4-置換-2,6-キシレノールの酸化防止効果

(昭和44年3月15日受理)

吉田 善一・三好 宏・三上 尚孝^{*1}

4-置換-2,6-キシレノール (I) の酸化防止効果とその分子構造に由来する顕著な物性との関係を明らかにする目的で本研究を行なった。自動酸化の測定には著者らにより製作された自記記録型ワールブルグ検圧計を用いた。I の酸化電位の測定には回転白金電極を、紫外吸収スペクトルの測定には島津 SV-50 型自記分光光度計を用いた。基質にクメンを用いて I を含む系の自動酸化の誘導期を測定し、これと酸化電位、ハメット σ 定数、遷移エネルギーおよび OH 基準伸縮振動との相互関係を求めた。実験事実、とくに誘導期 (対数) は酸化電位とは逆比例関係にあるが OH の力の定数 ($1/2$ 乗) と比例関係にあることから、I の酸化防止は直接水素引き抜きではなく I と活性ラジカル間の電荷移動に由来するラジカルイオン錯体を經由する反応に基づくことが示唆される。

1 緒 言

酸化防止剤による自動酸化禁止 (ないし抑制) 効果と酸化防止剤の物性との間に、何らかの関係があることが判れば、酸化防止剤の作用機構の推定上役立つばかりでなく、効果的酸化防止剤の発見上有用である。この種の研究のうち、酸化防止剤の酸化還元電位と酸化防止効果の関係は比較的良好に研究されている。たとえば、Bolland¹⁾ は酸化防止剤の酸化還元電位と酸化防止能がほぼ直線関係にあることを見出し、また、Hedenburg²⁾ は酸化防止剤の酸化還元電位と誘導期間の関係を数式的に誘導している。また Ingold は、フェノール系酸化防止剤について水素引き抜き速度と、ハメット σ 定数との相関等を検討している³⁾。しかし、酸化防止効果と酸化還元電位以外の物性との関係については、ほとんど研究されていない。

そこで著者はさきに³⁾ 赤外吸収スペクトルから、その立体構造について検討した 4-置換-2,6-キシレノールを用い、その酸化防止効果とその分子構造に由来する顕著な物性との関係を明らかにするために本研究を行なった。

2 実 験

2.1 4-X-置換-2,6-キシレノール (酸化防止剤)

4 位に置換基 X をもつ 2,6-キシレノールを当研究室で合成³⁾ し、常法に従ってよく精製したのち使用した。使用した酸化防止剤とその融点をつぎに示す。X: H 45.0°C, C₂H₅ 35.0~36.3°C, *t*-C₄H₉ 78.7~79.7°C, Cl 82.1~82.8°C, Br 77.8~78.2°C, I 100.0~100.3°C, NO₂ 168.0~169.0°C, CH₃CO 150.5~151.2°C。

2.2 紫外吸収スペクトルの測定

上記酸化防止剤のシクロヘキサン (スペクトル測定用) 溶液の 190~300 m μ 領域の紫外吸収を島津 SV-50 型自記分光光度計で測定 (常温) した。酸化防止剤の濃度 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l の範囲における極大吸収の光学密度 ($\log I_0/I$)

に対して濃度をプロットして得られる関係が原点を通る直線であることを確認したのち、各酸化防止剤に対する吸収極大波長および分子吸光係数を求めた。

2.3 酸化還元電位の測定

酸化還元電位の測定は回転白金電極型ポーログラフ (柳本製作所製) を用いて行なった。最適条件をうるため、2,6-キシレノールにつき、純水、精製ジオキサン、精製エタノールの混合溶媒系で、支持電解質として 1~2.5 N 塩化リチウム溶液を用いて実験を行なった結果、次の組成が、最もよいことがわかった: 純水 15 ml, ジオキサン 5 ml, 1 N 塩化リチウム 1 ml および 4-置換-2,6-キシレノール約 1×10^{-6} mol。

2.4 自動酸化の誘導期の測定

酸化防止効果の尺度としての誘導期の測定には、著者の研究室で試作した自記記録型ワールブルグ検圧計⁵⁾ を用いた。基質には使用直前に精留したクメンを選び、クメン (1 mol) に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (4×10^{-3} mol) および酸化防止剤 (1×10^{-4} mol) を加えて自動酸化させ、誘導期を測定した。

3 結果および考察

表 1 に紫外吸収スペクトルの値、表 2 に酸化電位の値、表 3 に赤外吸収スペクトルの OH 伸縮振動数¹⁾、表 4 にクメンを基質とする酸化の誘導期の値を示す。

3.1 誘導期とハメット σ 定数との関係

実験の結果得られた比誘導期 (下式 (2) 参照) の対数をハメ

表 1 4-置換-2,6-キシレノールの紫外吸収スペクトル

置換基	吸 収 帯 A			吸 収 帯 B			吸 収 帯 C		
	波長 (m μ)	波 数 (cm ⁻¹)	分子吸 光係数	波長 (m μ)	波 数 (cm ⁻¹)	分子吸 光係数	波長 (m μ)	波 数 (cm ⁻¹)	分子吸 光係数
ベンゼン*	254.0	39370	204	203.5	49140	7400	178.0	56180	
フェノール*	270.0	37040	1450	210.5	47510	6200			
H	271.5	36830	1650	213.0 ^S	46950	10000	196.5	50890	54600
<i>t</i> -C ₄ H ₉	275.5	36300	1680	218.0 ^S	45870	11100	198.7	50330	55400
Cl	280.0	35710	1760	221.0 ^S	45250	9240	199.0	50250	55100
Br	280.0	35710	1600	221.0 ^S	45250	10100	201.0	49750	52300
I	280.0	35710	1530	233.0	42920	13000	205.0	48780	40000
NO ₂				297.0	33670	9600	207.5	48190	16500
CH ₃ CO				266.0	37590	15200	211.0	47390	22600

S: 吸収帯が肩であることを示す。

*: このものは 2,6-キシレノールに対比して測定されたものであり、化合物をあらわす (置換基ではない)。

*1 Zen-ichi YOSHIDA, Hiroshi MIYOSHI, Naotaka MIKAMI
京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) J. L. Bolland, *Discussions Faraday Soc.*, 2, 252 (1947)。

2) J. F. Hedenburg, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 2, 265, (1963)。

3) K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 41, 1744 (1963)。

4) 吉田善一, 石部信行, 正嶋宏祐, 工化, 68, 808 (1965)。

5) 吉田善一, 三好 宏, 日本化学会第 18 年会講演 (昭和 40 年 4 月, 関西大学), 工化, 72, 1608 (1969)。

表 2 4-置換-2,6-キシレノールの酸化電位

置換基	酸化電位 (eV)
H	1.04
C ₂ H ₅	0.93
<i>t</i> -C ₄ H ₉	0.98
Cl	1.12
Br	1.07
I	1.03
NO ₂	1.21
CH ₃ CO	1.14
CH ₃	0.85

表 3 4-置換-2,6-キシレノールの OH 基伸縮振動

置換基	ν_{OH} (cm ⁻¹)
H	3622.5
C ₂ H ₅	3623.4
<i>t</i> -C ₄ H ₉	3623.3
Cl	3620.1
Br	3619.0
I	3617.9
NO ₂	3606.5
CH ₃ CO	3611.9

表 4 4-置換-2,6-キシレノール存在下のクメン自動酸化の誘導期^{a)}

置換基	誘 導 期 (min)		
	62.5°C	55.0°C	50.0°C
H	65	291	476
<i>t</i> -C ₄ H ₉	55	291	396
C ₂ H ₅	65	317	457
Cl	51	232	314
Br	55	222	372
I	41	176	254
NO ₂	36	160	324
CH ₃ CO	53	188	418

a) クメン 1 mol
 アゾビスイソプロピロニトリル 4×10^{-3} mol
 4-置換-2,6-キシレノール 1×10^{-4} mol } よりなる系の誘導期

図 1 アゾビスイソプロピロニトリルを開始剤とするクメンの酸化に対する 4-置換-2,6-キシレノール添加の比誘導期 (55°C) とハメット σ 値との関係

ハメット σ に対してプロットすると図 1 にみられるようにはほぼ直線関係が見られ^{*2}, 4-置換基の電子供与性の大きい化合物ほど, クメン自動酸化の防止効果が高いことが判る。図 1 の関係の成立はつぎのように考えることができる。

クメンの自動酸化速度は酸化防止剤の添加により顕著に変化する。酸化防止剤が 4-置換-2,6-キシレノールのとき, ハメット則にしたがうとするならば

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho\sigma \quad (1)$$

ここに k_0 および k はそれぞれ無置換および 4-X-置換-2,6-キシレノールをクメンに加えたとき酸化の速度定数, ρ と σ は反応および置換基に特有な定数である。

さて比誘導期 (F) は式 (2) で定義される。

*2 ヨード誘導体の比誘導期が小さく出すぎているが, これは他の物性との関係においてもヨード置換体だけ直線関係からずれている所から, ヨード体は自動酸化系に添加後, 分解ないしは他の化合物に変化した可能性が強い。

$$F = \frac{\text{酸化防止剤-基質系の誘導期} - \text{基質のみの誘導期}}{\text{標準酸化防止剤-基質系の誘導期} - \text{基質のみの誘導期}} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

式 (2) の t は次のようにあらわすことが出来る^{6), *3}

$$t = ck^a [\text{HI}]^b \quad (3)$$

ここに a , b および c は定数, k は速度定数, HI は酸化防止剤である。4-置換および無置換 2,6-キシレノール両酸化防止剤は同じ次数で反応するものと考えられるから

$$F = \frac{ck^a [\text{HI}]^b}{c_0 k_0^a [\text{HI}]^b} = \frac{ck^a}{c_0 k_0^a} \quad (4)$$

式 (1) と式 (4) より

$$\log F = \log\left(\frac{c}{c_0}\right) + a\rho\sigma \quad (5)$$

したがって $\log F$ と σ との間に直線関係が成立することになり, 図 1 の関係を理解することができる。酸化電位とハメット σ 定数との関係を図 2 に示す。図 2 に見られるように, 両者の間には予期通り傾斜正の直線関係が成立することが判る。

図 2 4-置換-2,6-キシレノールの酸化電位とハメット σ との関係

3.2 誘導期と酸化電位の関係

誘導期と酸化電位との関係は, 多くの報告があるが, 広範囲に亘る場合には, 直線性が得られないようである。本実験の効果を示したのが図 3 (酸化電位と比誘導期の対数) であるが, ほぼ傾斜負の直線関係が成立し, 酸化電位の低いものほど, つまり電子を与え易いものほど, クメン自動酸化の酸化防止効果が大きいことが示される^{*4}。

3.3 誘導期と OH 伸縮振動

表 3 に示す 4-置換-2,6-キシレノールの OH 伸縮振動 (ν_{OH}) を比誘導期 (対数値) に対しプロットすると, 図 4 に見られるよ

6) K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1636 (1960).

*3 酸化防止剤の評価は $\text{RO}_2\cdot + \text{HI} \xrightarrow{k_1} \text{ROOH} + \cdot\text{I}$ の k_1 の比較により行なうのが理解し易いが, 実的には誘導期で比較される。誘導期は ROOH が集積する過程と考えられ, 立ち上りは ROOH の自触作用による急激な酸化である。ゆえに, 誘導期は複雑な過程を含むものと考えられるが, ROOH の集積速度 k (式 (3)) に逆比例すると考えられる。

*4 酸化電位と比誘導期の対数間の直線関係は緒言に述べたように, 他の酸化防止剤基質系についてすでに認められており, また直観的にも首肯し得るが, その理論的意味づけは一義的でない。したがって本研究において, 上記の関係のみから, 理論的考察をすることは避けることにし度い。

図 3 4-置換-2,6-キシレノールの酸化電位と比誘導期 (55°C) の関係

図 4 4-置換-2,6-キシレノールの OH 基伸縮振動 (波数) と比誘導期 (55°C) の対数との関係

うに、4-置換基が I の場合を除き、傾斜正の直線関係が成立し、OH 伸縮振動の波数が大なるほど酸化防止効果が大きいことが判る。 ν_{OH} (波数) は次式により OH 結合の力の定数 k と関係づけられる⁷⁾。

$$\nu_{OH} = 1307 \sqrt{k/\mu} \quad (6)$$

式 (6) で μ は O, H 両原子の還元質量であるから一定となり、 ν_{OH} は $k^{1/2}$ に比例することになる。ところで k は O-H 共有結合強度の尺度であるから、図 4 に示されるように $k^{1/2}$ が大きなほど、比誘導期 (対数) が大となる実験事実は、従来の酸化防止剤の評価の一つとしての、O-H 結合のラジカル解離の起こり易いものほど、比誘導期が大であるとの考えを否定するものであり⁸⁾、他方比誘導期は図 3 から酸化防止剤が電子を与え易いものほど大なることが示されることから、酸化防止剤の作用機構は、中間にオキソニウム型錯体を経由すると仮定するとよく説明できるものと思われる。

すのち、式 (7) の K は非常に大きく、直ちに電荷移動型錯

体^{*6} A を生ずるが、このものは B, C のイオン錯体、イオンラジカル錯体と同等であり、かなりの安定性を有するものと考えられる。したがってフェノキシラジカルへの反応が律速であり、置換基効果がこの錯体の安定性に関係し、また同位体効果が表われて差支えない。

3.4 誘導期と紫外吸収スペクトル

4-置換-2,6-キシレノールの紫外吸収スペクトル (表 1) の吸収帯を長波長側から順次 A, B, C と名付けると、吸収帯 A はそのスペクトル特性から禁制遷移 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) であると考えられるので吸収帯 B (許容 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移)^{*7} の遷移エネルギーと比誘導期の相関性を見ると、図 5 に示されるように多少のパラッキはあるが、両者間に傾斜正の直線関係がほぼ成立し、4-置換-2,6-キシレノールでは吸収帯 B の遷移エネルギーが大なるほど、比誘導期が長くなるという興味ある結果が見出された。

図 5 吸収帯 B (許容 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移) の遷移エネルギーと比誘導期 (対数) との関係

つぎに 4-置換-2,6-キシレノールの有効 π 電子雲の面積 a は式 (8) で与えられる¹⁰⁾。

$$a = 1.15 \epsilon_m \times 10^{-20} / P \quad (8)$$

この式で、 ϵ_m は吸収極大での分子吸光係数、 P は遷移確率である。上記吸収帯 B の遷移確率は 4-置換基により変化しないものとする。と有効 π 電子雲の面積 a は ϵ_m により評価できることになる。一方、ラジカルが錯体形成により安定化することはすでに述べたが、このような錯体形成の平衡定数 ((7) 式の K) は 4-置換-2,6-キシレノールの π 塩基強度 (エネルギー因子) と有

7) L. N. Ferguson, "The Modern Structural Theory of Organic Chemistry", p. 468, Prentice-Hall (1963).

*5 Evans, Polanyi の理論⁸⁾、さらには、これを一般化した Voevodskii と Tikhomirova⁹⁾ の関係式から、脚注^{*3} の k_I は O-H 結合のエネルギーの小さなほど大なる。

8) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938).

9) N. N. Tikhomirova, V. V. Voevodskii, *Dokl. Akad. Nauk. USSR.*, **79**, 993 (1951).

*6 2,6-キシレノールがフェニル核にのみ電荷移動型錯体を生ずることは、水素結合の研究より明らかになっている。

*7 溶媒を n -ヘキサンからメタノールに変えると赤方移動することから、このように解釈される。

10) E. A. Brande, F. C. Nachod, "Determination of Organic Structure by Physical Methods", p. 135, Academic Press (1955).

効 π 電子雲の面積 (エントロピー因子) により支配される*8。ところで有効 π 電子雲の面積 (分子吸光係数) の対数と比誘導期の関係は表 1 に示すようにほぼ一定と見做すことができ、したがっ

*8 著者らは π 錯体の一種である π 水素結合に関する系統的かつ定量的研究においてこのことを確かめている¹¹⁾。また、2,6-ジアルキルフェノールをプロトン受容体とする水素結合研究から、水素結合はフェノール OH の O 上に起こらず、6 π 系のベンゼン核部分に起こることを確かめている。

て電荷移動型錯体 [A] の形成能はエネルギー支配、つまり 4-置基-2,6-キシレノールのイオン化電位に支配されるものと判断される。

(本研究は日本化学会第 18 年会 (1965 年 4 月, 関西大学) で発表した)

- 11) a) Z. Yoshida et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1467 (1965); **88**, 4019 (1966); b) *J. Org. Chem.*, **32**, 2803 (1967); c) *Spectrochim. Acta*, **24 A**, 893 (1968).

アゾカップリング反応における置換基効果*1,2

(昭和 44 年 9 月 4 日 受理)

橋田 洋二・淵上 寿雄・関口 自然・松井 弘次*3

オルトあるいはパラ置換ベンゼンジアゾニウム塩 (置換基: H, *o*-, *p*-CH₃, *o*-, *p*-C₂H₅, *o*-, *p*-*i*-C₃H₇, *p*-*t*-C₄H₉, *o*-*p*-Cl, *o*-, *p*-NO₂, *o*-, *p*-OCH₃) と R 酸 (2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸) とのカップリング反応速度を、いくつかの温度で測定し、これら反応の活性化パラメーターを求めた。

一連のオルトあるいはパラアルキル置換体において類似の値の速度定数が認められたが、一連のオルトあるいはパラ置換体において活性化パラメーターはそれぞれかなり変化し、そしてオルト位に置換基を持つジアゾニウム塩は、対応するパラアルキル置換体より活性化エネルギー、log A 値、ともに低い。これらの結果を溶媒および補償効果と関連させて考察した。一方、自由エネルギーの直線関係が適合しうる *p*-NO₂, *p*-OCH₃, *p*-Cl, *p*-CH₃, H などの置換基を持つベンゼンジアゾニウム塩の場合、活性化エネルギーと頻度因子間に補償効果は認められなかった。

1 緒 言

アジカップリング反応の置換基効果の研究としては、すでに、Zollinger¹⁾ が置換ベンゼンジアゾニウム塩とシェファー酸 (2-ナフトール-6-スルホン酸) の反応において、置換基と反応速度定数との間に Hammett 式が成立することを報告している。しかし、最近 Panchartek²⁾ および著者³⁾ らはアジカップリング反応が単なる Hammett 式ではなく、湯川-都野式によりよく適合することを認めている。このようにアジカップリング反応における置換基効果については、すでにいくつかの報告があるが、前報⁴⁾ において述べたようにジアゾ成分のオルト位に存在する置換基の効果などについては不明の点が少なくない。そこでアジカップリング反応の置換基結果の研究の一環として、本報ではジアゾ成分のオルト、およびパラ位に存在する各種の置換基の反応速度におよぼす影響を、その活性化パラメーターと関連させて検討した結果を報告する。

2 結 果

ジアゾ成分の置換基としては、類似した極性効果を持ち、空間

容積の比較的大きく変化する一連のアルキル基 (メチル-, エチル-, *i*-プロピル-, *t*-ブチル基) と、空間容積の変化は比較的小なく、極性効果の大きく変化する水素-, メトキシル-, クロル-, ニトロ基などを選んだ。アゾ成分は前報⁴⁾ と同様、R 酸 (2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸) を用いたが、各温度における反応速度の測定結果を表 1, 2 に示した。

メチル基、および、ニトロ基を置換基とする場合について、Arrhenius プロットを行なった結果を図 1, 2 に示したが、反応

表 1 置換ベンゼンジアゾニウム塩と R 酸との反応速度定数 (イオン強度: 0.04)

実験	置換基	k [l/mol·min]				E [kcal/mol]	log A
		1℃	7℃	15℃	20℃		
1	H	9.71×10^4	1.60×10^5	2.79×10^5	$3.99 \times 10^{5a)}$	11.7	12.6
2	<i>p</i> -CH ₃	1.71	"	2.79×10^4	5.55×10^4	$8.11 \times 10^{4a)}$	13.1
3	<i>p</i> -C ₂ H ₅	1.85	"	2.86	"	5.01×10^4	11.5
4	<i>p</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	1.58	"	2.52	"	4.80	6.43
5	<i>p</i> - <i>t</i> -C ₄ H ₉	1.79	"	2.90	"	4.67	6.11
6	<i>o</i> -CH ₃	9.16×10^3	1.38	"	2.34	$2.98 \times 10^{4b)}$	9.8
7	<i>o</i> -C ₂ H ₅	1.11×10^4	1.74	"	2.74	3.37×10^4	9.3
8	<i>o</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	1.09	"	1.46	"	2.13	2.47

a) 文献 3) より。 b) 文献 4) より。

表 2 置換ベンゼンジアゾニウム塩と R 酸との反応速度定数 (イオン強度: 0.04)

実験	置換基	k [l/mol·min]			E [kcal/mol]	log A
		1℃	10℃	20℃		
9	<i>p</i> -OCH ₃	2.88×10^3	6.28×10^3	$1.49 \times 10^{3a)}$	13.5	12.5
10	<i>p</i> -Cl	4.73×10^5	9.96×10^5	$1.86 \times 10^{6a)}$	11.3	12.9
11	<i>p</i> -NO ₂	3.72×10^7	6.67×10^7	$1.32 \times 10^{8a)}$	10.6	14.2
12	<i>o</i> -NO ₂	8.13×10^3	1.56×10^4	$3.43 \times 10^{4b)}$	11.9	11.6
13	<i>o</i> -Cl	2.25×10^6	4.55×10^6	$9.59 \times 10^{6b)}$	12.0	14.1
14	<i>o</i> -NO ₂	8.49×10^6	1.84×10^7	$3.77 \times 10^{7b)}$	12.4	15.0

a) 文献 3) より。 b) 文献 4) より。

*1 この報文を「アゾ色素に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 橋田洋二, 関口自然, 松井弘次, 工化, **73**, 184 (1970)。

*3 Yōji HASHIDA, Toshio FUCHIGAMI, Shizen SEKIGUCHI, Kohji MATSUI 群馬大学工学部: 桐生市天神町一丁目。

1) H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1723 (1953)。

2) J. Panchartek, et. al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 894 (1968)。

3) 橋田, 松井ら, 工化, **72**, 100 (1969)。

4) 橋田, 松井ら, 工化, **73**, 184 (1970)。