのように比較的かさばらないラジカルに対しては両者の反応性がほぼ等しいか、あるいは逆にクメンの反応性のほうが大きくなっている。クメンの α -水素は二つのメチル基により、ラジカルの攻撃に対してかなり防禦されている。これらの事実から立体効果が少なからず作用していることが示唆され、そのためにクミルペルオキシラジカルに対してテトラリンの反応性がクメンのそれより上まわっていると考えられる。

テトラリンは第二級炭化水素の中でも特に反応性が大きい、この理由の一つとしてテトラリンの α -水素が環状炭素と結合していることが考えられる²¹⁾。

フェニルシクロヘキサンの第三級水素の反応性は表2に示したように小さい。フェニルシクロヘキサンの第三級水素は axial の位置に、またフェニル基は equatorial の位置にあると思われる。そのために、その第三級水素はフェニル基とシクロヘキシル基によってそれほど効果的には保護されていないが、それでもラジカルの攻撃方向はかなり制限を受けると考えられる。さらに、第三級水素引き抜きによって生成するラジカルの結合の一部が sp^3 から sp^2 に変化することが考えられるが、この場合シクロヘキサン環の $109^\circ 28'$ から sp^2 結合の 120° への結合角の変化がエネルギー的に容易でないことも反応性の小さい理由の一つと考えられる。

- 14) E. Niki, Y. Kamiya, N. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1466 (1968).
- 15) A. L. Williams, E. A. Oerriht, J. W. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1190 (1956).
- 16) R. F. Bridger, G. A. Russell, *ibid.*, 85, 3754 (1963).
- 17) G. A. Russell, C. Deboer, *ibid.*, 85, 3136 (1963).
- 18) G. A. Russell, K. M. Desmond, *ibid.*, 85, 3139 (1963).
- 19) J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc, *ibid.*, 83, 25 (1961).
- 20) G. A. Russell, *ibid.*, 80, 4987, 4997 (1958).
- 21) K. U. Ingold, International Symposium on Free Radicals in Solution, Ann Arbor, Michigan, Aug., 1966; "Free Radicals in Solution", Butterworths, London (1967) p. 49.

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

12) S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 972 (1965).

13) 桜井英樹, 徳丸克己, "遊離基の化学", 17 章, 南江堂 (1967).

3・2 ϕ 値と交互連鎖停止反応

パラメーター ϕ は異種ペルオキシラジカル間の連鎖停止反応速度の尺度となるものである。

表4に70°Cにおけるクメンと種々の炭化水素との共酸化における ϕ 値を示す。この表よりわかるように第二級ペルオキシラジカルと第三級ペルオキシラジカル間の連鎖停止反応においては、 ϕ 値は1よりかなり大きい値を示している。言い換えると、これら異種ペルオキシラジカル間の交互連鎖停止反応の速度が大きいことを示している。この事実は連鎖停止反応の機構に知見を与えるものであると考えられる。

古くから炭化水素の液相自動酸化反応における連鎖停止反応がペルオキシラジカルの2分子反応であるということは知られていたが、その機構については比較的最近になって明らかにされつつある。 α -水素を有する第一級および第二級のペルオキシラジカルは、生成物の検討^{22,23)}、同位体効果²⁴⁾などからつぎのように進行すると考えられる。

一方、 α -水素を持たない第三級ペルオキシラジカル間の停止反応では、head to head で反応して tetroxide となるが、これは

表4 クメンと種々の炭化水素の共酸化における ϕ 値, 70°C

炭化水素	ϕ
α -メチルスチレン	1
テトラリン	2.6
ジフェニルメタン	6.4
エチルベンゼン	6.5
フェニルシクロヘキサン	8.8
スチレン	13

きわめて不安定で -70°C においても速かに分解し^{25,26)}、二つのペルオキシラジカルから1個ずつの酸素原子がとれて^{27,28)}、2分子のアルコキシラジカルと分子の酸素を放出する。2分子のアルコキシラジカルの一部は cage 内で結合してジアルキルペルオキシドとなるが、残りの多くは β -開裂を起こしてケトンとアルキルラジカルとなり²⁹⁾、このアルキルラジカルから生成したペルオキシラジカルが連鎖を停止させると考えられる³⁰⁾。

以上のような反応機構の相違がペルオキシラジカルによる連鎖停止反応の速度に大きな差をもたらし、第一級>第二級>第三級ペルオキシラジカルの順序で連鎖停止反応の速度が減少すると考えられる。第二級ペルオキシラジカルと第三級ペルオキシラジカルのような異種ペルオキシラジカル間の連鎖停止反応の機構については、これまでに報告がないが、以上述べてきたことおよび ϕ 値が1よりかなり大きいということから、つぎのように進行しその速度が大きいと思われる。

すなわち、連鎖停止反応の速度は主としてペルオキシラジカル内の α -水素の有無、およびその数によって決定されると考えられる*3。

25) P. D. Bartlett, P. Günther, *ibid.*, 88, 3288 (1966).

26) T. Mill, R. S. Stringham, *ibid.*, 90, 1062 (1968).

27) P. D. Bartlett, T. G. Traylor, *ibid.*, 85, 2407 (1963).

28) C. D. McDowell, S. Sifniades, *Can. J. Chem.*, 41, 300 (1963).

29) J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1193 (1962).

30) D. G. Hendry, *ibid.*, 89, 5433 (1967). およびその引用文献。

*3 最近山下ら³¹⁾は共酸化反応における溶媒効果に関する研究で、二つの反応性比の積が1に等しく、かつ $\phi=1$ と仮定して反応性比を求めているが、以上本文で述べたことからこの仮定は正しくなく、さらに ϕ 値の共酸化速度に及ぼす影響がきわめて大きいことから、このような仮定のもとに求めた r 値は不正確ではないと思われる。

31) 山下順三, 山本 修, 清水国利, 橋本春吉, 工化, 71, 225 (1968).

22) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3871 (1957).

23) 神谷佳男, 工化, 69, 897 (1966).

24) J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 44, 1119 (1967); *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1056, 1058 (1968).