オレフィン共存下のアルデヒド液相酸化反応における酸素吸収速度

(昭和44年8月20日受理)

富沢広隆^{*1}・田中大介^{*2}・萩原正雄^{*3}・窪田照男^{*2}・伊香輪恒男^{*2}

常温常圧下、各種オレフィン共存のもとで、アセトアルデヒドおよび *n*-デカナールの液相酸化反応における酸素吸収速度を測定し、その結果および既報のベンズアルデヒドの場合の結果とからアルデヒドより生成したペルオキシラジカルがオレフィンの二重結合に求電子的に付加することによりオレフィンがアルデヒドの酸化防止剤となっていることを確認し、この付加反応に対するオレフィンの二重結合の性質の違いによる寄与は各アルデヒドについて同じ傾向と考えられた。シクロヘキセンが共存する場合としない場合においてベンズアルデヒド酸化の酸素吸収速度に対する溶媒の影響を実験的に検討し、アルデヒドより生成したペルオキシラジカルの水素引き反応とオレフィンの二重結合への付加反応に対する溶媒効果が互に逆の傾向にあることを示した。

1 緒 言

アルデヒドの酸化反応に対してオレフィンが酸化防止剤として働くことは知られている。著者らはすでに常温常圧下で各種オレフィンの存在下においてベンズアルデヒドの酸素吸収速度を測定し、オレフィンがベンズアルデヒドより生成するベンゾイルペルオキシラジカルの捕捉剤として働くことと仮定してベンズアルデヒドに対するオレフィンの酸化防止効果を一応説明した^{1,2)}。また、この場合ベンゾイルペルオキシラジカルは求電子的にオレフィンと反応することも実験的に示した。本研究ではアセトアルデヒド、*n*-デカナールについてオレフィンの酸化防止剤としての効果をベンズアルデヒドの場合と同様に確かめ、またベンズアルデヒドとシクロヘキセンとの共酸化反応の溶媒効果を速度論的に解析した。

2 実 験 法

2.1 原料および溶媒

ベンズアルデヒドおよび *n*-デカナールは市販1級試薬を窒素気流中で減圧蒸留し使用した。アセトアルデヒドはパラアルデヒドを硫酸により分解後、窒素気流中で蒸留し使用した。溶媒についてはつぎのような処理を行なった。アセトニトリルは市販特級品を塩化カルシウムで乾燥した後、五酸化リンを加えて還流し常圧蒸留し、再び五酸化リン処理をくりかえして五酸化リンが着色しなくなった場合の留出物を使用した。酢酸は市販品特級を三酸化クロムの存在下で10時間還流し、易酸化物を除き精留、分別結晶後、過マンガン酸カリウムと蒸留し、留出物を五酸化リンで乾燥して再蒸留したものを使用した。クロルベンゼンは市販1級品を塩化カルシウムで一昼夜乾燥後窒素気流中で蒸留したものを使用した。

これら溶媒はガスクロマトグラフィーにより不純物が検出されないことを確認した。開始剤として用いた AIBN は試薬特級を

使用した。またアルデヒド類はすべて精製後直ちに使用した。酸素は市販ボンベのものを塩化カルシウムで乾燥後使用した。また使用したオレフィンであるシクロヘキセン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1-オクテン、シクロペンテンは前報²⁾同様処理した。

2.2 酸素吸収速度測定法

実験装置および方法は前報³⁾と同様である。すなわち閉鎖循環系で酸素ビューレットの容積減少量から酸素吸収速度を求めた。反応器 (65 mmφ×170 mm) はガラス製で反応液量は 200 ml, 反応温度は 20°C, マグネチックスターラーによるかくはん速度は 700 rpm と一定に保った。

3 実験結果と考察

3.1 オレフィン共存下のアルデヒドの酸化反応

常温常圧下、オレフィン存在下におけるベンズアルデヒドの酸化反応機構はつぎのように表わすことができる²⁾。

そしてこの場合、酸素吸収速度 r_o はラジカル中間体 $\text{RCO}\cdot\text{OO}\cdot$ $-\text{C}-\text{C}\cdot$ の活性が小さいとし、定常状態において、アルデヒドを

*1 Hirokata TOMIZAWA 東亜燃料工業株式会社：埼玉県入間郡大井町亀久保。

*2 Daisuke TANAKA, Teruo KUBOTA, Tsuneo IKAWA 東京工業大学工学部：東京都目黒区大岡山 2-12-1。

*3 Masao HAGIWARA 電気化学工業株式会社：新潟県西頸城郡青海町。

1) T. Ikawa, H. Tomizawa, T. Yanagihara, *Can. J. Chem.*, 45, 1900 (1967).

2) T. Ikawa, T. Fukushima, M. Muto, T. Yanagihara, *Can. J. Chem.*, 44, 1817 (1966).

3) T. Ikawa, M. Muto, T. Shintani, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 7, 41 (1965).

RCHO, オレフィンを C'' で表わすと次式のように表わすことができる。

$$r_c = -\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{k_3 k_5 [RCHO] [C''] + k_3 [RCHO] \{k_5^2 [C'']^2 + 4 k_4 k_1 [RCHO]\}^{1/2}}{2 k_4} \quad (6)$$

本報告では一般にオレフィン共存下のアルデヒドの酸化反応の機構および酸素吸収速度が (1)~(5) および (6) で表わすことができるかどうかを確認するため、アルデヒドとしてアセトアルデヒドと n -デカナールを用い、オレフィンとしてシクロヘキセン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1-オクテンおよびシクロペンテンを使用した。

3.1.1 アセトアルデヒドとオレフィンの液相共酸化 アセトアルデヒド濃度を一定 (1.8 mol/l) とし、ベンゼン溶媒中で各オレフィンについてその濃度を変化し、酸素吸収速度を求めた結果を表 1 に示した。オレフィンの濃度の増加とともに吸収速度は大

表 1 アセトアルデヒドとオレフィンの共酸化反応

Run No.	オレフィン	オレフィン初濃度 (mol/l)	酸素吸収速度 (mol/l·sec)	k_5 (l/mol·sec)	計算酸素吸収速度 ^{a)} (mol/l·sec)
1	シクロペンテン	0.000136	6.83×10^{-5}	6.52×10^5	6.86×10^{-5}
2		0.000227	7.14	6.37	7.09
3		0.000908	4.79	6.45	4.72
4		0.00681	1.00	6.45	1.20
5	シクロヘキセン	0.000049	6.94	5.01	6.99
6		0.00294	3.06	4.00	2.78
7		0.00490	1.47	4.25	1.37
8		0.00638	5.89	0.278	5.67
9	1-オクテン	0.0319	2.42	0.364	2.50
10		0.0952	1.21	0.274	1.02
11		0.000136	7.84	3.42	7.88
12		0.00143	3.95	3.93	4.34
13	2-ヘキセン	0.00204	4.30	3.44	4.45
14		0.0143	0.569	3.89	0.823
15		0.0144	3.50	0.481	2.95
16		0.0241	2.49	0.466	2.01
17	1-ヘキセン	0.0721	0.939	0.461	0.820

a) 各オレフィンについて k_5 の平均値を用いて式 (6) より計算。

きく減少していることがわかる。酸素吸収速度を用い式 (6) より計算した k_5 の値も表 1 に示してある。この場合 k_3 , k_4 の値は文献値⁴⁾を用い、 k_1 の値はアセトアルデヒドのみの酸化反応を行ない、その酸素吸収速度 ($k_3 \sqrt{k_1/k_4} [RCHO]^{3/2}$) を測定することにより求めた。 k_5 の値がほぼ一定値を示すことからアセトアルデヒドの場合も式 (1)~(5) の機構で反応が進むと考えられる。各オレフィンについて k_5 の平均値の対数と過酢酸によるオレフィンのエポキシ化反応のイソブテンを基準にした相対速度定数 k_{EPO} の対数を目盛ると図 1 に示すように直線関係が得られた。参考のためにベンズアルデヒドの場合の関係を図 1 に付記したが、両直線の傾斜はほぼ同一である。

3.1.2 n -デカナールとオレフィンの液相共酸化 n -デカナールの濃度 (1.4 mol/l) を一定としベンゼン溶媒中で各オレフィンについてその濃度を変化し、酸素吸収速度を求めた結果を表 2 に示した。この場合も k_3 , k_4 の値は文献値⁵⁾を用い k_1 はアセトアルデヒドの場合と同様に求めた。 k_5 の値がほぼ一定値であることから n -デカナールの場合も式 (1)~(5) の機構で反応が

図 1 k_5 と k_{EPO} の相関関係

x: シクロペンテン, o: シクロヘキセン, □: 2-ヘキセン, △: 1-ヘキセン, ○: 1-オクテン
—: ベンズアルデヒド $k_5 \times 10^{-3}$, ----: アセトアルデヒド $k_5 \times 10^{-5}$, ····: n -デカナール $k_5 \times 1$

表 2 n -デカナールとオレフィンの共酸化反応

Run No.	オレフィン	オレフィン初濃度 (mol/l)	酸素吸収速度 (mol/l·sec)	k_5 (l/mol·sec)	計算酸素吸収速度 ^{a)} (mol/l·sec)
18	シクロペンテン	0.00454	6.36×10^{-5}	4.24	6.85×10^{-5}
19		0.0121	5.22	4.18	5.34
20		0.151	5.00	3.78	4.84
21		0.140	0.799	3.47	0.69
22	シクロヘキセン	0.00329	7.56	2.77	7.46
23		0.0165	5.07	3.28	5.22
24		0.0329	3.25	3.09	3.58
25		0.0109	5.99	3.09	6.23
26	2-ヘキセン	0.0545	2.33	3.20	3.70
27		0.109	1.10	2.95	1.12
28		0.0170	7.88	2.69×10^{-1}	7.79
29		0.0852	6.17	3.71×10^{-1}	6.34

a) 各オレフィンについて k_5 の平均値を用いて式 (6) より計算。

進むと考えられる。各オレフィンについて k_5 の平均値の対数をアヒトアルデヒドの場合と同様に図 1 に目盛ると直線関係が得られ、その傾斜は三直線ほぼ同一である。一般に過酸によるオレフィンのエポキシ化反応は求電子反応と考えられている⁶⁾。ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、および n -デカナールについて k_5 の対数と k_{EPO} の対数の関係が同一勾配の直線を示したことから、アルデヒドから生成したペルオキシラジカルは求電子的にオレフィンの二重結合に付加すると考えられ、この付加反応に対してオレフィンの二重結合の性質の違いによる奇与は各アルデヒドについて同様と考えられる。さらに k_5 の値がアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、 n -デカナールと炭素数の増加とともに小さくなることと付加反応の活性化エネルギーは実測してないが、一般に小さく数 kcal⁷⁾ の程度であるが、得られた k の値の減少 ($10^5 \sim 10^8$ l·mol⁻¹·sec⁻¹) を説明するには、活性化エネルギーの増加よりも頻度因子の減少がより大きいと考えた方が妥当とみられる。

3.2 溶媒効果

ベンズアルデヒドの単独酸化およびベンズアルデヒドとシクロヘキセンの共酸化反応を反応温度 20°C で行ない、おのおのの酸

4) C. A. McDowell, L. K. Sharpless, *Can. J. Chem.*, 36, 268 (1958).

5) H. W. Melville, T. A. Ingels, *Proc. Roy. Soc. London*, A 218, 175 (1952).

6) S. Sato, R. J. Cvetanović, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3223 (1959).

7) N. N. Semënov, 菅, 松田訳, “化学反応論” (上), 岩波 (1966) p. 43.

素吸収速度に対する溶媒効果を検討した。

3・2・1 ベンズアルデヒドの酸化反応に対する溶媒効果 ベンズアルデヒドの濃度を变化し、溶媒としてベンゼン、クロルベンゼン、酢酸、アセトニトリルを用い、各溶媒中で酸素吸収速度を測定した結果を表3に示す。この場合反応機構は式(1)～(4)で、酸素吸収速度は(7)式で表わされる。

表3 ベンズアルデヒドの酸化反応に対する溶媒効果

Run No.	溶 媒	ベンズアルデヒド濃度 (mol/l)	AIBN 濃度 (mol/l)	酸素吸収速度 (mol/l・sec)	$(k_3/\sqrt{k_4})^{1/2}$ (l ^{1/2} ・mol ^{-1/2} ・sec ^{1/2})
1	ベンゼン	2.97	0.157	8.10×10 ⁻⁵	0.145
2		4.07		12.3	0.148
3		2.46		5.37	0.118
4		2.97		8.23	
5		2.97		8.31	
6	クロルベンゼン	2.97	0.183	9.42	0.535
7		3.46		12.9	0.581
8		3.96		16.9	0.625
9		2.97		11.5	
10		3.21		14.0	
11	酢 酸	2.97	0.183	9.74	0.733
12		2.19		7.69	0.916
13		4.10		17.3	0.803
14		2.97		13.4	
15		2.97		18.8	
16	アセトニトリル	2.97	0.183	89.7	2.49
17		2.47		71.8	2.48
18		2.35		78.1	

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = -k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [RCHO]^{3/2} \quad (7)$$

ここで開始反応(1)は反応機構が一般に不明であり、 k_1 と溶媒効果を結びつけるのは困難と思われるので k_1 を除いて取り扱った。このため開始剤 AIBN を使用した。この場合の反応機構は前記開始反応(1)以外に次の開始剤による開始反応が並行に起こるものと考えた。

定常状態における酸素吸収速度はつぎようになる。

$$r' = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_3 [RH] \left(\frac{k_1 [RH] + 2 k_d \cdot e [AIBN]}{k_4} \right)^{1/2} \quad (9)$$

ここで k_d は開始剤分解速度定数、 e はラジカルの有効効率を示す。AIBNについて k_d 、 e は各溶媒について次の値を用いた⁸⁾。アセトニトリルに対しては $k_d = 4.9 \times 10^{15} \exp(-31200/RT)$ 、 $e = 0.75$ 、他の溶媒に対しては $k_d = 1.78 \times 10^{15} \exp(-31300/RT)$ 、 $e = 0.60$ 。式(7)と式(9)より k_1 を除去して $k_3/\sqrt{k_4}$ を求めることとなる。

$$\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} = \left(\frac{RH}{2 k_d \cdot e [AIBN]} \left\{ \frac{r'^2}{[RH]^3} - \left(k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \right)^2 \right\} \right)^{1/2} \quad (10)$$

この式から各溶媒に対するベンズアルデヒドの種々の濃度での $k_3/\sqrt{k_4}$ を計算した結果を表3に示す。反応に対する溶媒の影響については分散力、静電力等の因子が考えられるが、本実験で使用したベンズアルデヒドおよび溶媒は極性物質であるので、分散力の影響より静電力の影響が大きいと考えられる。Christiansen と Scatchard⁹⁾によるとイオン-イオン間の反応に対する溶媒効果は $\log k \propto 1/D$ であると述べている。また Kirkwood は誘電率が1である雰囲気から誘電率が D である雰囲気中に双極子分子を移動するさいの自由エネルギー変化を計算した。これと

Eyring の式より次式が得られている¹⁰⁾。

$$\log k = \log k_0 - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{r_{AB}^3} \right) \quad (11)$$

ここでA, Bは反応物質、 μ は活性錯体を表わす。したがって速度定数 k と誘電率 D の間には $\log k \propto (D-1)/(2D+1)$ の関係が成立する。本実験の結果、各溶媒について $k_3/\sqrt{k_4}$ の対数と $1/D$ 、 $k_3/\sqrt{k_4}$ の対数と $(D-1)/(2D+1)$ をとプロットした結果、 $(D-1)/(2D+1)$ について直線関係を見いだすことができた。図に示す。各反応液における誘電率の計算は次のように行なった。溶液のモル分極を $\bar{P}$ 、溶液の誘電率を D 、溶液のモル体積を $\bar{V}$ とすると、これらの間には

$$\bar{P} = \frac{D-1}{D+2} \cdot \bar{V}$$

の関係があり、また二成分系の場合にはつぎようになる。

$$\bar{P} = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho}$$

ここで M_1 、 M_2 は各成分の分子量、 x_1 、 x_2 は各成分のモル分率である。 P_1 、 P_2 を各成分のモル分極とすると $\bar{P} = P_1 x_1 + P_2 x_2$ であるから既知の物性値より $\bar{P}$ を計算し、各溶液の誘電率 D が求まる。図2より溶媒の極性が増加するにしたがい $k_3/\sqrt{k_4}$ も増加していることがわかる。また $(D-1)/(2D+1)$ に対し直線性を示すことから、ベンゾイルペルオキシラジカルの水素引き抜き反応に対しては他の溶媒因子に比較して極性因子の寄与が大きいものと考えられる。

3・2・2 共酸化反応に対する溶媒効果 ベンズアルデヒド濃度を3.56 mol/l一定としてシクロヘキセン濃度を变化させ、ベンゼン、クロルベンゼン、酢酸、アセトニトリルの溶媒中で反応を

図2 ベンズアルデヒド酸化に対する溶媒効果

○：ベンゼン，□：クロルベンゼン，△：酢酸，⊙：アセトニトリル

8) G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3244 (1955).

9) G. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 52 (1930).

10) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The theory of rate processes", Mc-Graw-Hill (1941) p. 419.

表 4 ベンズアルデヒドとシクロヘキセンの共酸化反応
に対する溶媒効果

Run No.	溶 媒	ベンズアルデヒド濃度 (mol/l)	シクロヘキセン濃度 (mol/l)	酸素吸収速度 (mol/l・sec)	$k_5/\sqrt{k_4}$ ($\text{mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$)
19	ベンゼン	3.56	0.40×10^{-2}	2.1×10^{-5}	20.3×10^{-2}
20			0.80	1.0	22.0
21			1.70	0.5	20.9
22	クロルベンゼン	3.56	0.484	5.52	5.19
23			1.21	2.30	5.42
24			2.42	1.36	4.64
25	酢 酸	3.56	0.753	1.02	5.30
26			1.51	0.574	4.74
27			2.01	0.423	4.87
28	アセトニトリル	3.56	0.239	28.9	4.13
29			0.478	20.2	3.94
30			0.956	10.6	3.63

行なった。実験結果を表 4 に示す。 k_d , e の値は文献値⁸⁾を, $k_3/\sqrt{k_4}$ の値は前節において求めた値を用い式 (6) を考慮して次式より $k_5/\sqrt{k_4}$ の値を計算した。

$$\frac{k_5}{\sqrt{k_4}} = \frac{r'^2 - r_c^2}{r_c [\text{RCHO}] [\text{C}']} \cdot \frac{1}{k_3/\sqrt{k_4}} \quad (12)$$

各溶媒の $(D-1)/(2D+1)$ に対し $k_5/\sqrt{k_4}$ の値の対数をプロットしたものが図 3 である。溶媒の誘電率の増加とともに $k_5/\sqrt{k_4}$ は減少しており, $k_3/\sqrt{k_4}$ への溶媒効果とは逆の傾向を示している。 k_4 に対する溶媒効果を分離できないので, より検討の余地はあるが, ベンゾイルペルオキシラジカルの水素引き抜き反応では原系にくらべ遷移状態に対し, シクロヘキセンへの付加反応では遷移状態にくらべ原系に対してより強い溶媒効果を示すものと思われる。すなわち, ペルオキシラジカルに対する溶媒の効果は両者共通であるから, その相違はアルデヒドとオレフィンに対

図 3 ベンズアルデヒドとシクロヘキセンの共酸化反応
に対する溶媒効果

○: ベンゼン, □: クロルベンゼン, △: 酢酸, ⊙: アセトニトリル

する溶媒の作用の相違であろう。おそらくオレフィンの二重結合と極性溶媒との間にある程度の親和力が考えられ, その結果ペルオキシラジカルへの攻撃がさまたげられていると考えられる。

(日本化学会第 21, 22 年会講演)