2・2・3・2 取得結晶の粒度分布と光学純度との関係 2・2・3・1と同じ分割条件で分割開始し、温度変化を高感度温度記録計で追跡し、第2の山が下り始めた点でただちに固液分離し、少量のアセトン水液で洗浄し、乾燥後篩別して各粒度における光学純度を分析した。

粒度の大なる部分には付着母液の残存等のため塊状になっている部分が少し含まれ、そのために光学純度は若干低いと思われる。

この実験から、あとから晶出して来る結晶は粒度は小でD-体を多く含んでいることがわかる。

本研究を行なうにあたり御援助を賜った黒川秀基氏、実験に御協力頂いた岡田美穂子、長尾悠子の諸氏に感謝いたします。なお本研究の発表の機会を与えられた当野口研究所理事長宗像英二氏に感謝し、また終始御援助を賜った旭化成工業株式会社に深く感謝の意を表します。

流動パラフィンの酸化防止剤^{*1,*2}

(昭和42年5月27日受理)

根来 健二・井藤 壮太郎^{*3}

流動パラフィンの自動酸化の初期反応機構を明らかにする目的で158°Cにおける酸素吸収法で誘導期におよぼす抗酸化剤の効果を測定し、つぎの結果をえた。

1) 誘導期の測定から求めた各抗酸化剤の酸化防止能を、つぎの水素引抜反応

(AH: 抗酸化剤, $RO_2 \cdot$: ペルオキシラジカル)

の速度定数と比較した結果、両者の間にはほぼ比例関係が認められたが、 α -ナフトールおよび β -ナフトール添加の場合には、それらの速度定数から予想されるよりも長い誘導期を示し、ヒドロキノンでは逆に、上の反応の速度定数が大なるにもかかわらずほとんど誘導期は短かった。

2) フェノール類の分子状酸素による酸化されやすさを過酸化水素生成量から求めたところ、ヒドロキノン、ピロガロール、カテコールなど臨界酸化電位の低いフェノールでは、分子状酸素により容易に酸化される。一方、誘導期の抗酸化剤濃度依存次数が小なるフェノールは直接酸化をうけやすいという関係は認められなかった。

3) α -ナフトールは高濃度でフリーラジカル捕捉剤としてのみならず、過酸化水素分解剤としても働くが、低濃度では過酸化水素の分解を抑制することがわかった。

4) フェノール性抗酸化剤およびアミン性抗酸化剤の同種または異種間の組合わせのうち数種のものがシネルギズムを示した。他方、抗酸化剤と界面活性剤との組合わせについては、フロログルシンとドデシルベンゼンスルホン酸塩の共同使用でシネルギズムを示す以外はアンタゴニズムを示した。

1 緒 言

$RO_2 \cdot$ でペルオキシラジカル, AH で抗酸化剤を示すと、抗酸化剤の効果は、一般に認められている停止反応

(1)の速度定数で評価することができる。ただし $A \cdot$ は普通共鳴によって安定化され、新しい酸化連鎖を起こすほどの反応性を持っていないか、またはフリーラジカル $A \cdot$ は他のラジカルとの反応により破壊されるのが普通である。連鎖開始剤の添加されていないときには、測定された抗酸化能を表わす量(多くの場合誘導期)が反応(1)の速度定数のみを反映しているとは限らず、他の反応、たとえば酸素による抗酸化剤の直接攻撃

あるいは抗酸化剤による過酸化水素の分解促進

の寄与も考慮に入れなければならない。しかるに、従来の抗酸化剤の効力測定の条件下で、反応(2)、(3)などは実際にどの程度起こっているかはあまり知られていない。著者らはこれらの点に注目して、被酸化物質として流動パラフィンを選び、各種アミン系、フェノール系抗酸化剤添加時の無触媒自動酸化を行ない、酸素吸収法で誘導期を求めることにより、各抗酸化防止能を評価するとともに、これらのアミン、フェノールの分子状酸素による攻撃のうけやすさ、ならびに過酸化水素分解能を調べ、今までに報告されている停止反応(1)の速度定数の値と、本研究で誘導期より求められた抗酸化能を比較することにより、誘導期中での反応(2)、(3)の寄与の程度を検討した。

2 実験方法

2・1 試料

流動パラフィンは市販品(Pennsylvania)および精製流動パラフィンも調製した。未精製流動パラフィンの物理定数はつぎのとおりである。

動粘度 $\nu_{20}^{CS}=31.8$, 屈折率 $n_D^{20}=1.4660$, 密度 $d_4^{20}=0.845$

ν - n - d 法による構造グループ分析¹⁾の結果は、分子量 371, 100

*1 この報文を「自動酸化に関する研究(第4報)」とする。

*2 前報(第1報), 根来健二, 沢田俊之, 赤松純雄, 工化, 67, 1168 (1964); (第2報), 根来健二, 沢田俊之, 工化, 67, 1172 (1964); (第3報), 根来健二, 井藤壮太郎, 工化, 67, 1175 (1964)。

*3 Kenji NEGORO, Sotaro ITO 広島大学工学部応用化学教室: 広島市千田町。

1) J. Cornelissen, H. I. Waterman, *J. Inst. Petrol.*, 43, 47 (1957)。

炭素原子当りのナフテンの炭素数 27, 100 炭素原子当りのパラフィンの炭素数 73, 100 炭素原子当りの芳香族の炭素数 0, 1 分子当りのナフテン環の平均数 1.6, 1 分子当りの芳香環の平均数 0 であった。

表 1 未精製流動パラフィンの

分留試験	
温度計の読み (°C)	留 出 量 (体積%)
220(初留点)	0
350	6
360	19
370	48
380	79
391(終点)	95

ついで蒸留試験の結果はつぎの表 1 に示した。

流動パラフィンの精製はつぎのとおり行なった。

市販流動パラフィン 500 ml に, 20% 発煙硫酸 50 ml を加えて, 室温で 8 時間はげしくかきまぜる。生じた黒色のスラッジをデカンテーションによって分離し, 上澄液に上と同様の操作をさらに 2 回くり返す。計 24 時間硫酸洗浄した流動パラフィンをていねいに水洗, 乾燥した後, 窒素気流中で減圧蒸留を行ない, bp 172~225°C (1.0~1.5 mmHg) の留分を精製試料として用いた。また, 抗酸化剤は市販品を融点が文献値になるまで再結晶して用いた。

2.2 実験装置

実験装置を図 1 に示す。図 1 中の記号はつぎのようである。

A: 内容 240 ml のガスビュレット (最小目盛 1 ml), B: 内圧調節用マンオメーター, D: 酸素循環用定流量ポンプ, E: 洗気ビン (濃硫酸), F: 粒状水酸化ナトリウムをつめた酸吸収管, G: 脈流緩衝ビン, H: 反応管, I: 水銀温度計, J: 油浴加熱用ヒーター, K: カキマゼ棒

図 1 実験装置

2.3 誘導期測定法

反応管に流動パラフィン 10 g と一定量の抗酸化剤を加え, 全系を酸素で置換した後, 反応管を 160°C の定温浴へつける。5 分間予熱して反応管内を一定温度 158°C まで上げた後, 一定流量 300 ml/min で酸素の循環を開始し, 約 220 ml の酸素が吸収されるまで, 5 分ごとにガスビュレット中の酸素の体積減少を読みとり, 酸素吸収曲線をえら。抗酸化剤添加時の酸素吸収曲線の立ち上がり後の直線部分を延長して横軸と交わる点までの時間と, 流動パラフィンのみのときの酸素吸収曲線から同様に求めた時間との差を誘導期とした。したがって, 酸化が促進された場合には負の誘導期値を与える。誘導期中は測定できない程度の酸素を

吸収するが (約 0.1 ml/min/10 g 試料), 認めうる程度の吸収を示し始めてから, 一定 (最大) 酸化速度に到達するまでの期間を立ち上がり期とした。また, 酸素吸収曲線の立ち上がり後の直線部の傾きを最大酸素吸収速度とした。

2.4 酸素流量の影響

種々の酸素流量の下で抗酸化剤無添加の流動パラフィンを 158°C で自動酸化したときの酸素吸収曲線を求め, 図 2 に示した。

図 2 流動パラフィンの酸素吸収におよぼす酸素流量の影響
酸素流量図中の番号 1: 42 ml, 2: 136 ml, 3: 220 ml, 4: 300 ml
(それぞれ 1 分間の流量を示す)

この図 2 より酸素流量を 42~300 ml/min の間で変えたとき誘導期はあまり流量の影響を受けていないが, 最大酸素吸収速度は酸素流量にかなり依存していることがわかる。種々の抗酸化剤について酸素流量の誘導期におよぼす影響を求めるため, 種々の酸素流量の下で 158°C における誘導期を測定し, 横軸には酸素流量を, 縦軸には酸素流量 300 ml/min のときの誘導期に対する各酸素流量での誘導期の比をとって図 3 に示した。

図 3 中に用いられた抗酸化剤の濃度とその沸点を表 2 に示し

図 3 酸素流量の影響

表 2 図 3 における抗酸化剤の濃度とその沸点

番号	抗酸化剤名	濃度 (wt%)	沸点 (°C)
1	o-キシレンール	0.05	220
2	o-アニジン	0.05	225
3	β-ナフトール	0.01	285
4	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	0.01	265
5	α-ナフチルアミン	0.01	300
6	N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	0.0005	—
7	フェノチアジン	0.0002	371
8	テトラメチルジアミノジフェニルメタン	0.05	390
9	無添加	—	—

た。図3中の番号と表2の番号とは同一である。

図3中, 1, 2, 3, 4 について低酸素流量のとき誘導期が長くなっているが, この化合物がここで用いられている他の抗酸化剤に比べて沸点が低いため, 抗酸化剤の一部が, 酸化中に反応系外へ運び去られたことによると考えられる。したがって, 比較的沸点の低い抗酸化剤についての誘導期はその抗酸化剤の真の抗酸化能を反映しているとはかぎらず, 後で臨界酸化電位と誘導期との関係を調べるときには, 沸点が 240°C 以下の化合物は除外した。

ついで, 酸素流量の最大吸収速度におよぼす影響を検討した結果を図4に示した。

図4 酸素流量の最大酸素吸収速度におよぼす影響

記号	抗酸化剤	濃度 (mol/l)
●	テトラメチルジアミノジフェニルメタン	1.9×10^{-4}
○	フェノチアジン	8.5×10^{-6}
●	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	3.8×10^{-4}
□	N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	1.8×10^{-5}
○	なし	—

図4より最大酸素吸収速度は酸素流量に依存しており, 抗酸化剤の種類に無関係であることから, 酸素吸収曲線の立ち上り後の直線部では酸化速度が速いため, 酸素の溶解が律速になっていることがわかる。

2.5 未精製流動パラフィンについての抗酸化剤試験結果

各種の抗酸化剤を加えたとき, それぞれ同一実験条件下の実験の3回の平均値を表3にまとめて示した。

表3より, 最大酸素吸収速度はすべての抗酸化剤について, ほぼ抗酸化剤無添加時のそれと一致し, 立ち上り期もフェニル-β-ナフチルアミン, β-ナフチルアミン, p-オクチルフェノールを除き, 低濃度添加時には, 抗酸化剤無添加時のそれとほぼ一致していることから, 抗酸化剤は誘導期中に消費されてしまうと考えられる。単一の濃度での誘導期測定による抗酸化能の評価はむづかしいが, 本実験ではフェノチアジン, N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン, α-ナフトールならびにフェニル-α-ナフチルアミンが, 用いられたかなりの濃度範囲ですぐれた酸化防止能を示した。nは抗酸化剤添加時の濃度依存次数で誘導期tとその添加濃度cとの間に $t = kc^n$ (kは定数) が成り立つ。したがって, 各抗酸化剤について誘導期の対数を抗酸化剤濃度 (mol/l) の対数 (横軸) に対してプロットしてえた図中の直線の傾きからnが求

表3 各種抗酸化剤添加時の誘導期

実験番号	抗酸化剤		誘導期 (min)	立ち上り期 (min)	最大吸収速度 (ml/min)
	種類	添加濃度 (mol/l)			
1	なし		0	19	12.1
2	N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	6.50×10^{-6}	19	24	12.0
3	"	1.62×10^{-6}	47	23	11.4
4	"	$3.25 \times "$	95	22	11.4
5	"	$6.50 \times "$	170	28	10.9
6	フェニル-α-ナフチルアミン	$3.86 \times "$	15	16	12.5
7	"	1.93×10^{-4}	76	16	12.2
8	"	$3.86 \times "$	133	17	11.7
9	"	$7.72 \times "$	247	16	11.2
10	フェニル-β-ナフチルアミン	$1.93 \times "$	39	21	11.6
11	"	$3.86 \times "$	94	26	11.9
12	"	$7.72 \times "$	125	24	11.8
13	α-ナフチルアミン	$5.91 \times "$	30	16	11.8
14	"	1.18×10^{-3}	47	25	12.4
15	"	$2.95 \times "$	80	25	11.8
16	β-ナフチルアミン	5.91×10^{-4}	18	26	12.5
17	"	1.18×10^{-3}	33	27	12.4
18	"	$2.95 \times "$	57	26	10.9
19	ジフェニルアミン	5.00×10^{-4}	44	31	11.6
20	"	1.00×10^{-3}	63	34	11.4
21	"	$2.50 \times "$	87	41	11.4
22	p-フェニレンジアミン	1.57×10^{-4}	22	22	12.3
23	"	$7.82 \times "$	37	18	11.3
24	テトラメチルジアミノジフェニルメタン	$3.33 \times "$	2	19	12.0
25	"	$6.66 \times "$	7	25	11.8
26	"	1.66×10^{-3}	13	28	12.0
27	"	$6.66 \times "$	82	73	12.4
28	p-アミノフェノール	7.75×10^{-4}	36	19	11.7
29	o-アニシジン	$6.37 \times "$	1	22	11.8
30	"	3.14×10^{-3}	9	20	12.4
31	N,N'-ジメチルアニリン	$3.49 \times "$	0	21	12.2
32	フェノチアジン	1.27×10^{-6}	16	12	12.1
33	"	$4.27 \times "$	31	18	12.3
34	"	$8.49 \times "$	48	15	13.0
35	"	1.27×10^{-5}	66	15	12.0
36	"	$2.12 \times "$	87	24	12.1
37	"	$8.49 \times "$	162	16	11.9
38	"	1.27×10^{-4}	180	14	13.1
39	α-ナフトール	2.93×10^{-5}	35	22	12.2
40	"	1.17×10^{-4}	109	18	10.9
41	"	$2.93 \times "$	173	18	11.3
42	"	$5.90 \times "$	186	17	10.9
43	β-ナフトール	$5.90 \times "$	45	18	11.8
44	"	1.17×10^{-3}	56	22	11.5
45	"	$2.93 \times "$	88	20	12.0
46	p-オクチルフェノール	4.10×10^{-4}	16	23	12.0
47	"	2.05×10^{-3}	36	28	11.8
48	"	$4.10 \times "$	67	28	11.2
49	p-tert-ブチルフェノール	5.63×10^{-4}	8	19	12.0
50	"	2.81×10^{-3}	18	23	11.7
51	"	1.13×10^{-2}	39	17	11.0
52	ビロガロール	6.71×10^{-5}	20	18	11.5
53	"	6.71×10^{-4}	41	26	12.2
54	ヒドロキノン	$1.53 \times "$	-4	17	12.1
55	"	$7.68 \times "$	0	16	12.3
56	カテコール	$7.68 \times "$	22	21	11.4
57	プロピルシニ	$6.71 \times "$	10	19	11.6
58	レゾルシン	$7.68 \times "$	5	14	11.1
59	p-メトキシフェノール	$6.81 \times "$	19	20	12.0
60	"	1.36×10^{-3}	21	20	11.8
61	p-キシレノール	6.92×10^{-4}	8	19	12.1
62	"	3.46×10^{-3}	13	19	11.9
63	m-キシレノール	6.92×10^{-4}	0	16	11.7
64	"	3.46×10^{-3}	6	15	11.4
65	o-キシレノール	6.92×10^{-4}	8	20	12.1
66	"	1.39×10^{-3}	13	17	11.9
67	"	$3.46 \times "$	17	28	11.6
68	"	$6.92 \times "$	32	32	12.4
69	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	1.92×10^{-4}	38	12	12.5
70	"	$3.84 \times "$	58	19	11.7
71	"	$7.68 \times "$	86	—	12.2

表 4 誘導期の抗酸化剤濃度依存次数 (158°C)

抗酸化剤名	濃度依存次数
<i>N,N'</i> -ジフェニル- <i>p</i> -フェニレンジアミン	0.98
フェニル- α -ナフチルアミン	0.93
フェニル- β -ナフチルアミン	0.85
α -ナフチルアミン	0.60
β -ナフチルアミン	0.72
ジフェニルアミン	0.46
テトラメチルジフェニルメタン	1.18
ジフェニルメタン	0.63
フェノチアジン	~0.83
α -ナフトール	0.46
β -ナフトール	0.48
<i>p</i> -tert-ブチルフェノール	0.50
<i>o</i> -キシレンール	0.47
2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-メチルフェノール	0.62

められる。この n 値をつぎの表 4 (表 3 から計算できる) に一括して示した。

表 4 からわかるように、 n の値は 0.46 から 1.18 の間に分布している。Ingold²⁾ も流動パラフィンの誘導期が、添加された抗酸化剤の濃度の 0.5~1 乗に比例することを少数のアミン、フェノール類について見出ししており、この結果を、Bickel らの禁止機構³⁾ と、Boozer らの禁止機構⁴⁾ を組み合わせた統一機構で説明している。

一方、本実験では、一般に有効な抗酸化剤は 1 に近い n の値を示しているが、テトラメチルジフェニルメタンは抗酸化力が小さいにもかかわらず大きい n の値を与え、逆にフェノチアジンはすぐれた酸化防止能を示したにもかかわらず、小さい n の値を与えた。

2.6 反応温度の誘導期におよぼす影響

反応温度 158°C ならびに 168°C における誘導期と抗酸化剤濃度との関係を図 5 に示した。

図 5 反応温度の誘導期におよぼす影響

1: 158°C での観測値, 2: 168°C での観測値

ここに用いた抗酸化剤はいずれも高温では酸化防止能が低下している。*N,N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、 α -ナフトールでは高温において誘導期の濃度依存次数が小さくなっているが、フェノチアジン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、テトラメチルジアミノジフェニルメタンではあまり濃度依存次数が変わらない結果をえた。

2.7 精製流動パラフィンについての誘導期測定

流動パラフィンを精製するか否かの影響を検討した結果を表 5 に示した。

表 5 精製流動パラフィンに抗酸化剤添加時の誘導期

抗酸化剤名	濃度 (mol/l)	誘導期 (min)
ピロガロール	7.68×10^{-4}	47
ヒドロキノン	"	9
カテコール	"	25
フロログルシン	"	13
α -ナフトール	5.90×10^{-4}	172
<i>p</i> -メトキシフェノール	7.68×10^{-4}	23
β -ナフトール	"	52
レゾルシン	"	7
<i>p</i> -tert-ブチルフェノール	"	14
2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-メチルフェノール	"	87
<i>p</i> -アミノフェノール	"	42
<i>p</i> -フェニレンジアミン	"	30
α -ナフチルアミン	"	33
ジフェニルアミン	"	42
β -ナフチルアミン	"	16

以上のように実験条件が同一のときは誘導期および最大酸素吸収速度のどちらについても大きな変化はない。

2.8 誘導期と臨界酸化電位

抗酸化剤を同一モル濃度で添加したときの誘導期を、その化合物の臨界酸化電位 (COP)⁵⁾ に対してプロットした結果を図 6 に示す。ここに ● は精製流動パラフィン、○ は市販流動パラフィ

図 6 誘導期と臨界酸化電位

抗酸化剤濃度 7.7×10^{-4} mol/l (α -ナフトールのみ 5.9×10^{-4} mol/l)

○: 市販流動パラフィン, ●: 精製流動パラフィン

5) L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 5204 (1930).

2) K. U. Ingold, *J. Inst. Petrol*, 45, 244 (1959).

3) A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2215.

4) G. S. Hammond, C. E. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3238 (1955).

ンを試料とした結果である。

図6の結果から、ベンゼン核を一つもつ化合物では、ヒドロキノンを除いて、COPの小さいものほど長い誘導期を与えたが、ナフタリン核をもつものでは、特に α -ナフトール、 β -ナフトールでは、そのCOPから予想されるよりも大きな抗酸化能を示した。Bolland⁶⁾、Davies⁷⁾の報告している

の速度定数の値はつぎの表6に示す。

表6 抗酸化剤の速度定数

抗酸化剤名	速度定数 ($l\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	
	Bollandの値	Daviesの値
ビロガロール	2.6×10^6	—
ヒドロキノン	1.8×10^6	1.3×10^6
カテコール	1.1×10^6	—
α -ナフトール	5.0×10^4	9.4×10^4
p -メトキシフェノール	1.6×10^4	—
β -ナフトール	6.8×10^3	2.0×10^4
レゾルシン	2.6×10^3	—

COPの大きいものほど速度定数が小となっており、 α -ナフトール、 β -ナフトールについての速度定数が特に大きいわけではないのに、本実験では、これらはすぐれた酸化防止能を示した。ヒドロキノンの効力が低かったのは、反応条件が苛酷なため、分子状酸素との反応でその大部分が消費されるためと考えられる。

2-9 二種の抗酸化剤の協同作用

各組合せについて、それぞれ抗酸化剤A(濃度 a)、抗酸化剤B(濃度 b)を単独に加えたときと、抗酸化剤A(濃度 a)と抗酸化剤B(濃度 b)とを同時に加えたときの誘導期、 t_A 、 t_B ならびに t_{A+B} を測定した。これらの種々の組合せについての t_{A+B}/t_A+t_B の実験結果の値を表7に示した。

表7において、テトラメチルジアミノジフェニルメタンとフェノチアジンとの間にかかなり大なるシネルギズムが観察されたほか、フェノール類同志、アミン類同志、フェノール類とアミン類、アミン類とフェノチアジンとの1部の組合せについて、軽度のシ

表7 二種の抗酸化剤の協同作用

抗酸化剤名	誘導期 (min)	濃度 (mol/l)	フェノチアジン		
			50	1.6×10^{-5}	3.8×10^{-4}
フェノチアジン	50	8.5×10^{-6}	0.78	1.09	1.11
N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン	44	1.6×10^{-5}	1.09	1.00	1.12
フェニル- α -ナフチルアミン	133	3.9×10^{-4}	0.95	0.97	0.97
ジフェニルアミン	47	$5.0 \times$	0.77	0.99	1.12
α -ナフチルアミン	30	$5.9 \times$	0.90	0.73	0.85
テトラメチルジアミノジフェニルメタン	2	$3.3 \times$	1.17	1.20	1.21
"	13	1.7×10^{-3}	1.70	1.13	1.03
o -アニジン	1	6.4×10^{-4}	0.88	0.96	0.94
N,N -ジメチルアニリン	0	$7.0 \times$	1.04	1.04	1.00
トリエタノールアミン	0	$5.7 \times$	0.96	0.84	0.90
"	-3	2.9×10^{-2}	1.33	1.10	1.02
ステアリンアミン	-4	3.2×10^{-4}	1.12	1.02	0.94
α -ナフトール	186	$5.9 \times$	0.68	0.75	1.09
2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノール	62	$3.8 \times$	1.11	1.12	0.70
p -オクチルフェノール	16	$4.1 \times$	0.47	0.80	1.15
o -キシレノール	8	$6.9 \times$	0.55	0.92	0.92
ヒドロキノン	0	$7.7 \times$	0.62	0.43	0.84

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

7) D. S. Davies, *J. Chem. Soc.*, 4926 (1956).

ネルギズムが見られたが、一方、フェノチアジンとフェノール類との組合わせはアンタゴニズムが観察された。

2-10 抗酸化剤と界面活性剤との協同作用

各種界面活性剤を添加したときの誘導期を表8に示した。

表8 各種界面活性剤の効果 (158°C)

添加剤名	略号	濃度 (wt%)	誘導期 (min)
○アニオン系			
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	DBS	0.01	1
"	"	0.1*	0
○カチオン系			
ラウリルビリジニウムクロリド	LPC	0.01	-7
"	"	0.1*	-6
ジメチルベンジルアンモニウムクロリド	—	0.1*	-14
○ノニオン系			
ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル (P=10)	PONPE	0.01	-1
"	"	0.1	-3
ポリオキシエチレンラウリン酸エステル	—	0.1	-2
ソルビタンセスキオレエート	—	0.1	0
○モデル化合物			
β -ナフタリンスルホン酸ナトリウム	β NS	0.1*	-1
ビリジニウムクロリド	PC	0.1*	-11
ジエチレングリコール	DEG	0.1*	-2

注) * 一部不溶

DBS 0.01% 添加時以外はいずれの界面活性剤も酸化防止能を示さず、カチオン系、ノニオン系界面活性剤では逆に酸化促進作用が観察された。

DBS, LPC ならびに PONPE に対応するモデル化合物として β -ナフタリンスルホン酸ナトリウム、ビリジニウムクロリド、ジエチレングリコールを選び、これらの化合物を添加したときの誘導期も表8に示している。これらの結果から、活性剤の酸化促進作用も活性剤としての特質に基づくものでないことがわかる。

抗酸化剤を界面活性剤ならびにそのモデル化合物と組合わせて添加したときの t_{A+B}/t_A+t_B の値を表9に示した。ここに t_A 、 t_B 、 t_{A+B} はそれぞれ抗酸化剤のみ、界面活性剤(またはそのモデル化合物)のみ、抗酸化剤と界面活性剤とを添加したときの誘導期(min)を示す。

表9 抗酸化剤と界面活性剤の協同作用 (158°C)

添加剤	誘導期 (min)	濃度 (wt%)					
		DBS 1	β -NS -1	PONPE -1	DEG -2	LPC -7	PC -11
フェノチアジン	49	0.0002	0.74	1.06	0.93	1.02	0.07
2,6-ジ- $tert$ -ブチル-4-メチルフェノール	63	0.01	0.81	0.87	0.85	0.92	0.43
N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン	41	0.0005	0.67	—	1.00	—	0.06
テトラメチルジアミノジフェニルメタン	36	0.1	0.84	—	0.88	—	0.50
フロログルシン	33	0.05	2.23	0.70	0.88	1.00	0.82

表9から、DBS とフロログルシンの組合せは見かけ上大きなシネルギズムを示す結果をえた。

2-11 流動パラフィンの自動酸化中の過酸化物の生成

誘導期測定実験と同方法で市販流動パラフィンに一定時間酸素を吸収させた後、酸素の循環を止め、酸化をうけた流動パラフィンを一定量とり過酸化物を定量した。定量法は文献⁸⁾によった。

8) V. R. Kokatnur, M. Jelling, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1432 (1941).

図 7 酸素吸収量と過酸化生成量との関係 (158°C)

各反応時間における過酸化生成量ならびに酸素吸収量を図 7 に示す。

誘導期の終りごろの過酸化濃度は約 0.02 mol/l で、この程度の濃度であればかなりの精度で分析が可能なので、以下にのべる過酸化分解速度測定には過酸化濃度約 0.02 mol/l の試料を用いた。

2.12 流動パラフィン過酸化物の分解におよぼす抗酸化剤の効果

還流冷却器をつないだ 200 ml 三つ口フラスコに上記の試料 (過酸化濃度 0.02 mol/l) 70 g に正確に秤取した一定量の抗酸化剤を溶かしたものを加え、窒素を反応溶液中へ吹き込みながら 160°C の恒温浴へつける。反応溶液が一定温度 158°C になった後 (7~10 分後)、反応混合液の一部約 7 g をあらかじめ秤量し、氷水中につけた 200 ml 三角フラスコにピペットで移し、冷後、三角フラスコのまわりの水をふきとり正確に秤量し、試料の重量を求め、過酸化物の定量を行なう。以下同時に適当な時間間隔において試料をぬきとり分析する。反応中の試料のぬきとり点は、ピペットですいあげた反応液を三角フラスコ中へ注いだときの時刻とした。ピペットの先端を切断し径を大きくすることにより、試料のすいとりからフラスコへの注加が終るまでを数秒間で行なうことができるようになった。試料のピペット中への保持中にどの程度反応が進むかを知るため、上と同様の操作で通常の約 2 倍量の反応混合液 (抗酸化剤無添加のもの) をぬきとり、できるだけすばやくその半量を三角フラスコへ放出し (試料①)、3 秒後にさらに残りを他の三角フラスコへ注ぎ (試料②)、分析に供した。結果はつぎに示すように、両者はほぼ一致した。

	試料重量	0.01N チオ硫酸 ナトリウム 溶液所要量	過酸化濃度
試料①	6.2142 g	18.54 ml	1.281×10^{-2} mol/l
試料②	8.1892 g	24.26 ml	1.272×10^{-2} mol/l

以下に述べるように抗酸化剤添加時の過酸化分解速度は、フェノチアジン添加の場合を除いては非常に遅いことから、ピペット中での分解は無視してよいと考えられる。過酸化物、ROOH の分解が 1 分子的であれば

$$\log \frac{[\text{ROOH}]_0}{[\text{ROOH}]} = k_1 t$$

ここで、 k_1 は速度定数 (min^{-1})、 t は時間 (min)、 $[\text{ROOH}]_0$ は $t=0$ における過酸化濃度 (mol/l) である。

もし、2 分子的分解が起これば、速度式は、

$$\frac{1}{[\text{ROOH}]} - \frac{1}{[\text{ROOH}]_0} = k_2 t$$

ここで k_2 は速度定数 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) である。

それぞれの実験結果をプロットした結果、一般に抗酸化剤濃度が低いときには t 対 $1/[\text{ROOH}]$ プロットが、高濃度では t 対 $\log [\text{ROOH}]_0/[\text{ROOH}]$ プロットがよく直線にのった。これらのプロットからえられた傾き (それぞれ速度定数 k_1 および k_2) を表 10 に示す。 k_1 、 k_2 両方示したものは、どちらもほぼ直線となり 1 次とも 2 次ともとれるものである。

表 10 抗酸化剤添加時の過酸化分解速度定数 (158°C)

抗酸化剤名	抗酸化剤濃度 (mol/l)	$k_1 \times 10^3$ (min)	k_2 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}$)
なし		6.1	1.14
フェニル- α - ナフチルアミン	3.84×10^{-4}	—	0.84
〃	1.24×10^{-3}	3.2	—
〃	4.04×10^{-3}	3.3	—
〃	2.03×10^{-2}	3.0	—
フェニル- β - ナフチルアミン	3.86×10^{-4}	—	1.06
〃	2.03×10^{-2}	—	0.58
2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル- 4-メチルフェノール	3.84×10^{-4}	5.2	0.94
〃	7.95×10^{-3}	2.2	—
〃	2.05×10^{-2}	1.9	—
フェノチアジン	4.25×10^{-4}	—	1.37
〃	2.03×10^{-2}	25.2	—
α -ナフトール	5.87×10^{-4}	5.6	—
〃	2.04×10^{-2}	3.6	—
β -ナフトール	5.87×10^{-4}	—	0.89
〃	2.05×10^{-2}	3.8	—
テトラメチルジアミ ノフェニルメタン	3.33×10^{-4}	—	1.16

表 10 から用いられた 7 種の抗酸化剤のうち、過酸化物の分解を促進したのはフェノチアジンのみであった。高濃度添加時には、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールがもっとも強く過酸化物の分解を抑制し、 α -ナフトール、 β -ナフトール、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミンはほぼ等しい過酸化分解抑制能を示した。効力の小さい抗酸化剤で、活性水素をもたないテトラメチルジアミノフェニルメタンはほとんど過酸化分解速度に影響を与えなかった。

これらの結果から、一般に使用される、低い濃度で α -ナフトール、 β -ナフトール、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールを添加したときには、流動パラフィン過酸化物の分解は抑制されることがわかった。Ingold⁹⁾ は α -ナフトール、フェニル- β -ナフチルアミンなどのフリーラジカル捕捉剤は、また過酸化分解能も有すとして、フリーラジカル捕捉剤の組合わせによるシネルギズムに説明を与えているが、これらの化合物が過酸化物の分解を促進する^{10,11)} のはあくまで高濃度 (0.1 mol/l 以上) で添加したときで、著者らのうすい濃度の場合と結果が逆になった。しかし、彼の報文は抗酸化剤に関する総説にしばしば引用されている。しかし、誘導期測定の結果から求めた酸化防止能と過酸化分解抑制

9) K. U. Ingold, *J. Inst. Petrol*, 47, 375 (1961).

10) C. Walling, R. B. Hodgdon, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 228 (1958).

11) J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 246 (1955).

能の間にははっきりした関係は認められず、たとえば、酸化防止能は 2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールより α -ナフトール、フェニル- α -ナフチルアミンの方が大きいにもかかわらず、過酸化化物分解抑制能は前者の方が大きかった。フェノチアジンは大きな過酸化化物分解能を示したが、この結果は従来の報告と一致している。しかし、低濃度で添加したときには分解促進の割合は小さくなっており、抗酸化剤として用いられるような低濃度で添加したとき、たとえ過酸化物の分解を促進するとしても寄与は非常に小さいと考えられる。

2.13 抗酸化剤存在下の空気酸化による過酸化水素の生成

著者らはヒドロアントラキノが直接酸化によって過酸化水素を生成するという事実に着目し、フェノール類の分子状酸素による酸化のうけやすさを、これらを酸素酸化したときの過酸化水素生成量から検討した。

トラップに接続した 200 ml 三つ口フラスコに、希アルカリで洗浄、乾燥後、減圧蒸留したニトロベンゼン 50 g と 4.55×10^{-3} モルのフェノールを加え、この溶液に、一定流量で酸素を吹き込みながら、 158°C で 1 時間加熱する。反応混合液を冷後、生成した過酸化水素を同容の水で 3 回に分けて抽出し、トラップに捕捉された過酸化水素とあわせてヨードメトリーで定量した¹²⁾。種々の酸素流量でヒドロキノンについて過酸化水素生成量を求めたところ、水素流量 300 ml/min で過酸化水素 1.25×10^{-4} mol の最大過酸化水素生成量がえられたので、以後、酸素流量はすべて 300 ml/min とした。過酸化水素の生成は重クロム酸から過クロム酸が生成して青色を呈することによって確認された。抽出水層には、ニトロベンゼン、フェノール類が含まれているので、これらの化合物がヨードメトリーに与える影響を調べたが、その結果、これらの化合物はヨードメトリーに認められる程度の影響を与えないことがわかった。しかし、ヨードメトリーでは過酸化水素以外の酸化力をもつフェノールの酸化生成物も定量される可能性があり、ヨードメトリーの結果がただちに過酸化水素生成量を与えないが、以下には他の酸化性生成物も含めて過酸化水素生成量として示した。表 11 に結果を示す。なお、これらの試験は高温で酸素以外ニトロベンゼンによるフェノール類の酸化も行なわれる可能性もあり、さらに反応機構が複雑となる。したがって、これらの試験結果は上のような条件で処理すると表 11 の結果を与える意である。また、比較のため、二種のアミン、流動パラフィンならびにニトロベンゼンのみについての結果もかかげた。

p-フェニレンジアミンでは着色がひどいため、反応液から抽出した水層中の過酸化水素の定量は不能であったので、表中にはトラップ中に捕捉された過酸化水素の量を示した。

ヒドロキノンについて、反応時間を変えて上と同様の実験を行

表 11 過酸化水素生成量

抗酸化剤	臨界酸化電位 (V)	過酸化水素生成量 $\times 10^6$ (mol/4.55 $\times 10^{-3}$ mol) 基質	反応液の色	
			反応前	反応後
ピロガロール	0.609	3.9	黄色	黒っぽい色
ヒドロキノン	0.631	12.6	〃	濃黄色
カテコール	0.742	1.9	〃	淡っぽい色
α -ナフトール	0.797	0.5	〃	〃
フログルシン	0.799	0	〃	黄色
<i>p</i> -メトキシフェノール	0.848	0	〃	〃
β -ナフトール	1.017	0	〃	〃
レゾルシン	1.043	0.1	〃	〃
<i>p-tert</i> -ブチルフェノール	—	0	〃	〃
2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-メチルフェノール	—	0	〃	〃
<i>p</i> -フェニレンジアミン	0.710	3.3	暗赤色	暗赤色
フェニル- α -ナフチルアミン	—	0	〃	〃
流動パラフィン	—	0	黄色	黄色
なし	—	0	〃	〃

図 8 ヒドロキノンの酸化

なった結果を図 8 に示した。

図 8 からわかるように、ヒドロキノンから過酸化水素を生成する反応は、自己触媒的である。表 11、図 8 の結果からヒドロキノン、ピロガロール、カテコール、*p*-フェニレンジアミンなど二官能性の臨界酸化電位の小さなものでは、過酸化水素がかなり生成している。誘導期から求めた抗酸化剤の効果と比較した結果、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなど有効な抗酸化剤では過酸化水素生成量が少ないことがわかった。過酸化水素生成量の特によりヒドロキノンは誘導期測定の実験において、低濃度添加時に酸化促進効果を示しており、また流動パラフィンからは過酸化水素が生成していないことから、ピロガロール、ヒドロキノン、カテコール、*p*-フェニレンジアミンなどでは、誘導期中にはこれらの化合物の方が流動パラフィンよりも先に酸素の攻撃をうけると考えられる。また、酸素との直接反応性が大きなフェノールでは、誘導期の濃度依存次数が小さいという関係は認められなかった。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会発表)

12) 河村文一著，“工業化学分析”，日刊工業新聞社刊 (1960) p. 82.