不安定化学種の構造と反応性

有機化学的視点から

徳 丸 克 己*

Some Aspects of the Structure and Reactivity of Free Radicals.

Katsumi TOKUMARU*

近年化学反応機構の研究が進展するにしたがい、短寿命の分子、カルボニウムイオン、カルボアニオン、ラジカルをはじめとして二価の炭素中間体、一価の窒素中間体など各種の反応中間体の存在が推定され、また場合によっては確認されるに至った。これら不安定な化学種がその構造に応じてどのような反応性を示すかというきわめて重要な問題は、現在その解明の途上にあるといえよう。本稿では各種の不安定化学種について網羅することを避け、筆者らの研究を中心としてラジカルの構造と反応性の問題について試論を述べることにしたい。そのため、取り扱いの範囲がいちじるしく限定されることについてはお許しを願いたい。なお、関連したラジカルの反応の一般的問題については既刊の成書¹⁾などを参照して頂きたい。

I. 序 論

ラジカル反応のおこりやすさはしばしば反応により生成するラジカルまたは攻撃ラジカルの共鳴安定性に基いて議論されてきた。たとえばアルキルラジカルによる炭化水素からの水素引きぬき反応に関してはすでに多くの報告があるが、その結果によれば、周知のように、ラジカルにより引きぬかれる炭化水素の水素が一級、二級、三級となるにしたがい、その反応の活性化エネルギーが減少する。すなわち反応によって開裂する結合が弱いほど、すなわち水素引きぬきにより生成するラジカルの共鳴安定性が大きいほど反応がおこりやすいのである。またこの種の反応間の活性化エネルギーの差は、反応間の

反応熱の差に比例している²⁾。また攻撃ラジカルに関しては、反応の結果新たに生成する結合が強いほど、そのラジカルは活性である。逆に攻撃ラジカルが共鳴安定化しているほど、生成する結合は弱く、したがって反応熱は小さくなり、そのラジカルは活性に乏しいと考えられる。これらの反応では、活性化エネルギーと反応熱、あるいは生成または攻撃ラジカルの共鳴エネルギーとの間に対応関係があると考えられる。

しかし、ここで述べたような攻撃ラジカルならびに生成ラジカルの共鳴エネルギーあるいは生成ならびに開裂する結合のエネルギーだけから各種のラジカルの反応を説明できるとは限らない³⁾。むしろこれだけでは説明できない反応も数多いので、いわゆるラジカル反応の極性効果という問題が検討されるようになった。

二三の例をあげれば、塩素原子による置換トルエンからの水素引きぬきの速度は Hammett 則にしたがい、その ρ 値が -1.5 であることは⁴⁾、反応により生成する置換ベンジルラジカルの共鳴安定性だけでは説明できず、反応に極性因子が関与することを示唆している。またラジカル共重合の速度も、攻撃ラジカルおよび生成ラジカルの共鳴エネルギーだけでなく、攻撃ラジカルと単量体間の極性的な相互作用を考慮しないと説明できず、この現象を整理する一つの方法として Alfrey-Price の Q, e 理論がある。 Q 値と e 値はそれぞれ共鳴エネルギーに関する項と極性因子に関する項に対応している。

またラジカル個々の反応性については Szwarc のメチル親和力に関する研究がある⁵⁾。各種の不飽和化合物のメチルラジカル付加に対する反応性をベンゼンの反応性を基準として表わした相対値をメチル親和力とよぶ。エチルラジカル付加に対する各種化合物の相対反応性もベ

* 東京大学理学部（東京都文京区本郷7丁目3）

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University, (7-3, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

ンゼンを基準とした時、エチル親和力といわれ、同様に求められている。さらにのおの化合物について、エチル親和力とメチル親和力の間にはつぎの関係が成立し、 n の値は 1 である。

$$\log(\text{エチル親和力}) = n \log(\text{メチル親和力})$$

同様の関係式は、一般にほかのラジカルに関する親和力についても成立している。

$$\log(\text{あるラジカルの親和力})$$

$$= n \log(\text{メチル親和力}) \cdots \cdots [1]$$

上式の n として、つぎのラジカルに関する値が知られている^{8,9)}。

メチル	1 (基準)	トリクロルメチル	1.8
エチル	1	ポリスチリル	1.7
n -プロピル	1	トリフルオルメチル	0.8

Szwarc の見解によれば、 n の値が 1 よりも大きいほど、そのラジカルの反応性はメチルラジカルの反応性よりも小さい。換言すれば、あるラジカルに関して n の値が 1 よりも大きいことは、その反応の選択性がメチルラジカルよりも大きいことに対応し、したがってそのラジカルは活性に乏しいことを示すと考えられるのである。

しかし、この見解に対しては二三の問題もある。Bagdasaryan は Szwarc の考え方の基礎は理論的なものではなく、かつ実験事実と一致しない場合のあることを指摘している⁷⁾。すなわち Trotman-Dickenson⁸⁾ の結果によれば、各種の炭化水素のメチルおよびトリフルオルメチルラジカルによる水素引きぬき反応性は相当する上の関係式 [1] に適合し、かつ n の値は 1 であるが、トリフルオルメチルラジカルの方が速度定数の値が大きく、また活性化エネルギーが小さい。現在までに、あるラジカルに対する各種化合物の相対反応性はかなり求められているが、ある化合物に対する各種のラジカルの反応性を比較するのは相当に困難で、廻転セクター法の利用⁹⁾ などによる素反応速度の測定が、この問題の解明に役立つであろう。

II. 芳香核アリール化

1. アリール化の配向性 攻撃ラジカルの極性と生成ラジカルの共鳴安定性 過酸化ベンゾイル¹⁰⁾や N -ニトロソアセトアニリド^{10,11)}をベンゼン中で分解すると、中間に生じたフェニルラジカルのベンゼン核への置換によりビフェニルが生成する。過酸化ベンゾイルの場合、主としてつぎの機構で説明される反応がおこる。

すなわちフェニルラジカルはまずベンゼンに付加してフェニルシクロヘキサジエニルラジカル (1) を生じ、これの不均化により ビフェニルと 1,4-ジヒドロビフェニルが、会合によりテトラヒドロクワテルフェニルが生成する。

島村、右田、森川、伊藤らは N -ニトロソアセチルアリールアミン $\text{ArN}(\text{NO})\text{COCH}_3$ の各種一置換ベンゼン中の分解 (20°C) による各種ビフェニルの生成を ^{14}C または ^{35}Cl を用いた同位体希釈法により精査し、各種のアリールラジカルに対する種々の一置換ベンゼンの各炭素の相対反応性をベンゼンを基準として求め、芳香核アリール化の反応性におよぼす置換基の共鳴効果と極性効果の分離取扱いに成功した¹²⁾。その結果によれば、各種の一置換ベンゼンのメタ位のアリールラジカルに対する反応性はベンゼン環上の置換基の極性で決定され、Hammett 則にしたがう。

$$\log(k_m/k) = \rho \sigma_m$$

ここで、 k_m/k はベンゼンに対する partial rate factor を表わす。 ρ 値は p -ニトロフェニルラジカルや p -クロルフェニルラジカルに対しては負の値で、フェニル、 p -メチルフェニルおよび p -メトキシフェニルラジカルに対しては僅かに正の値である。したがって、たとえば p -ニトロフェニルラジカルは誘起効果により求電子性を帯びたと考えるのが妥当である。

しかし置換ベンゼンのパラ位の相対反応性 (k_p/k) については Hammett 則が成立せず、つぎの関係式が成立する。

$$\log(k_p/k) = \rho \sigma_p + \tau_p$$

ただし ρ は同じ攻撃ラジカルに対するメタ位の相対反応性に関して得た ρ 値である。 τ_p は攻撃ラジカルの種類にはよらず、与えられた置換ベンゼンのパラ位の置換基について一定の値を示し、とくに p -ニトロ基では大きい。上式で $\rho \sigma_p$ 値は置換ベンゼンに既存の置換基の特定の攻撃ラジカルに対する極性効果を示し、他方 τ_p はアリールラジカルがある置換ベンゼンのパラ位に付加してアリールシクロヘキサジエニルラジカルが生成する際の、置換ベンゼンに既存の置換基の共鳴効果を示している。すなわち、この効果は付加反応の遷移状態におい

て、また生成するアリールシクロヘキサジエニルラジカルにおいても同様であるが、不対電子がパラ位に既存の置換基と共役することによりエネルギーの安定化がもたらされることに相当する。したがってこの値は攻撃ラジカルの種類にはよらず、ベンゼン誘導体の置換基にのみ特有の値となることが理解される。(なお、この問題の詳細については、原報¹²⁾ならびに本特集号の犬津、山本両氏の総説を参照されたい。)

2. 過酸化ベンゾイルの光分解 過酸化ベンゾイルの研究は従来専ら熱分解に関するものが多かったが、最近筆者らは過酸化ベンゾイルをベンゼン中、低圧または高圧水銀灯の照射下に分解すると、熱分解とは若干様相の異なる反応がおこることを認めた¹³⁾。

すなわちこの光分解ではビフェニルと共に安息香酸フェニルが生成し、その収率は10~20%に及ぶが、同一の濃度条件の熱分解では、その収率は高々数パーセントに過ぎない。

また *p,p'*-ジクロル過酸化ベンゾイルのベンゼン中の光分解では、*p*-クロル安息香酸フェニルが生成し、*p*-クロル安息香酸 *p*-クロルフェニルの生成は極めてわずかであるので、この種のエステルフェニル側の成分は溶媒のベンゼンに由来している。さらに興味深いことには、この反応では *p*-クロルビフェニルのほかに少量のビフェニルとクロルベンゼンが生成するので、*p*-クロルフェニルラジカルによるベンゼンからの水素ひきぬきがおこっていると考えられるが、このひきぬき反応は熱分解では起こりにくいものである。これらの光分解の特徴は、いずれも励起状態における化学種の特異な挙動を示すものといえよう。

III. ラジカルと酸素の反応

一般にラジカルは酸素とはきわめて容易に反応するので、反応における酸素の影響がラジカルの関与を調べる手段としてしばしば利用されているくらいである。しかし、フェニルラジカルと酸素の反応は以下に述べるようにそれほど容易ではないことが明らかとなった¹⁴⁾。

島村らの一連の研究によれば、N-ニトロソアセトアニリド $C_6H_5N(NO)COCH_3$ をベンゼン中室温窒素雰囲気下で分解すると、ビフェニルがきわめて高い収率(90%)で生成するが、酸素雰囲気下で分解すると、5%程度のビフェニルしか生成せず、そのかわりにフェノール性物質(70~80%)が生成する¹⁴⁾。同様にフェニルアゾトリフェニルメタン $C_6H_5N=NC(C_6H_5)_3$ 、

のベンゼン中、50°Cの分解でも、ビフェニルの収率は窒素中では約75%、酸素中では10~30%である¹⁵⁾。アニリンと亜硝酸イソアミルの混合物のベンゼン中の分解でもビフェニルが生成するが¹⁶⁾、この場合もビフェニルの収率は75°C、窒素中では75~80%、酸素中では10~15%であるが、一方沸騰ベンゼン中では、ビフェニルの収率は窒素下でも酸素下でもほぼ等しく70~75%である¹⁷⁾。

他方EberhardtとElieは過酸化ベンゾイルを沸騰ベンゼン中で分解するとき、窒素下ではビフェニルの収率は約50%であるが、酸素を通しながらの反応ではビフェニルの収率が著しく増加して、窒素下の3倍にも達する場合があることを報告した¹⁸⁾。

これらの各種のフェニル化剤について報告された一見不統一な酸素による効果を解明するために、筆者らは過酸化ベンゾイルのベンゼン中、酸素雰囲気下、60~80°Cの分解生成物を定量し(表1)、その反応の機構を検討した¹⁹⁾。フェノールとビフェニルはそれぞれつぎの反応[2,3]で生成し、そのさいフェニルラジカルと酸素またはベンゼンとの反応が律速的であり、またこれらの反応で生成した物質をすべて定量することができたと仮定すると、フェニルラジカルに対する酸素とベンゼンの相対反応性(k_1/k_2)を求めることができる。

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C_6H_5\cdot]}{[O_2]} \cdot \frac{[C_6H_5OH]}{[(C_6H_5)_2]} \cdots [4]$$

このようにして求めた k_1/k_2 の値は 10^3 の大きさである*¹。しかし沸騰ベンゼン中では酸素の濃度はほとんど

表1 過酸化ベンゾイルのベンゼン中、酸素下の熱分解¹⁹⁾

温度 (°C)	生成物(過酸化物1モル当りのモル数)				$[O_2] \times 10^3 \text{ mol/l}^{**}$	$k_1/k_2 \times 10^{-8}$
	C_6H_5OH	$(C_6H_5)_2$	$C_6H_5CO_2H$	$\frac{C_6H_5OH}{(C_6H_5)_2}$		
80.1	0.25	1.08	0.23	0.23	—	—
75	0.45	0.53	0.38	0.85	1.47	6.5
70	0.53	0.49	0.42	1.08	2.68	4.5
65	0.65	0.47	0.47	1.38	3.71	4.2
60	0.43	0.34	0.42	1.26	4.56	3.1
80.1*	0.00	0.65	0.11	—	—	—

* 窒素下の反応、1,4-ジヒドロビフェニルと少量のクッテルフェニルも生成。

** $[O_2]$ は酸素のベンゼンに対する Bunsen の吸収係数ならびにベンゼンの蒸気圧から計算。

*1 同程度の大きさの相対反応性がフェニルアゾトリフェニルメタンのベンゼン中、酸素下の熱分解²⁰⁾から、また過酸化ベンゾイルのベンゼン中、酸素下の光分解¹²⁾からも得られている。

零と考えられ、酸素の気泡と液体の界面でのみ酸素が作用できる程度と考えられる。したがって沸騰ベンゼン中ではフェニルラジカルは酸素とはほとんど反応しにくいので、フェノールの生成は少ないが、他方フェニルラジカルがベンゼンに付加して生成したフェニルシクロヘキサジエニルラジカルはごく低濃度の酸素によっても有効にビフェニルに酸化され〔5〕^{*2}、不均化や会合が抑制される結果、高収率のビフェニルが生成すると考えられる。

このように、酸素の濃度は温度の上昇と共に減少し、殊に沸騰時においてはいちじるしく低いことを考慮すれば、一見不統一にみえる各種フェニル化剤の挙動を合理的に理解することができる。

さて上に求めた各温度における k_1/k_2 の値から、反応〔2〕と〔3〕の活性化エネルギーの差 $E_1 - E_2$ を求めると、約 10 kcal/mol である。すなわちフェニルラジカルと酸素との反応の方が、ベンゼンとの反応よりも活性化エネルギーが大きいという一見奇妙な結果が得られる。この結果に至る仮定や誤差を考慮すると、この値を過大に評価しているおそれが少なくないが、多くのラジカルはきわめて容易に酸素と反応するのにかゝらず、明らかにフェニルラジカルは酸素とは反応しにくいのである。フェニルラジカルに対する酸素とベンゼンの相対反応性 k_1/k_2 は上述の通り 10^3 程度であるが、スチレンと酸素の共重合により生成するベンジル型ラジカル $-\text{OOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$ に対する酸素とベンゼンの相対反応性は 10^{11} である。この値からもわかるように、一般にラジカルと酸素との反応は、ラジカルとほかの分子との反応が競争できない程度に速かである。しかしフェニルラジカルに対しては、酸素とほかの分子が十分に競争できるのである^{*3}。また、このベンジル型ラジカルと酸素との反応の活性化エネルギーに比べると、フェニルラジカルと酸素の反応の活性化エネルギーはかなり大きいと推定される¹⁹⁾。

この特異な事実はフェニルラジカルの電子構造ならびにラジカルと酸素との反応の遷移状態の検討により理解することができる。

ラジカルの電子構造について考えてみると、アルキルラジカル、アラルキルラジカルの不対電子は炭素の p 軌

道を占めている。たとえばベンジルラジカルでは、メチレン原子団の σ 結合は炭素の sp^2 混成軌道から成り、不対電子 1 個が p 軌道を占め、さらにこれがベンゼン環の π 電子と共役してラジカル全体の π 軌道に属し、一方それに応じた共鳴エネルギーにより、ラジカル全体としてエネルギー的に安定化する。しかしフェニルラジカルでは、不対電子はベンゼンの炭素-水素の結合が占めていた軌道、すなわち sp^2 混成軌道を占めると考えられ^{*4}、したがってこの不対電子はベンゼン環の π 電子とは直接には共役していないので、ラジカルとしての共鳴安定化はおこらない。またフェニルラジカルの不対電子は sp^2 軌道にあるので、ベンジルラジカルの π 軌道にくらべて低いエネルギー準位にある。エネルギー準位が低いことはイオン化電圧が大きいこと、すなわちその電子を失いにくいことに対応する。事実、最近の報告によれば、フェニルラジカルのイオン化電圧は 9.20 eV で、ベンジルラジカルの 7.76 eV よりもはるかに大きい²²⁾。

さてベンジルラジカルの不対電子はラジカル全体にわたる π 軌道に非局在化しているのに対して、フェニルラジカルは不対電子が sp^2 軌道に局在しているため^{*5}、酸素との反応に際しても不対電子を反応中心に局在化するエネルギーを要しないので、一見いちじるしく活性が大きいように考えられるが、事実は逆であることは、ラジカルと酸素との反応においては局在化エネルギー以外の効果の関与を示唆するものといえよう。

一般にラジカルと酸素との反応の遷移状態は、つぎの三種の限界構造式の共鳴として表わすことができる。

すなわち限界構造式 (2) と (4) の共鳴のみでなく、電子移動にもとづく限界構造式 (3) の寄与によるエネルギーの安定化を考えることができる。酸素分子の電気陰性度を考えると、酸素分子が電子受容体となるこの構造は重要なものと考えられる。さて上にあげたイオン化電圧の値から分るように、フェニルラジカルはベンジルラジカルよりも電子を失いにくい、すなわち酸化されにくいと考えられよう。酸素との反応の遷移状態におい

^{*2} フェニルシクロヘキサジエニルラジカルはベンジルラジカルと同じく π -ラジカルであるので、 σ -ラジカルであるフェニルラジカルよりも酸化されやすいと考えることができる (后述参照)。

^{*3} Russell, Bridger はフェニルアゾトリフェニルメタンの四塩化炭素中、酸素下の分解におけるクロルベンゼンの収率にもとづいて、フェニルラジカルに対する酸素と四塩化炭素の相対反応性として 10^3 (60°C) の値を報告している²¹⁾。

^{*4} フェニルラジカルの電子構造については、この考えとは違って、非結合の sp^2 軌道は π 電子系の最高被占軌道よりも低いエネルギー準位にあり、したがって電子配置は基底状態では π^2n^2 (π : π 電子軌道, n : 非結合 sp^2 軌道) で、励起状態では π^2n になるという考えもある。これによると基底状態では不対電子は π 軌道に属することになる。しかし、最近の Porter らの閃光分解により得たフェニルラジカルの電子スペクトルの研究によれば、基底状態はやはり π^2n^2 で、励起により π^2n^2 に変化する²³⁾。またフェニルラジカルの ESR の研究からも、基底状態における π^2n の構造が支持される²⁴⁾。

^{*5} このような理由で、フェニルラジカルを σ ラジカル、ベンジルラジカルを π ラジカルとよぶことがある。 π ラジカルの種類は枚挙にいとまがないが、 σ ラジカルにはほかにベンゾイルラジカル、ビニルラジカルなどが属する。

て、フェニルラジカルではベンジルラジカルよりも電子移動による極性構造(3)の寄与が少なく、したがってそれにもとづく遷移状態のエネルギーの安定化が乏しいので、酸素とは反応しにくい結果となる。

つぎにこの種の反応のモデルを考えてみることにしよう。酸素分子の電子構造はつぎのように考えられている。すなわち酸素原子の $2s$ 電子2個が非共有電子対となり、結合軸を x とすると、両原子の $2p_x$ 電子1個ずつで、 $O-O$ 間の共有結合軌道 σ_x を形成する。つぎに両原子が $2p_y$ 電子と $2p_z$ 電子を計3ケずつ提供しあって、 y および z 方向の π 軌道を形成する。このようにして生ずる π 軌道のうち、二個の結合性軌道 $w\pi(\pi_y$ および $\pi_z)$ にはそれぞれ2個ずつの電子が属し、二個の反結合性軌道 $v\pi(\pi_y^*$ および $\pi_z^*)$ には1個ずつの電子が属する。

このような電子配置の酸素分子にラジカルが付加する過程を考えてみる。仮りに $R\cdot$ が y 方向から酸素分子に付加するとし、 $R\cdot$ が付加する側の酸素原子を O_A 、他方の側の酸素原子を O_B とする。このとき、酸素分子の π_y 軌道の電子1個と $R\cdot$ の不対電子の間に共有結合が形成される。したがって、 π_y 軌道にあった2個の電子は O_B 側に移動して非共有電子対 $2p_y$ となる。元来酸

図1 ラジカル $R\cdot$ と酸素分子 O_2 の反応

- ラジカルの不対電子
- 酸素分子の π_y 電子
- × 酸素分子の π_y^* 電子
- △ 酸素分子の π_z 電子
- 酸素分子の π_z^* 電子

素分子の y 方向で、 O_A と O_B にわたり非局在化していた π_y , π_y^* 軌道の計3個の電子は、形式的には O_A と O_B 上に1.5ずつの電子密度を与えていたと考えることができるので、 $R\cdot$ との反応の過程全体として0.5個の電子が O_A から末端の O_B に移動したことになる。ただし上の議論では、 z 方向の π_z , π_z^* 軌道の電子は反応の過程では直接の影響を受けないと仮定している。このように考えたとき、ラジカルと酸素の反応は本質的に電荷分布の移動を伴うので、その反応過程における電子移動構造の重要性を理解することができよう。このさい電子移動構造(3)はラジカルの不対電子軌道と酸素分子の π_y^* 軌道間の相互作用により、前者から后者の軌道へ電子が移動した構造を表わし、これが遷移状態のエネルギーの安定化に寄与するものと考えられる。

ラジカルと酸素の反応に関しては、なおこの反応が可逆的であると考えられる場合があることを指摘したい。テフロンに γ -線を照射して生成するラジカルESRは

特有の微細構造を示すが、これに酸素を導入すると、その微細構造が消失してペルオキシラジカルに変化する。しかし真空にすると再び元のラジカルの微細構造が回復する。この現象はポリエチレンからのラジカルについても観測されるが、テフロンの場合には、この変化を可逆的にくり返すことができ、またペルオキシラジカルのESRの強度は酸素分圧に比例するので、つぎの可逆反応が成立していると考えられている²⁹⁾。

IV. ラジカルと過酸化物、ジスルフィドとの反応

1. ラジカルによる過酸化物の誘発分解 ラジカルは酸素によりペルオキシラジカルに酸化されるが、過酸化物との反応ではしばしば含酸素化合物を生ずる。

有機過酸化物、たとえば過酸化ベンゾイルは分子的にラジカルに分解するほか、他のラジカルとの反応によっても分解し、この反応はラジカルによる誘発分解とよばれる²⁶⁾。

この種の誘発分解は過酸化ベンゾイルのアルコールならびにエーテル中の分解でもっとも顕著に認められる。これらの溶媒分子から α -水素が引きぬかれて生じたラジカル、すなわち α -オキシアルキルラジカルおよび α -アルコキシアルキルラジカルが過酸化物結合に対していちじるしく反応性が大きいのである。これらについてアルキルラジカルの反応性が大きい、トリクロルメチルラジカルの反応性はきわめて小さい^{26, 27, 28)}。アルコールから生成するラジカルの反応性に関しては、増尾、加藤による研究があるが、立体障害が大きい場合には、第二アルコールから生じたラジカルの方が、第一アルコールから生じたラジカルよりも活性である。たとえばエタノールから誘導されたラジカル $CH_3\dot{C}HOH$ に対し、2-プロパノールから誘導されたラジカル $(CH_3)_2\dot{C}OH$ は約11倍の反応性を示すのである²⁹⁾。

さて、この反応における攻撃ラジカルの共鳴安定性を考えてみると、1-オキシエチルラジカル $CH_3\dot{C}HOH$ の方が1-オキシ-1-メチルエチルラジカル $(CH_3)_2\dot{C}OH$ よりも共鳴安定化に乏しい。もし攻撃ラジカルの共鳴安定化が乏しい程、反応がおこり易いとなると、1-オキシエチ

ルラジカルの方が 1-オキシ-1-メチルエチルラジカルよりも活性のはずであるが、実際の順序はこれとは逆である。したがって、ラジカルによる過酸化物結合への攻撃反応も、単純な共鳴エネルギー的類推の成立しない場合である。また攻撃を受ける過酸化物についてみても、重合中のポリスチリルラジカルによる置換過酸化ベンゾイルへの連鎖移動定数は、電子吸引性置換基の存在により増加し、その Hammett の ρ 値は +0.63(70°C) である³⁰⁾。

したがって、この種の反応性を決定する重要な因子は攻撃ラジカルの共鳴安定性ではなくて、むしろその電子供与性と過酸化物の電子受容性にあって考えられる²⁸⁾。ラジカルの電子供与性は、1-オキシおよび 1-アルコキシアルキルラジカル、アルキルラジカル、クロルアルキルラジカルの順に減少し、また 1-オキシ-1-メチルエチルラジカルの方が 1-オキシエチルラジカルよりも大きいと考えられるからである。電子供与性の物理的尺度としては、そのラジカルのイオン化電圧がある。オキシアルキルラジカルに関するデータはないので、アルキルラジカルに関するデータを表 2 に示した。メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*t*-ブチルラジカルの

表 2 ラジカルの共鳴エネルギーとイオン化電圧

ラジカル	共鳴エネルギー (kcal/mol) ³¹⁾	イオン化電圧 (eV) ³²⁾
メチル	—	9.85
エチル	7.2	8.66
<i>n</i> -プロピル	8.1	7.57
<i>i</i> -プロピル	12.6	7.45
<i>t</i> -ブチル	16.7	6.90

順に共鳴安定化が増大する一方、イオン化電圧はこの順に減少するのである。すなわちアルキルラジカルの系列では、不対電子の非局在化によりラジカル全体としては共鳴安定化するのであるが、一方不対電子の属する軌道のエネルギー準位は逆に高くなる、すなわちイオン化電圧が小さくなることが表から理解できる。また 1-オキシアルキルラジカルがアルキルラジカルよりも電子供与性に富む事実は、その電子構造の推察により理解できる。すなわち炭素上の不対電子と酸素上の非共有電子対が共役すれば、単純な LCAO 分子軌道法から理解できるように、不対電子軌道のエネルギー準位が共役しない時よりも高くなるからである²⁸⁾*6。

*6 1-オキシアルキルラジカルは過酸化物に限らず、ほかの試剤によっても酸化され易い^{29b), 33)}。また S_N2 反応でも、ヒドロキシルアミンなどの求核試剤におけるこの種の α -オキシまたは α -アルコキシ基の存在はその求核反応性をいじらしく増大するので、Edwards, Pearson はこの効果を α -効果と呼んでいる³⁴⁾。この α -効果も、1-オキシアルキルラジカルの場合と同様な分子軌道法的考察により、1-オキシ基の非共有電子対と隣接原子上の非共有電子対の共役により、その最高被占軌道のエネルギー準位が高くなって電子供与性が増すために求核的反応性が増加することとして容易に理解できよう。

そこで筆者らは過酸化物の誘発分解について、つぎのような考えを提出した^{28), 26b)}。この反応の遷移状態は、III で述べたラジカルと酸素との反応と同様に、つぎの限界構造式 (5) (6) (7) の共鳴により表わされる。

すなわちラジカル $\text{R} \cdot$ と過酸化物 POOP' の反応の遷移状態では、(5), (7) 以外にラジカルから過酸化物への電荷移動にもとづく極性構造 (6) の寄与が重要であろう。そこでこの構造を模型的に考えてみよう。過酸化物の分子では $\text{O}-\text{O}$ 結合を形成する $2p\sigma$ の結合性軌道 ($2p\sigma_g$) には 2 本の電子が属しているが、その反結合性軌道 $2p\sigma_u$ は過酸化物結合の最低空軌道であると考えられる。攻撃ラジカルと過酸化物の間に相互作用のおこるとき、ラジカルの不対電子軌道と過酸化物のこの空位の $2p\sigma_u$ 軌道の間に電荷移動的な相互作用がおこり、これが遷移状態のエネルギーの安定化をもたらすであろう。この種の相互作用にもとづくエネルギーの安定化は、攻撃ラジカルの不対電子軌道のエネルギー準位が高いほど、また過酸化物の $2p\sigma_u$ 軌道のエネルギー準位が低いほど、大きいはずで、この傾向は上に述べた事実と一致している。

ポリスチリルラジカルによる置換過酸化ベンゾイルへの連鎖移動では、電子受容性の置換基はその誘起ならびに共鳴効果により酸素原子の電気陰性度を高め、したがって $2p\sigma_u$ 軌道のエネルギー準位が低下して、ラジカルからの電荷移動にもとづく遷移状態の安定化が顕著になるものと考えられる。

またこの反応の立体的効果については、過酸化ベンゾイルの各種アルコール中の誘発分解は、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチルアルコールの順に、またベンジルアルコール、ベンツヒドロールの順におこりにくくなるので、立体効果の関与が重要と考えられる²⁹⁾。

また、過安息香酸は過酸化ベンゾイルに較べるといちじるしく誘発分解を受けやすく³⁵⁾、アルコールやエーテルから誘導されたラジカルに限らず、シクロヘキシルラジカルやクミルラジカルなどのアルキルまたはアラルキルラジカルによっても、つぎの機構で容易に分解をうける³⁶⁾。

このさい、ラジカルのベンゾイルオキシ側への攻撃は認められず、専ら立体障害の小さいオキシ側の酸素へ攻撃がおこる。たとえば、過安息香酸をシクロヘキサン中、窒素下に熱分解すると、安息香酸、二酸化炭素のほかに

溶媒の酸化生成物として、シクロヘキサノール、 ϵ -カプロラクトンおよび痕跡のシクロヘキサノンが生成する^{36b)}。これらの酸化生成物のうち、シクロヘキサノールはシクロヘキサンからの水素引きぬきで生成したシクロヘキシルラジカルの過安息香酸への誘発分解により専ら生成したものである。またシクロヘキサノールは同様にシクロヘキサノンに酸化されるが、シクロヘキサノンは今度は過安息香酸により直接に Baeyer-Villiger 反応で ϵ -カプロラクトンに酸化される。また過安息香酸の溶媒中の分解速度は一般に酸素の存在により遅くなるが、これは酸素による誘発分解の抑制によるものである。

またシクロヘキサンと四塩化炭素の混合溶媒中で過安息香酸を分解すると、シクロヘキシルラジカルに由来する生成物として、シクロヘキサノールや ϵ -カプロラクトン以外に塩化シクロヘキシルが生成するが、過酸化ベンゾイルのこの混合溶媒中の分解では、誘発分解によると思われる生成物はほとんど認められず、多量の塩化シクロヘキシルが生成する。すなわち、シクロヘキシルラジカルに対して過酸化物と四塩化炭素が競争的に反応する。

したがって過安息香酸および過酸化ベンゾイルのシクロヘキシルラジカルに対する相対反応性を四塩化炭素のシクロヘキシルラジカルに対する反応性を基準として比較すると、過安息香酸の方が過酸化ベンゾイルよりもいちじるしく大きい。また同様に、トルエンから生ずるベンジルラジカル、エーテルから生ずるエトキシエチルラジカルに対する相対反応性も、過安息香酸が過酸化ベンゾイルよりもいちじるしく大きい³⁵⁾。

なお、ヒドロペルオキシドもラジカルにより攻撃をうけ易く、しかもそのオキシ基側の酸素が攻撃をうけるようである。

2. 求核試剤と過酸化物の反応^{66, 37)} 上に述べた過酸化物の反応性に関する考察は、そのラジカルによる誘発分解に限らず、広くその酸化反応に対して適用することができる²⁸⁾。過酸化物結合における空位の比較的低いエネルギー準位の存在は、その電子受容性を示し、さらに巨視的な意味での酸化性にも対応すると考えることができる。

過酸化物への求核的反応の二、三の例をあげよう。N,N-ジメチルアニリンと過酸化ベンゾイルの反応は詳細な研究がおこなわれてきた^{26, 37, 38)}。ジメチルアニリンにおける電子供与性置換基の存在ならびに過酸化ベンゾイルにおける電子受容性置換基の存在は反応を促進す

る。この反応はジメチルアニリンの窒素上の非共有電子対と過酸化ベンゾイルの O-O の空位の反結合性軌道との相互作用に伴う電荷移動により反応が進行するとして理解できる^{28, 26b)}。

したがってアミンの電子供与性置換基は窒素上の非共有電子対のエネルギー準位を高め、また過酸化物の電子受容性置換基は過酸化物の $2p\sigma_u$ 軌道のエネルギー準位を低下させて反応を促進するのである²⁸⁾。

ヨウ素イオンと過酸化物の反応は、過酸化物の定量にしばしば用いられる反応である。島村、土橋らは各種の過酸化物と種々のヨウ化物との反応の速度論を詳細に検討した³⁹⁾。反応はつぎの機構で進行する。

この反応においてもヨウ素イオンの非共有電子対と過酸化物の反結合性軌道との相互作用により電子移動がおこるものと考えられる²⁸⁾。その速度は置換過酸化ベンゾイルについては、Hammett 則にしたがい、その ρ 値は正である³⁹⁾。Edwards と Pearson はヨウ素イオン上の電子対と過酸化物の酸素上の非共有電子対との間に反撓が生ずるが、ヨウ素イオンが pd 混成をとり、ヨウ素イオン上の電子対が過酸化物と遠い側の pd 混成軌道に入るために、この反撓が減少して反応がおこり易くなると述べている³⁹⁾。しかし、この解釈では、この反応の本質であるヨウ素イオンから過酸化物への一電子移動については説明がなく、単に両試剤間の反撓の緩和を述べているのにすぎない。むしろ反応の主経路については上述のようにヨウ素イオンの電子対の過酸化物の反結合性軌道への流入と考え、そのさいの反応には直接関与しないヨウ素イオン上および過酸化物の酸素上の双方の非共有電子対間のクーロン反撓の緩和を彼らのように考えてみるのが妥当であろう。

3. 過酸化物の電子構造 過酸化物の電子構造に関しては筆者らは上に述べたように考えたが、最近福井、加藤らは単純 LCAO 法および Extended Hückel 法により詳細な計算をおこない、きわめて興味ある結果を発表している⁴⁰⁾。ヒドロペルオキシドに関する計算結果によれば、過酸化物の最低空軌道のエネルギーはいちじるしく低く、しかもその電子分布は過酸化物結合に反結合的に局在化している。この計算結果は、筆者らが先に提出した考え²⁸⁾と全く一致しており、過酸化物の電子受

容性を合理的に説明できるものといえよう。

4. ラジカルとジスルフィドとの反応 ジスルフィドは過酸化物と類似している点が少なくなく、重合の開始剤として作用するが、一方ラジカルにより連鎖移動、すなわち誘発分解を受け易い。

大津らの研究によれば、たとえばポリスチリルラジカルによる各種の置換ジフェニルジスルフィドへの連鎖移動定数 (60°C) は Hammett 則にしたがい、その ρ 値は +0.38 であり⁴¹⁾、またポリメタクリル酸メチルラジカルによる連鎖移動 (60°C) の ρ 値は +0.495 である⁴²⁾。またポリスチリルラジカルおよびポリメタクリル酸メチルラジカルによる連鎖移動定数から求めたジフェニルジスルフィドの Alfrey-Price の e 値は +2.23 でいちじるしく正の値である⁴²⁾。

これらの事実は誘発分解の遷移状態において、上述の過酸化物の場合²⁸⁾と同様に、ジスルフィドが電子受容的に、また攻撃ラジカルは電子供与的に作用することを示唆している。したがってジスルフィドの場合も、その誘発分解の遷移状態はつぎの三種の限界構造式の共鳴として理解することができよう。

ただしジスルフィドは過酸化物と異なり 3d 軌道があるので、電子受容にどの軌道が関与するかは一概には論ずることができない。

また Pryor らは、フェニルラジカルの脂肪族ジスルフィドへの反応では、ジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジイソプロピル、ジ-*t*-ブチルジスルフィドの順にジスルフィド結合への反応が減少することを認め、立体障害の検討にもとづいて、この反応が S_N2 的な性格、すなわち脱離する原子団の背後からの試剤の攻撃を伴う、いわゆる SH_2 反応であることを指摘している⁴³⁾。

V. ビニルラジカルの立体化学

ラジカル反応の立体化学は次第に明らかにされてきたが⁴⁴⁾、未解決の問題も数多い。ビニルラジカル $CH_2=CH$ はフェニルラジカルと同じくその不対電子は π 電子とは直接に共役していないので、その反応性はフェニルラジカルと関連して興味深い、このラジカルについては最近までは報告が乏しかった^{44a)}。そこで本節ではビニルラジカルの立体化学について論ずることにしたい。

Skell らは臭化水素は -78°C 液相でプロピンに特異的にトランス付加して *cis*-1-ブロム-1-プロペンを生じ、また気相でも同様に選択的にトランス付加がおこる

が、実際にはシスおよびトランスオレフィンが得られるのは最初に生成したシスオレフィンの反応条件下の異性化によることを報告した⁴⁵⁾。したがって反応はつぎの機構で進行し、中間体の 1-メチル-2-ブロムビニルラジカルの幾何異性化は起こっていないという。

また Oswald らによれば、チオフェノールのフェニルアセチレンへの付加でも *cis*-および *trans*-1-フェニル-2-フェニルメルカプトエチレンが生成するが、これも最初にトランス付加により生成したシスオレフィンが反応条件下で異性化するためにトランス体も生成するためである⁴⁶⁾。

一方筆者らは別の方法によるビニルラジカルの生成を試みた⁴⁷⁾。すなわち過酸化シンナモイルを四塩化炭素中還流煮沸下に分解すると、 β -クロルスチレン (収率約 50%) のトランスおよびシス型が約 5:1 の割合で生成する。 β -クロルスチレンはこの反応条件下では異性化しにくいので、上の事実は過酸化シンナモイルの分解で生成した *trans*-スチリルラジカルが *cis*-スチリルラジカルに異性化し得ることを示すものである。反応溶媒として四塩化炭素のかわりにブロムトリクロルメタンを用いると、*trans*-および *cis*- β -ブロムスチレンが約 8:1 の割合で生成する。これはブロムトリクロルメタンからの臭素ひきぬきが四塩化炭素からの塩素ひきぬきよりも容易におこるため、*trans*-スチリルラジカルのシス型への異性化の割合が減少するためである。

ビニル型ラジカル (8) の (9) への異性化はその途中で

(10) の構造を経由すると考えられるが、異性化の難易はラジカルの構造、とくに R の種類によると考えられる。

ビニルラジカルの構造については ESR の研究も報告されている。アセチレンとヨウ化水素をマトリックス中 4°K で光分解すると、ヨウ化水素から生じた水素原子がアセチレンに付加して生成するビニルラジカルの ESR が観測され、そのスペクトルは 8 本の線から成るので、ビニルラジカルは 図 2 の構造をとり、 α -炭素の混成は sp^2 に近い⁴⁸⁾。また各水素の結合定数 (a_H) も図示の通りである。しかしエチレンの電子線照射により生成するビニルラジカル (-180°C) の ESR では 4 本線しか観測されず、この温度では *cis*-ビニルラジカルと *trans*-ビニ

図 2 ビニルラジカル
〔 () 内は a_H の値〕

ルラジカルの異性化がおこり、その寿命は約 10^{-8}sec と推定されている⁴⁹⁾。一方、エタンとアレンの混合物の照射では、1-メチルビニルラジカルが生成し (-172°C) その ESR スペクトルは 4 本線を示す。このスペクトルは一方の立体配置 図 3 にのみ相当し、このラジカルでは α -メチル基のために異性化の速度が遅いと考えられる⁴⁹⁾。

図 3 1-メチルビニル
〔 () 内は a_H の値〕

他方ブチン-2 への 77°K における臭化水素付加では等間隔の 7 本線の ESR が観測されるので、この中間体では二つのメチルは均等であり、したがって臭素原子が C_2 と C_3 の中間の位置にある構造のラジカルの生成が提案されている⁵⁰⁾。

ビニルラジカルと関連してビニル型カルボアニオンの立体化学も興味深い。この構造のカルボアニオンは比較的安定であることが知られている^{44c, 51)}。

また吉野、真鍋、菊地によれば、*cis*-および *trans*- β -ブロムスチレンの Grignard 試薬を重水 D_2O と処理すると、いずれの異性体からも *cis*-および *trans*- β -デウテリオスチレンの混合物が生成するが、出発物質とは異なる立体配置のオレフィンの生成はジエチルエーテル中の方がテトラヒドロフラン中よりも顕著である⁵²⁾。

VI. 比較的安定なラジカルの構造と反応

今までは主として反応中に生成しかつ消滅していく短寿命の不安定なラジカルについて述べてきたが、最後に“比較的安定な”ラジカルについて述べたい。その理由は比較的安定なラジカルは反応中に生成する不安定なラジカルを捕獲するために用いられ、この方法によりしばしば反応におけるラジカルの関与ならびにラジカル分解の速度が求められるからである。また実際に手に取ることのできる程度に安定なラジカルについて、その構造や反応を直視的な確実さをもって研究できれば、不安定なラジカルの検討に際しても有用であるからである。しかし安定なラジカルにおいては、そのラジカルを安定にしている何らかの要因、すなわち電子的な要因や立体的な要因があるはずなので⁵³⁾、安定ラジカルに関する結果をもって直接不安定ラジカルの問題を類推するには不適当な場合もあるが、しかし逆に安定性の要因を探究することは、ラジカル一般の安定性ないし反応性と構造の関連を論ずるに当たってきわめて有益であろう。比較的安定なラジカルとしてはトリフェニルメチルをはじめ、多くのラジカルが古くから知られ、また近年その報告も多いが、本稿では 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジルとジフェニルニトロキシドを中心として検討を進めたい。

1. 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH)
DPPH は Goldschmidt らにより始めて合成され⁵⁴⁾、近年はラジカル捕獲剤としてまた ESR の標準試料として頻繁に使用されているが、その性質については不明の点が多い。また光により分解するので、取扱いには注意が必要である。鈴木、高橋、塩見は DPPH の光照射により、1-フェニル-1-*p*-ニトロフェニル-2-ピクリルヒドラジン、1,1-ジフェニルピクリルヒドラジンと構造不明の化合物 ($\text{C}_{18}\text{H}_{10-11}\text{N}_3\text{O}_9$)_n ($n > 3$) の生成を報告している⁵⁵⁾。

i. ラジカル捕獲剤としての作用 過酸化ベンゾイルは先に述べたように、一分子的に分解するだけでなく、反応系に生成したラジカルによっても誘発分解をうける。したがって過酸化ベンゾイルの溶液中の分解速度は一分子的分解だけではなく、誘発分解による速度も含んでいる。そこで DPPH を用いて過酸化ベンゾイルの一分子的分解速度の測定が試みられた。すなわち、過酸化ベンゾイルの一分子的分解で生成したベンゾイルオキシラジカルはただちに DPPH に捕獲されて不活性な分子を生成すると考えると、DPPH の消失速度は律速段階である反応〔6〕により定まる。大過剰の過酸化ベンゾイルを用いると、DPPH の消失速度は一定となり、

DPPH には零次の反応となる。

$$-d[\text{DPPH}]/dt = 2 k_1 [(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$$

Bawn と Mellish はこの方法により過酸化ベンゾイルの一分子の分解速度を測定し、ほかの方法による結果との良好な一致をみた⁵⁶⁾。

しかし、この場合 DPPH によるラジカルの捕獲がどのような反応であるかは不明である。 α, α' -アゾビスイソブチロニトリルの溶液中の分解に際して DPPH を添加しておくと、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンが生成し、それはつぎの不均化反応によるものと考えられている⁵⁷⁾。

またつぎのような DPPH の芳香核へのラジカルの置換も考えられ⁵⁸⁾、

また二酸化窒素と DPPH の反応では 2-フェニル-2-*p*-ニトロフェニル-1-ピクリルヒドラジルおよび 2,2-ビス(*p*-ニトロフェニル)-1-ピクリルヒドラジルの生成が報告されている⁵⁹⁾。

ii. 有機過酸の自発的ラジカル分解速度測定の試み

筆者らは、過安息香酸が有機溶媒中でラジカル的に分解することを明らかにしたが^{35, 36)}、この見かけの分解速度はその自発的分解だけでなく誘発分解やそのほかの分解による速度を含んでいる。そこで寺田、島村らは過安息香酸によるビニル重合の開始を試み、過安息香酸を開始剤とする重合速度の解析から、過安息香酸の自発的分解にもとづく連鎖開始速度として、

$$2.11 \times 10^4 \exp(-15,400/RT) \text{ sec}^{-1}$$

の値を得た⁶⁰⁾。この値は Bawn と Mellish により過酸化ベンゾイルの一分子の分解速度定数として得られた値⁵⁶⁾

$$3.0 \times 10^{13} \exp(-29,600/RT) \text{ sec}^{-1}$$

と比較すると、活性化エネルギーも頻度因子ともに異常に小さいので、過安息香酸によるビニル重合の開始は単なる過安息香酸の一分子の分解に限らず、ビニル単量体との相互作用により分解するのではないかと考えられるのである。

それならば DPPH をラジカル捕獲剤として過安息香酸の自発的ホモリシスの速度を過酸化ベンゾイルの場合と同様にして測定することが可能であろうか。しかし筆者らは DPPH が過安息香酸と二分子的に反応するので、

この方法は過安息香酸については不適當であることを認めた⁶¹⁾。

すなわち過剰の過安息香酸を DPPH 存在下に溶液中で分解すると、DPPH の減少速度は DPPH の濃度にはほぼ一次であり、過酸化ベンゾイルの場合のように DPPH に零次ではない。したがって過剰の過安息香酸の存在時には、DPPH の減少速度は DPPH に関する擬一次反応として取扱うことができるが、擬一次速度定数は過安息香酸の初濃度にほぼ比例するので、DPPH の減少速度は DPPH と過安息香酸のそれぞれに一次の合計 2 次の反応として表わされる。

$$-d(\text{DPPH})/dt = k_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}][\text{DPPH}]$$

二次反応速度定数は 1,2-ジクロロエタン中、55°C では $1.61 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$ である。しかし反応の全過程を通じての速度論的挙動は複雑である。たとえば反応により N-H 結合を有するヒドラジン型化合物が一たん生成したとすると、これは過安息香酸により容易にヒドラジルに酸化され、現象を複雑化するに違いない。事実 1,1-ジフェニルピクリルヒドラジンは溶液中室温で過安息香酸により DPPH に容易に酸化される。しかし上に得た筆者らの速度論的結果は Cohen と Edwards の報告⁶²⁾とは異なっている。すなわち彼らは DPPH の減少速度が DPPH に零次であるとして速度を解析し、過安息香酸の一分子の分解速度を求めたが、両者の結果の相異の一因は、筆者らが彼らに比べて両試剤を十分に広範な初濃度範囲にわたって用いていることによるといえる⁶³⁾。

そこで過安息香酸の自発的分解速度を求めるために、さらに過安息香酸を開始剤とする炭化水素の自動酸化を行い、酸素吸収速度の解析から自発的分解速度を求めることを試みたが、現在のところ、十分再現性に富む満足な結果は得られていない。しかし過ラウリン酸を開始剤とするクメンの自動酸化の速度論的解析から得た開始反応速度定数は 80°C で $5.9 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ である⁶⁴⁾。この値は過ラウリン酸の誘発分解が無視できる程度の無限希釈下の分解速度定数にほぼ一致している。一般に過酸化物の分解速度の測定では、誘発分解による項を完全に除去することが困難なので、自動酸化の速度論的解析による方法は自発的分解速度の決定には場合により有効であろう。

iii. ヒドロペルオキシドとの反応 DPPH とヒドロペルオキシドはきわめて特異な相互作用を示す。すなわち上田らは DPPH のベンゼン溶液に *m*-ブチルヒドロペルオキシドを加えると、5 本の ESR スペクトルが 3

*7 Lefort ら⁶³⁾も過ラウリン酸の一分子分解速度を DPPH による捕獲法により求めているが、この場合には DPPH 初濃度による速度の変化が若干認められるようである。

本に変化し、その微細構造(hfs)はジフェニルアミノ基の側の水素のみによる構造を示したので、この現象をDPPHとヒドロペルオキシドの間の錯合体の生成により説明を試みた⁶⁵⁾。その後、Möbiusら⁶⁶⁾および大杉ら⁶⁷⁾はESRの結果からDPPHのN-N結合が酸化により切断されてジフェニルニトロキシドが生成したと述べている⁶⁸⁾。なお、上田はこの現象を実用的に利用して各種のヒドロペルオキシドの分析を試みている⁶⁹⁾。

2. ニトロキシド

i. 生成反応 約半世紀前、Wielandらはエーテル中で過剰のブロムベンゼンのGrignard試薬にニトロソベンゼンを冷却下に加えてN,N-ジフェニルヒドロキシルアミン(C₆H₅)₂NOHを合成し、これを酸化銀により酸化してジフェニルニトロキシド(C₆H₅)₂NO・の赤色の結晶を得た⁶⁹⁾。最近丸山はこのGrignard反応についてESRによる研究をおこない、その機構を解明した⁷⁰⁾。すなわちこの反応ではフェニルマグネシウムブロミドとニトロソベンゼンの反応でまずジフェニルニトロキシドが生成するが、さらに過剰のGrignard試薬との反応によりマグネシウム化合物に変化し、これを加水分解するとN,N-ジフェニルヒドロキシルアミンが生成するのである。

また古くMeyerらはアニソールの酸化にはじまる一連の反応により4,4'-ジメトキシジフェニルニトロキシドを調製した⁷¹⁾。筆者らは4,4'-ジメトキシジフェニルアミンのエーテル溶液に冷却下で過安息香酸のエーテル溶液を加えると、間もなく4,4'-ジメトキシジフェニルニトロキシドの結晶が析出し、これを約70%の収率で単離し、この反応が合成的に利用し得ることを報告した⁷²⁾。

またジフェニルアミンの過安息香酸による酸化でもジフェニルニトロキシドがほぼ定量的な収率で溶液中で生成することをESRにより観測し、分離操作によるこれの単離を試みたところ、このニトロキシドの結晶少量を得ることができたが、ほかにN-フェニル-p-ベンゾキノニンイミン-N-オキシドとかなりのタール状物質を得たので、分離操作の途中でジフェニルニトロキシドが変化したものと考えられる。しかし4,4'-ジニトロジフェニルアミンの酸化は4,4'-ジニトロジフェニルニトロキシ

ドの生成がESRにより確認できる程度にしか進行しない。4,4'-ジクロルジフェニルアミンの過安息香酸による酸化を試みたところ、窒素下の分離操作の過程で4,4'-ジクロルジフェニルニトロキシドの結晶が析出することを認めたが、これは空気に触れるとただちに黒変する。この反応では実際に単離できたのはN(4-クロルフェニル)-p-ベンゾキノニンイミン-N-オキシドで、パラ位の塩素が酸素で置換されているのは興味深い⁷²⁾。

またThomasらの報告によれば⁷³⁾、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするクメンの自動酸化において、ジフェニルアミンは阻害作用を呈し、反応中にジフェニルニトロキシドを生成し、その最高収率はもののジフェニルアミンの20%に達する。さらにジフェニルニトロキシドもジフェニルアミンと共に自動酸化の有効な阻害剤として作用する。

各種のニトロキシドの生成の報告はここ数年来急速に増加し、各国の研究者により頻繁に発表されている。二、三の例をあげると、Hoffmannらはきわめて安定でかつ蒸留可能なジ-t-ブチルニトロキシドの調製を報告し⁷⁴⁾、また丸山らはニトロソベンゼンの紫外線照射によるジフェニルニトロキシドの生成をESRにより確認している⁷⁵⁾。

ii. ジアリールニトロキシドの構造 筆者らは電子スペクトルおよびESRによりジアリールニトロキシドの構造の解明を試みた⁷⁶⁾。ジフェニルニトロキシドの可視、紫外吸収スペクトルはn-ヘプタン中では、580, 547, 520 m μ に一群の吸収帯(ϵ : 70, 110, 120)を示し、つぎに471 m μ に肩(ϵ : 320)を、396(ϵ : 1,100), 309(ϵ : 21,000)および300 m μ (ϵ : 15,000)に吸収極大を示す。このうち最長波長の一群の吸収帯と肩が顕著な溶媒効果をうける。一例をあげると、エタノール中では550 m μ 付近の一群の吸収帯は消滅し、またn-ヘプタン中で471 m μ に認められた肩は477~485 m μ に移動し、その強度も増加する(ϵ : 500)。またジフェニルニトロキシドのn-ヘプタン溶液に少量のフェノールを添加すると、最長波長側の一群の吸収帯は添加するフェノールの量の増加に伴ってその強度が漸減し、ついには消失するに至るが、他方471 m μ の肩はしだいに赤方移動し、かつその強度も増加する。したがって長波長側の一群の吸収帯はニトロキシド基の酸素上の非共有電子対がニトロキシドの対電子一ヶが属する反結合性軌道へ遷移するn $\rightarrow$ π^* 吸収帯で、かつ振動構造を伴うものと考えられる。したがって、アルコールやフェノールのような陽子供与体とニトロキシドの酸素の非共有電子対間の水素結合の形成により、n $\rightarrow$ π^* 吸収帯が振動構造の消失を伴いつつ浅色

*8 Möbiusらは吸収スペクトルの測定結果からもジフェニルニトロキシドの生成を論じているが⁶⁶⁾、その値は筆者らによる純粋なジフェニルニトロキシドの実測値⁶⁹⁾とは異っているので、検討を要しよう。

移動し、その結果肩の強度が増加する。

つぎにジフェニルニトロキシドやその 4,4'-ジメトキシ置換体の ESR は出口らにより詳細に解析されている⁷⁷⁾。筆者らは各種のジアリールアミンの過安息香酸酸化により生成したジアリールニトロキシドの ESR を測定した⁷⁸⁾。ジアリールニトロキシドの窒素原子の結合定数 a_N は約 8~10 ガウスの値を示すが、その値と置換基の Hammett の σ 値との間にほぼ直線関係があり、 ρ 値は約 -0.9 である。電子受容性の置換基はニトロキシドの窒素上のスピン密度を減少させ、したがって a_N 値を低下させる。

iii. ニトロキシドの安定性 4,4'-ジメトキシジフェニルニトロキシドは長期間にわたり保存できるが、ジフェニルニトロキシドは余り安定ではなく、調製後、空气中室温に数時間放置すると若干の変化が認められる。筆者らはこれを固態のまま、あるいはベンゼン溶液として放置後、シリカゲルのコラムクロマトグラフにより生成物の検索を試みたところ、主にジフェニルアミンと N-フェニル-p-ベンゾキノイミン-N-オキシドを得、ほかに少量の N-フェニル-p-ベンゾキノイミン、N(p-オキシフェニル)-p-ベンゾキノイミンやタール状物質の生成を確認した。またジフェニルニトロキシドの溶液を活性アルミナのコラムクロマトグラフを通すと、ジフェニルアミン (30%)、N-フェニル-p-ベンゾキノイミン (20%) と N-フェニル-p-ベンゾキノイミン-N-オキシド (30%) が得られ、ジフェニルニトロキシドはほとんど回収されないが、シリカゲルや粉末セルロースのコラムクロマトグラフを通すときは、ジフェニルニトロキシドを回収することができる。したがって活性アルミナはジフェニルニトロキシドの変化を促進している。

しかし 4,4'-ジメトキシジフェニルニトロキシドの溶液を活性アルミナのコラムクロマトグラフを通してても変化せずに溶離してくる⁷⁹⁾。

また古く Wieland らは、ジフェニルニトロキシドを塩酸で処理すると、ジフェニルアミンと N-フェニル-p-ベンゾキノイミン-N-オキシドに不均化することを報告している⁶⁹⁾。ジフェニルニトロキシドの酸素原子上の非共有電子対と酸の間の水素結合形成により、不對電子の非局在化の程度が減少することがこの反応の端緒となると考えられよう。

他方 Rozantzev と Neiman は彼らの調製したニトロ

キシド (11), (12) をアルミナのコラムクロマトグラフにより精製して純品を得ている⁷⁸⁾。また Hoffmann らの調製したジ-*tert*-ブチルニトロキシドも極めて安定である⁷⁴⁾。ニトロキシド基は元来三電子結合により安定化していると考えられているが、上に述べた事実はニトロキシド基付近の立体障害がかなり安定化に効果があることを示唆する。また 4,4'-ジメトキシジフェニルニトロキシドのジフェニルニトロキシドや 4,4'-ジクロルジフェニルニトロキシドに対するいちじるしい安定性は別種の効果を示唆しているが、なお不明の点が多い。

iv. ラジカル捕獲剤としての作用 ジフェニルニトロキシドは種々のラジカルとどのように反応するかは未だ明確ではないが、 α, α' -アゾビスイソプロチロニトリルのベンゼン溶液の熱分解に際してジフェニルニトロキシドを加えると、ニトロキシドの酸素と 1-メチル-1-シアニエチルラジカルが結合したヒドロキシルアミンエーテル $(C_6H_5)_2NOC(CH_3)_2CN$ が得られる⁷⁹⁾。

以上各項について試論を述べてきたが、この種の問題の研究は未だ進展の途上にあり、未踏の分野の多いのを痛感する。その上未解決の問題の解明には多くの実験的困難を克服しなければならない。

かつての有機化学者は反応を通じて種々の物質の構造を理解し、その構造にもとづいてさらに関連した反応や構造の問題を解決することに成功した。現在では安定な化学種はもちろん、不安定な化学種についてさえも、その構造は有機化学の揺籃時代に比べていちじるしく精緻に理解され、さらにそれを説明できる理論もかなりのところまで建設されてきた。物質の構造と反応性という化学の中心的課題の解決には、量子化学を基盤とする近代的構造化学にもとづいた化学種の構造を基礎としてその反応性を論じなければならないのは当然であるが、そのさいに伝統的な“有機化学的手法”がきわめて重要であるのは論を俟たない。多くの“物理的手法ないし物理化学的手法”が反応を原系に近い側から眺めるのに対して“有機化学的手法”は反応を生成系の側から眺めるからである。あたかも山を登り口と降り口から眺めるのに似ているといえよう。中間体という谷間には時として行きつくことが出来るが、(しかし、物理的に観測される谷間も登頂のためにぜひとも通らねばならない谷間かどうかは判断しにくい場合もある上に) 遷移状態という頂上

を直接観測することができない現在では、出来るだけ多くの視点から反応という山を観察することが、構造と反応性の解明には不可欠である。

本稿に述べた試論は筆者らの研究を中心としたものであるが、これらの研究は東京大学理学部において、東京大学教授島村修博士の指導下に協同研究者と共に行ったものである。筆をおくに当り、これらの研究にたえず懇切な指導と激励を賜わり、また本稿執筆にさいしては有益な助言をいただいた島村教授に厚く感謝の意を表すると共に、一々お名前をあげることを省かさせていたゞくが、島村教授のもとで筆者と協同して研究にあたられた諸氏ならびに有益な討論をしていただいた諸氏にも厚くお礼申し上げるしだいである。

(昭和40年5月25日受理)

文 献

- 1) W.A. Waters, "Chemistry of Free Radicals" Oxford University Press, London, (1948); 島村, 現代化学有機化学反応論 II 岩波書店, 東京 (1957); C. Walling, "Free Radicals in Solution" John Wiley & Sons, New York (1957); A.F. Trotman-Dickenson, "Free Radicals: An Introduction" Methuen & Co., London (1959)
- 2) たとえば N.N. Tikhomirova, V.V. Voevodski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **79** 993 (1951); *C.A.* **45** 9940 (1951)
- 3) たとえば M. Szwarc, "Transition State (Chemical Society Special Publication, No. 16)" London (1962) p. 91
- 4) R. van Helden, E.C. Kooyman, *Rec. trav. chim.* **73** 269 (1954)
- 5) M. Szwarc, J.H. Brinks, "Theoretical Organic Chemistry, Kekulé Symposium", Butterworths & Co., London (1959) p. 262
- 6) A.P. Stefani, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3661 (1962)
- 7) X.C. Bagdasaryan, 井本, 二見訳 "ラジカル重合の理論" 朝倉書店, 東京 (1964) p. 235
- 8) A.F. Trotman-Dickenson, *Chem. Ind.* **1957** 1243
- 9) 木下, 有合化 **23** 213 (1965)
- 10) 右田, "有機反応機構の進歩, 第3集(村上編)" 槇書店, 東京 (1963) p. 85; G.H. Williams, "Homolytic Aromatic Substitution" Pergamon Press, London (1960)
- 11) N-ニトロソアセトアニリドの分解機構に関する最近の研究については, 次を参照。徳丸, 化学と工業 **18** 583 (1965) (海外トピックス欄)
- 12) T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 980 (1963); T. Migita, N. Morikawa, M. Okuni, O. Simamura, *ibid.* **36** 985 (1963); R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *ibid.* **36** 992 (1963); *Tetrahedron* **21** 955 (1965); 右田, 有合化 **22** 165 (1964)
- 13) 中田, 徳丸, 島村, 日化第18年会講演, 大阪 (1965)
- 14) 伊藤, 右田, 島村, 日化第16年会講演, 東京 (1963)
- 15) 原田, 伊藤, 右田, 島村, 日化第16年会講演, 東京 (1963)
- 16) J.I.G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* **1962** 4257
- 17) 伊藤, 木下, 島村, 日化第17年会講演, 東京 (1964)
- 18) M. Eberhardt, E.L. Eliel, *J. Org. Chem.* **27** 2289 (1962)
- 19) K. Tokumaru, K. Horie, O. Simamura, *Tetrahedron* **21** 867 (1965)
- 20) 原田, 島村, 日化第18年会講演, 大阪 (1965)
- 21) G.A. Russell, R.F. Bridger, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3765 (1963)
- 22) I.P. Fischer, T.F. Palmer, F.P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2741 (1964)
- 23) G. Porter, B. Ward, *Proc. Chem. Soc.* **1964** 288
- 24) K. Morokuma, S. Ohnishi, T. Masuda, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 1228 (1963)
- 25) Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, *J. Polymer Sci.* **50** 349 (1961)
- 26) a) 末広, "有機反応機構の進歩第1集(村上編)" 槇書店, 東京 (1959) p. 119
b) 徳丸, 有合化 **21** 164 (1963)
- 27) K. Nozaki, P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1686 (1946); P.D. Bartlett, K. Nozaki, *ibid.* **69** 2299 (1947)
- 28) K. Tokumaru, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 333 (1963)
- 29) a) F. Mashio, S. Kato, *Science and Technology* (Kyoto Technical University) **5** 51 (1956); 加藤, 増尾, 工化 **59** 380 (1956)
b) 増尾, 加藤, "有機反応機構の進歩, 第2集(村上編)" 槇書店, 東京 (1960) p. 65
- 30) W. Cooper, *J. Chem. Soc.* **1952** 2408; 大津, 工化 **64** 432 (1961)
- 31) C.A. Coulson, *Discussion Faraday Soc.* **2** 9 (1947)
- 32) M. Szwarc, *Discussion Faraday Soc.* **10** 336 (1951)
- 33) A.L. Buley, R.O.C. Norman, *Proc. Chem. Soc.* **1964** 225
- 34) J.O. Edwards, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 16 (1962)
- 35) K. Tokumaru, O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 76 (1963)
- 36) a) K. Tokumaru, O. Simamura, M. Fukuyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1673 (1962)
b) K. Tokumaru, O. Simamura, *ibid.* **35** 1678 (1962)
c) K. Tokumaru, O. Simamura, *ibid.* **35** 1955

- (1962)
d) K. Tokumaru, N. Inamoto, O. Simamura, *ibid.* **36** 72 (1963)
- 37) 一般的総説として 26) のほかにつぎを参照 J.O. Edwards, "*Peroxide Reaction Mechanisms* (J.O. Edwards編)" Interscience Publishers, New York (1962) p. 67; A.G. Davies, "*Organic Peroxides*" Butterworths and Co., London (1961); 井本, "有機反応の理論 II" 共立出版, 東京 (1961); 島村, 工化 **67** 1122 (1964); 竹本, 佐藤, 矢野, 化学 **19** 1086 (1964)
- 38) この反応に関する最近の報文としては次を参照。D.M. Graham, R.B. Mesrobian, *Can. J. Chem.* **41** 2938 (1963)
- 39) G. Tsuchihashi, S. Miyajima, T. Otsu, O. Simamura, *Tetrahedron* **21** 1039 (1965); G. Tsuchihashi, M. Matsushima, S. Miyajima, O. Simamura, *ibid.* **21** 1049 (1965)
- 40) 福井, 有合化 **21** 253 (1963); 山本, 加藤, 米沢, 福井, 日化第 18 年会講演, 大阪 (1965)
- 41) 大津, 元岡, 工化 **62** 287 (1959)
- 42) T. Otsu, Y. Kinoshita, M. Imoto, *Makromol. Chem.* **73** 225 (1964)
- 43) W.A. Pryor, T.L. Pickerling, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2705 (1962); W.A. Pryor, H. Guard, *ibid.* **86** 1150 (1964)
- 44) a) B.A. Bohm, P.I. Abell, *Chem. Revs.* **62** 599 (1962)
b) 谷田, "解説理論有機化学 (湯川編)" 化学同人 京都 (1964) p. 229
c) E.L. Eliel, 島村, 右田, 徳丸, 吉田訳 "炭素化合物の立体化学" 東京化学同人, 東京 (1965) 12, 13 章
- 45) P.S. Skell, R.G. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5997 (1958); *ibid.* **86** 1559 (1964)
- 46) A.A. Oswald, K. Griesbaum, B.E. Hudson, Jr., J.M. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2877 (1964)
- 47) 由井, 徳丸, 島村, 日化第 18 年会講演, 大阪 (1965)
- 48) E.L. Cochran, F.J. Adrian, V.A. Bowers, *J. Chem. Phys.* **40** 213 (1964)
- 49) R.W. Fessenden, R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39** 2147 (1963)
- 50) P.I. Abell, L.H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 916 (1962)
- 51) たとえば J.E. Leffler, "*The Reactive Intermediate of Organic Chemistry*" Interscience Publishers, Inc., New York (1956) p. 195
- 52) T. Yoshino, Y. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2860 (1963); T. Yoshino, Y. Manabe, Y. Kikuchi, *ibid.* **86** 4670 (1964)
- 53) たとえば J.W. Linnett, "*The Electronic Structure of Molecules*" Methuen & Co., London (1964) Chap. VII
- 54) S. Goldschmidt, K. Renn, *Ber.* **55** 628 (1922)
- 55) A. Suzuki, M. Takahashi, K. Shiomi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 644, 998 (1963); なお次も参照, J.N. Pitts, Jr., E.A. Schuck, J.K.S. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 296 (1964)
- 56) C.E.H. Bawn, S.F. Mellish, *Trans. Faraday Soc.* **47** 1216 (1951)
- 57) J.C. Bevington, *J. Chem. Soc.* **1956** 1127
- 58) C.E.H. Bawn, D. Verdin, *Trans. Faraday Soc.* **56** 815 (1960)
- 59) J.A. Weil, K.V. Sane, J.M. Kinkade, Jr., *J. Phys. Chem.* **65** 710 (1961)
- 60) 寺田, 有合化 **19** 158 (1961)
- 61) K. Tokumaru, T. Kajiwara, O. Simamura, *Tetrahedron Letters* **1965** 1675.
- 62) S.R. Cohen, J.O. Edwards, *J. Phys. Chem.* **74** 1086 (1960)
- 63) V. Vorobiev, D. Lefort, J. Sorba, D. Rouillard, *Bull. soc. chim. France* **1962** 1577
- 64) 桜木, 寛, 徳丸, 島村, 日化第 18 年会講演, 大阪 (1965)
- 65) H. Ueda, Z. Kuri, S. Shida, *J. Chem. Phys.* **36** 1676 (1962)
- 66) K. Möbius, F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **18a** 428 (1963)
- 67) 大杉, 佐藤, 佐々木, 日化 **85** 307 (1964)
- 68) H. Ueda, *Anal. Chem.* **35** 2213 (1963)
- 69) H. Wieland, M. Offenbacher, *Ber.* **47** 2111 (1914); H. Wieland, K. Roth, *ibid.* **53** 210 (1920)
- 70) K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1013 (1964)
- 71) K.H. Meyer, H.G. Billroth, *Ber.* **52** 1476 (1919); K.H. Meyer, W. Reppe, *ibid.* **54** 327 (1921)
- 72) K. Tokumaru, H. Sakuragi, O. Simamura, *Tetrahedron Letters* **1964** 3945
- 73) J.R. Thomas, C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2930 (1962)
- 74) A.K. Hoffmann, A.T. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4671 (1961); A.K. Hoffmann, A.M. Feldman, E. Gelblum, W.G. Hodgson, *ibid.* **86** 639 (1964); A.K. Hoffmann, A.M. Feldman, E. Gelblum, *ibid.* **86** 646 (1964)
- 75) K. Maruyama, R. Tanikaga, R. Goto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1893 (1964)
- 76) 坂田, 徳丸, 島村, 日化, 第 17 年会講演, 東京 (1964)
- 77) Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 260 (1962); K. Umemoto, Y. Deguchi, H. Takaki, *ibid.* **36** 560 (1963)
- 78) E.G. Rozantzev, M.B. Neiman, *Tetrahedron* **19** 131 (1964)
- 79) 徳丸, 島村, 未発表