キノンの酸化防止能に及ぼすヒンダードアミン系 光安定剤の影響

大勝 靖一*, 山口 和男, 八巻 章浩, 丸山 泰宏, 草野 邁

工学院大学工学部工業化学科, 163-91 東京都新宿区西新宿 1-24-2

(平成 2 年 9 月 28 日受理)

AIBN によって開始される自動酸化反応において *p*-ベンゾキノン類の酸化防止能を検討した。その結果, 電子供与性基よりも電子吸引性基を有するキノンの方が酸化防止に有効であり, この系にさらに紫外線を照射することにより酸化防止能が助長された。このキノンによる酸化防止効果は HALS (ヒンダードアミン系光安定剤) の共存により一層顕著になり, 紫外線照射はこれを更に高めた。これらの結果は, 光励起されたキノンの周囲より (例えば HALS より) 水素を引き抜いてフェノールを生成することによる酸化抑制現象によると結論できた。

1. 緒 言

フェノール系酸化防止剤はプラスチックの劣化を防止するために使用される重要な添加剤の一つである。一般にフェノールは効果的酸化防止の結果, プラスチックの着色の原因となる酸化生成物であるキノンに転化されることが知られている¹⁾。我々は以前に, キノンは水素供与能を有する化合物が存在すると両者の相互作用によってフェノールになり, 再び酸化防止剤として機能するという現象を検討している²⁾。この現象は, キノンによる光吸収およびその励起種への水素移行から成っており, キノンが光安定剤として機能することを示唆している。この論文では種々のキノン誘導体を用い, この現象をさらに明らかにした。

2. 実 験

2.1 試薬

2.1.1 キノン類

2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-ベンゾキノン (2,6-DBBQ) は 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを出発原料として合成した。原料 15 g をエタノール 75 ml に溶解し, 濃塩酸 10 ml を加えた。この溶液をかくはんしながら 0~5°C に保ち, 亜硝酸ナトリウム 5.55 g を含む水溶液を滴下した。黄色結晶を含む反応溶液を氷水中に注ぎ, 結晶をろ別し, エタノールから再結晶することにより 2,6-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン-4-モノオキシムを得た。次に, 得られたオキシム 10 g を酸化銅 (I) 2.25 g の存在下に濃塩酸 100 ml, アセトン 20 ml, およびエタノール 125 ml の混合物に溶解し, そしてかくはんしながら 1 時間還流して加水分解した。黒変した反応物をトルエンで抽出し, これを十分に水洗した後, 溶媒を留去した。析出した固体をエタノールから再結晶することにより目的の生成物を茶褐色の針状結晶として得た。mp 64~64.5°C。IR (KBr): 3,300 (-OH) cm⁻¹ の消失および 1,650 (C=O), 1,600 (C=C) cm⁻¹ の出現。Found: C, 76.19%; H, 9.13%; Calcd. for C₁₄H₂₀O₂: C, 76.36%; H,

9.09%。

2,5-ジ-*t*-ブチル-*p*-ベンゾキノン (2,5-DBBQ) は 2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノンを出発原料として上述と同様の手順で合成した。mp 150~151°C。IR (KBr): 3,300 (-OH) cm⁻¹ の消失および 1,650 (C=O), 1,600 (C=C) cm⁻¹ の出現。Found: C, 76.39%; H, 9.21%; Calcd. for C₁₄H₂₀O₂: C, 76.36%; H, 9.09%。

p-ベンゾキノン (BQ), 2,3-ジクロル-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DCDCBQ), および 2,3,5,6-テトラクロル-*p*-ベンゾキノン (TCBQ) は東京化成から購入し, そのまま使用した。

2.1.2 HALS

アデカ・アーガス化学(株)より提供されたビス (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル) セバケート (Mark LA-77) を使用した。

2.1.3 その他の試薬

被酸化物としての 9,10-ジヒドロアンスラセン, またはスチレンはそれぞれそのまま, または使用直前に減圧蒸留して使用した。開始剤としての *N,N'*-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はエタノールから再結晶した後使用した。溶媒のモノクロルベンゼンは試薬級のものを精製せずに使用した。

2.2 反応条件および手順

反応フラスコ中の所定量の被酸化物および AIBN を含むモノクロルベンゼン溶液 5 ml 中に所定量のキノンおよび/または HALS を添加し, これに酸素を 15 分間バブリングして十分に酸素置換した。このフラスコを豊田工機(株)製のトランスデューサー (圧力変換器) を備えた密閉式の気液接触装置に接続し, 50°C に調節した恒温槽中にて自動酸化反応を行った。紫外線照射装置はウシオ電機(株)の超高圧水銀灯を使用した。前処理としての紫外線照射の場合には, 恒温槽に入れる前に被酸化物, AIBN, 各添加剤を溶解したモノクロルベンゼン溶液

* 連絡先

Fig. 1 Autoxidation of 9,10-Dihydroanthracene (0.2 M) in the Presence of Quinones (5×10^{-4} M) and AIBN (10^{-2} M) under Diffused Light at 50°C

Table 1 Antioxidative Activity of Quinones

Quinones	TCBQ	DCDCBQ	BQ	2,6-DBBQ	2,5-DBBQ
Oxidation rate ^{*)} [$\times 10^{-3}\text{Ms}^{-1}$]	0.22	1.28	1.56	2.26	2.58
UV absorption $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$	287	267	243	255	254

^{*)} 9,10-Dihydroanthracene (0.2 M), Quinone (5×10^{-4} M), AIBN (10^{-2} M).

の入った反応フラスコに 30 分間直接照射することにより行った。また時に、酸化反応開始後約 1 時間から恒温槽の石英ガラス窓を通して紫外線の断続的照射を行った。

3. 結果および考察

3.1 キノン類の添加による酸化防止効果

5 種類のキノンを添加剤として用いて 9,10-ジヒドロアンスラセンの自動酸化を散光下に行ったときの結果を Fig. 1 に示す。いずれのキノンにおいても酸化抑制効果が観察され、2,5-DBBQ, 2,6-DBBQ, BQ, DCDCBQ, TCBQ の順に、特に TCBQ では 9,10-ジヒドロアンスラセンの酸化が著しく抑制された。この順序は電子供与性基よりも電子吸引性基を有するキノンの方が酸化を抑制することを示唆した。Table 1 にキノンの酸化抑制効果と UV 吸収の波長の関係を示す。BQ を除いてキノン類の酸化抑制効果と吸収光の波長とは良い相関を示した。これは長波長の光 (紫外線) を吸収する光で励起され易いキノンほど酸化を抑制して光酸化防止効果の大きいことを示し、さらにはキノンの光励起種が酸化抑制と関係あることを暗示した。このことをさらに詳しく確かめるために、反応系を紫外線で前処理し、その影響について調べた。結果を Fig. 2 に示す。この実験では、添加したキノン類の違いによる酸化抑

Open : not pretreated, Filled : pretreated.

Fig. 2 Autoxidation of 9,10-Dihydroanthracene (0.5 M) in the Presence of a Quinone (10^{-4} M) and AIBN (10^{-2} M) under Diffused Light at 50°C

制効果が顕著になるよう、Fig. 1 の実験と比べてキノン類の添加濃度を下げ、さらに被酸化物の 9,10-ジヒドロアンスラセンの濃度を上げて行った。その結果、散光下では BQ や電子供与性基を有する 2,6-DBBQ はほとんど酸化防止能を示さなかったが、TCBQ のような光励起され易いキノンはこの条件下でも反応初期から酸化を抑制することが見られた。しかし、前処理としての紫外線照射処理を行った後では TCBQ のみならず BQ, 2,6-DBBQ のいずれの場合にも散光下と比べて著しく酸化の抑制されることがわかった。

キノン類が炭化水素系化合物から水素を引き抜くことは Braude 等³⁾によって報告されている。彼らは、種々のキノンをを用いて 1,4-ジヒドロナフタレンや 9,10-ジヒドロアンスラセンの水素引き抜き反応を行い、電子吸引性基を持つキノンが効果的に水素を引き抜いてハイドロキノンになることを報告している。本研究でも同様の反応系であるから、キノンが 9,10-ジヒドロアンスラセンに作用してフェノールを生成したと考えられる。この時、上述したように光で励起されやすいキノンほど酸化を抑制したことを考え合わせると、次のようなフェノール生成機構が推定できる。

3.2 キノンと HALS の併用による酸化防止効果

キノンと HALS が共存する系で 9,10-ジヒドロアンスラセンの自動酸化を行ったときの酸素吸収曲線を Fig. 3 に示す。添加剤が存在しない場合、紫外線を照射しながら酸化反応を行う (曲線 a) と散光下 (曲線 b) に比べて高速で酸化が進行した。TCBQ を 10^{-4} M 単独で含む系の酸化反応の様子を曲線 (d) で示す。反応開始から散光下での 1 時間後に紫外線を断続的 (ON : 5 分および OFF : 20 分) に照射すると、紫外線照射の ON 時には光開始酸化反応のために急激な酸素吸収速度

Mark LA-77 10^{-4} M, TCBQ 10^{-4} M, AIBN 10^{-2} M.
(a) straight (UV irradiation), (b) straight (diffused light),
(c) Mark LA-77, (d) TCBQ, (e) TCBQ + Mark LA-77.

Fig. 3 Autoxidation of 9,10-Dihydroanthracene (0.714 M) at 50°C

の増加が見られた。次いで、紫外線を OFF にするとそれは見かけ上照射前の速度に戻った。しかし、この ON-OFF 操作を繰り返すたびに紫外線の ON の間の酸素吸収量が減少して行き、これに対応するように紫外線の OFF 時の酸素吸収速度が低下するようになった。これは紫外線照射の ON の間に光励起されたキノンが 9,10-ジヒドロアンтраセンの水素へ作用してフェノールが生成し、紫外線を OFF にしたときにそれが酸化防止剤として作用することによるためであることを示した。このキノンによる酸化抑制は HALS の添加によって一層顕著になった (曲線 e)。すなわちキノンと HALS が共存する系ではキノンまたは HALS をそれぞれ単独 (曲線 (d), (c)) で添加した時と比べて一層酸化が抑制され、散光下および紫外線照射の ON-OFF 操作の繰り返しにおいても酸化抑制に著しい差が見られた。これは HALS が高濃度で存在している被酸化物の 9,10-ジヒドロアンтраセン以上にキノンへの水素供与体として作用していることを示唆している。

この HALS 添加の影響をさらにはっきりと確認するために、9,10-ジヒドロアンтраセンに比べてほとんど水素供与能のない⁴⁾スチレンを用いて酸化反応を繰り返した。Fig. 4 は TCBQ を含む系でのスチレンの酸化結果を示す。この場合には 9,10-ジヒドロアンтраセンのとき (Fig. 2) と違って、紫外線で前処理をしてもしなくてもほぼ同程度の酸素吸収量であり、この系がキノンに対する水素供与能の低いことがわかる。このことは、キノンのみを添加した 9,10-ジヒドロアンтраセンを用いる反応系で紫外線照射の ON-OFF を行った場合に、紫外線の ON 時の酸素吸収量が照射の回数の増加とともに減少して行き、周囲からの水素供与があったのに対して、スチレンの場合には照射の回数を増加させていっても常にほぼ一定の ON 時の酸素吸収量を示したことによっても確認できた (Fig. 5 (d))。キノンと HALS を含む系で紫外線照射の ON-OFF を

Fig. 4 Autoxidation of Styrene (2.0 M) in the Presence of TCBQ (10^{-4} M) and AIBN (10^{-2} M) under Diffused Light at 50°C

Mark LA-77 10^{-4} M, TCBQ 10^{-4} M, AIBN 10^{-2} M.
(a) straight (UV irradiation), (b) straight (diffused light),
(c) Mark LA-77, (d) TCBQ, (e) TCBQ + Mark LA-77.

Fig. 5 Autoxidation of Styrene (2.0 M) at 50°C

行った場合の酸化結果を Fig. 5 (e) に示す。この場合には、9,10-ジヒドロアンтраセンを用いた系と同様にキノンまたは HALS をそれぞれ単独 (曲線 (d), (c)) で添加した時と比べて、散光下でも著しく酸化が抑制された。そして、紫外線照射の ON 時の酸素吸収量は照射の回数を増して行くにしたがって減少し、これに対応して紫外線 OFF 時の酸素吸収速度も低下した。この現象は Fig. 3 の結果と対照的であった。すなわち Fig. 3 では、キノンと HALS の共存する系で、紫外線照射の ON-OFF を行った酸素吸収曲線がキノンのみで ON-OFF を行った場合の結果へ時間経過とともに近づいて行き、高濃度で存在する 9,10-ジヒドロアンтраセンの影響が強く、HALS の添加効果が顕著ではなかった。これに対し、Fig. 5 のスチレンの系では、キノンと HALS の共存下において HALS の光励

起されたキノンへの水素供与能が明白に見られた。キノンと HALS が共存すると、特に光の照射下にそれらが相互作用してフェノールを生成し、その結果酸化が抑制されたことを示している (Eqs. (2), (3))。

これは Bortolus 等⁵⁾の報告による光励起されたアセトンの水素引き抜き反応

と対比できるものと考えられる (Eq. (4))。

4. 結 言

以上、単独では十分な酸化防止能をもたないキノンも水素供与体があればその作用によってフェノールとなり、飛躍的に酸化防止能を発揮することが確認できた。

References

- 1) Dunn, T. S., Williams, E. E., Williams, J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1599 (1982).
- 2) Ohkatsu, Y., Yajima, H., *Kogakuin Univ. Res. Report*, **61**, 42 (1986).
- 3) Braude, E. A., Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3544.
- 4) Mayo, F. R., *Accts. Chem. Res.*, **1**, 193 (1968).
- 5) Bortolus, P., Dellonte, S., Faucitano, A., Gratani, F., *Macromolecules*, **19**, 2916 (1986).

Summary

Influence of Hindered Amine Light Stabilizers on Antioxidative Activities of Quinones

Yasukazu OHKATSU, Kazuo YAMAGUCHI, Akihiro YAMAKI, Yasuhiro MARUYAMA,
and Toru KUSANO

Dept. of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University,
1-24-2 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-91

The activity of *p*-benzoquinones as an antioxidant was investigated in an autoxidation of 9,10-dihydroanthracene or styrene initiated with AIBN. The quinones having electron-attracting groups were effective in retarding the autoxidation, especially under UV

irradiation. The action of the antioxidant is explained in terms of the formation of phenols from a quinone excited by UV light, which abstracts hydrogen atoms of a substrate such as HALS existing in the reaction environment.

Keywords

Quinone, Antioxidative activity, UV light, Light stabilizer