ラジカル重合阻止剤としてのアミン系酸化防止剤に関する量子化学的考察^{*1}

(昭和43年3月6日受理)

寒川 誠二^{*2}・古川 淳二^{*3}・山下 晋三^{*3}

アミン系化合物の酢酸ビニルのラジカル重合に対する阻止効率 k_t/k_{t0} をデラトメーターを用いて求めた。ここで k_t , および k_{t0} はアミン系化合物共存下, および非共存下における重合阻止反応速度定数を意味する。また, 単純 LCAO-MO 法により供試アミン系化合物のラジカル, 求核, および求電子反応性指数を計算した。

重合阻止効率はアミン系化合物の酸化半波電位の関数であり, 0.4 V 付近に極大値があること, および重合阻止効率はラジカル反応性指数の増大と共に直線的に増加することなどを見出した。これらの関係はゴム炭化水素に対するアミン系化合物の酸化防止能と酸化半波電位, あるいはラジカル反応性指数との間に見られた関係とよく一致した。

一方, 求核反応性指数は重合阻止効率の増大と共に直線的に増加の傾向を示し, 求電子反応性指数と重合阻止効率との間には単純な傾向は認められなかった。

これらの結果から, アミン系化合物の酢酸ビニルラジカル重合に対する阻止効率は, アミン系化合物のゴム炭化水素に対する酸化防止能評価の一尺度になることがわかった。

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において, 酸化防止剤を主とするゴム用薬剤の酢酸ビニルのラジカル塊状重合反応におよぼす影響について検討し, その結果に対する動力学的考察から k_t/k_{t0} で定義したラジカル重合阻止効率を求めた。ただし, k_t , および k_{t0} はそれぞれ供試薬剤共存時, および非共存時の阻止反応速度定数である。

本報ではこのようにして得られたアミン系酸化防止剤, および類似化合物についての酢酸ビニルラジカル重合阻止効率と既報²⁾のゴムに対するこれら化合物の酸化防止能との間にどのような関係があるかを調べるために量子化学的考察を試みた。

すなわち, フロンティア電子論³⁻⁵⁾によれば分子内で求電子的, 求核的, およびラジカル的反応の起こる位置は次のように定められている。

(i) 求電子的反応: 基底状態における最高被占軌道に属する2個の電子密度が最大の位置

(ii) 求核的反応: 基底状態における最低空軌道に2個の電子が配置された時に電子密度が最大になる位置

(iii) ラジカル的反応: 基底状態における最高被占, および最低空軌道にそれぞれ1個ずつ, 電子が配置された時に, その2個の電子密度の和が最大になる位置

しかし, 分子間の反応性の比較には, このような電子密度のほかに分子軌道の準位も考慮した, いわゆる Superdelocalizability

が使用されるので, 本報においてもこれを用いることとし, さらに, 分子の反応の受けやすさを対象とするよりも, 相手ラジカルに対する反応性を対象とする方が便利であるので, 求電子, および求核の定義を上記の場合と逆にした。すなわち, 各反応性指数として式(1)で定義される値を採用した。

$$\left. \begin{aligned} \text{求電子的反応 } S_r^E &= 2 \cdot \sum_j^{\text{unocc}} (C_r^j)^2 / -\lambda_j \\ \text{求核的反応 } S_r^N &= 2 \cdot \sum_j^{\text{occ}} (C_r^j)^2 / \lambda_j \\ \text{ラジカル的反応 } S_r^R &= \sum_j^{\text{occ}} (C_r^j)^2 / \lambda_j + \sum_j^{\text{unocc}} (C_r^j)^2 / -\lambda_j \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで $\sum_j^{\text{occ}}$, および $\sum_j^{\text{unocc}}$ はそれぞれ被占軌道, および空軌道についての総和をとることを意味し, また $(C_r^j)^2$ は j 番目の分子軌道に属する r 番目の原子上の電子密度, λ_j は j 番目の分子軌道のエネルギー準位を意味し, いずれも単純 LCAO-MO 法⁶⁻⁹⁾を用いて計算することができる。

Orgel¹⁰⁾によって検討されたアミン系化合物についてのクローンパラメーターは表1に示すようであり, これらの値を用いて小谷ら²⁾によって計算された各種アミン系化合物についての反応性指数を表2にまとめた。

表1 パラメーター¹⁰⁾

基	クローン積分	共鳴積分
-NH-	$\alpha + 2\beta$	β
-O-	$\alpha + 3.2\beta$	β
-CH ₃ -	$\alpha - 0.1\beta$	β
-NO ₂ { -N =O	$\alpha + \beta$ $\alpha + \beta$	β β
-NH-CH ₃	$\alpha + 1.8\beta$	β
-NH-C ₆ H ₁₁	$\alpha + 1.5\beta$	β

一方, ポーログラフ酸化半波電位 ($E_{1/2}$) と最高被占エネルギー準位 ($[\lambda]_{\text{HOMO}}$) との間には式(2)が成立することが知られている^{9,11,12)}。

- 東 健一, 馬場宏明, “量子有機化学”, 朝倉書店 (1956).
- A. Streitwieser, “Molecular Orbital Theory for Organic Chemists”, John Wiley & Sons, Inc. (1961).
- 大木道則, 坪井正道, 原 昭二, “有機化学における物理的方法 (第10巻)”, 共立出版 (1965).
- L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 113 (1951).
- G. J. Hoijtink, *Rec. trav. chem.*, 77, 555 (1958).
- T. Fueno, T. Ree, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 63, 1940 (1959).

*1 本報を「酸化防止剤に関する研究 (第2報)」とする。

*2 Seizi SAGAWA 住友化学工業株式会社化成部研究部: 大阪市此花区春日出町。

*3 Junji FURUKAWA, Shinzo YAMASHITA 京都大大工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田本町。

1) 古川淳二, 山下晋三, 寒川誠二, 工化, 71, 1892 (1968).

2) 小谷悌三, 古川淳二, 山下晋三, ゴム協, 36, 441, 446, 795 (1963).

3) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 20, 722 (1952).

4) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 22, 1433 (1954).

5) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, *J. Chem. Phys.*, 26, 831 (1957).

6) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊, “量子化学入門 (上)”, 化学同人 (1964) p. 187.

$$E_{1/2} = -\frac{1}{nF}[(\lambda)_{\pi h_0} + T\Delta S + C] \quad (2)$$

ここで n , F , T , ΔS , および C はそれぞれ関与する電子数, ファラデー定数, 温度, エントロピー, および溶媒などの寄与を表わす定数を意味する。

したがって, ポーラログラフ酸化半波電位は分子の最高被占エネルギー準位と直線関係にあり, 電子密度は関与していないことがわかる。

本報では, このようにして得られたアミン系化合物の各種反応性指数, およびポーラログラフ酸化半波電位と, 前報¹⁾の実験で得られた酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t0}) の値と対比させ, これらの化合物がゴムに対して示す酸化防止能と阻止効率の関係, ならびにこれら化合物の作用機構などに関して若干の考察を試みた。

2 実験方法

2.1 酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t0})

酢酸ビニルのラジカル重合に対する各種アミン系化合物の阻止効率は前報¹⁾で詳細に記述した方法により測定した。供試化合物は表 2 に示したとおりであり, 得られた値も本表中に併記した。

2.2 ポーラログラフ酸化半波電位

柳本製 PB-53 型ポーラログラフを用いてジオキサン・水・メタノール系で測定された各種アミン系化合物の酸化半波電位²⁾を表 2 中にまとめた。

3 結果と考察

3.1 ポーラログラフ酸化半波電位とラジカル重合阻止効率

表 2 の酸化半波電位とラジカル重合阻止効率とを対比させると図 1 にみられる特徴ある曲線が得られた。すなわち酸化半波電位で 0.4 V 付近のアミン系化合物の阻止効率が最も大きいことがわかる。小谷ら²⁾によりすでに報告されているように, ゴムに対するこれらアミン系化合物の酸化防止能と酸化半波電位とを対比することができる。すなわち, これらアミン系化合物共存下におけるゴムの引張り強さ (T_g), クロルベンゼン中ゴム溶液の粘度 (η), および 400% 定伸張応力 (M_d) の保持率などを酸化半波電位に対してプロットすると, いずれも酸化半波電位で 0.4 V 付近に最大値のあることがわかっている。この事実と図 1 とを対比するとわかるように, 酢酸ビニルのラジカル重合に対する各種アミン系化合物の重合阻止作用は, ゴムの酸化過程で生成する諸種のラジカルに対するこれらアミン系化合物の酸化防止作用に類似すること, したがってゴムの酸化過程で生成するラジカルは酢酸ビニルのラジカル重合過程で生成する生長ラジカルとその反応性が近似することなどがわかる。

なお, 図 1 の曲線に極大が現われてくる事実は次のように考え

表 2 各種アミン系化合物の反応性指数 (S_r), 最高被占エネルギー準位 $[(\lambda)_{\pi h_0}]$, ポーラログラフ酸化半波電位 ($E_{1/2}$), およびラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t0})
(表中試料番号は前報¹⁾表 1 に準じた)

No.	化 学 構 造 式	$E_{1/2}$	S_r	$S_r N$	$S_r E$	$(\lambda)_{\pi h_0}$	k_t/k_{t0}
21	<chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)N</chem>	0.18	0.593	1.0947	0.0878	0.5532	2.43
20	<chem>Nc1ccc(cc1)N</chem>	0.18	0.575	1.0778	0.0722	0.6594	3.03
1	<chem>CN(C)Cc1ccc(cc1)Nc2ccccc2</chem>	0.26	0.677	—	—	—	4.03
2	<chem>Cc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)C</chem>	0.30	—	—	—	0.5080	5.20
9	<chem>c1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)Nc3ccccc3</chem>	0.35	0.662	1.0898	0.2346	0.5208	5.91
103	<chem>c1ccc2cc(c(c1)Nc3ccc(cc3)Nc4ccccc4)ccc2c5ccccc5</chem>	0.40	0.710	1.1700	0.2500	0.4750	6.17
36	<chem>Nc1ccc(O)cc1</chem>	0.45	—	—	—	0.7160	4.40
41	<chem>Nc1ccc(OC)cc1</chem>	0.47	—	—	—	0.7400	2.54
3	<chem>c1ccc2cc(c(c1)Nc3ccccc3)ccc2c4ccccc4</chem>	0.54	0.620	—	—	—	2.31
16	<chem>c1ccc(cc1)Nc2ccccc2</chem>	0.63	0.600	1.0652	0.1366	0.6418	1.60
77	<chem>Nc1ccc(cc1)N</chem>	0.65	0.578	1.0780	0.0780	0.8063	2.41
23	<chem>Nc1ccc(C)cc1</chem>	0.65	—	—	—	0.7480	2.46
104	<chem>Cc1ccc(Nc2ccccc2)cc1</chem>	0.70	—	—	—	—	1.94
105	<chem>Cc1ccc(Nc2ccccc2)cc1</chem>	0.71	—	—	—	—	2.23
106	<chem>Nc1ccc(cc1)Nc2ccccc2</chem>	0.65	0.575	1.0839	0.0694	0.6144	2.74
107	<chem>Nc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	0.83	—	—	—	—	4.74
110	<chem>Nc1ccc(Nc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>	0.20	—	—	—	—	6.71
111	<chem>Cc1ccc(Nc2ccc(Nc3ccccc3)cc2)cc1</chem>	0.25	0.662	1.0312	0.5360	0.5157	4.83
112	<chem>c1ccc2cc(c(c1)Nc3ccc(cc3)Nc4ccccc4)ccc2c5ccccc5</chem>	0.48	0.656	1.0972	0.0769	0.4872	4.57
113	<chem>Cc1ccc(Nc2ccccc2)cc1</chem>	0.77	0.551	1.0270	0.0744	0.8180	2.51
101	<chem>Nc1ccc(Nc2ccccc2)cc1</chem>	0.22	0.645	1.1676	0.0790	0.5689	4.06

図 1 ラジカル重合阻止効率と酸化半波電位の関係
(図中番号は表 1 に準ずる)

られる。すなわち式 (2) からわかるように, 酸化半波電位は最高被占エネルギー準位にのみ関係しており, 電子密度に対しては無関係であることによる。そこで, 次にエネルギー準位のみならず電子密度をも考慮した反応性指数との関係について検討した。

3.2 ラジカル反応性指数とラジカル重合阻止効率

アミン系化合物のラジカル反応性指数と, 酢酸ビニルのラジカ

ル重合に対する阻止効率との間には、図2にみられるような直線関係があり、ラジカル反応性指数が増大するほど、阻止効率も高くなっている。したがって、エネルギー準位のみでなく電子密度をも考慮したラジカル反応性指数 (S_r^R) は、酢酸ビニルのラジカル重合に対する阻止効率についての良好なパラメーターといえる。

なお、図3は既報²⁾のアミン系化合物を配合したゴムの引張り強さの保持率 (T_s/T_{s0})、すなわち酸化防止能とラジカル反応性

図2 S_r^R と k_t/k_{t0} の関係
(図中番号は表1に準ずる)

図3 酸化防止能とラジカル反応性指数の関係²⁾

図4 k_t/k_{t0} ¹⁾ と T_s/T_{s0} ²⁾ の関係

指数との関係を示したものであるが、両者の間には直線関係が認められる。したがって図2と図3とからも各種アミン系化合物のゴムに対する酸化防止能と酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率との間には良好な近似性のあることが推察される。そこで、これらアミン系化合物のゴムに対する酸化防止能と、酢酸ビニルのラジカル重合に対する阻止効率とを対比したところ図4にみられるような直線関係が得られた。

3.3 求核反応性指数および求電子反応性指数とラジカル重合阻止効率との関係

図2においてラジカル反応性指数に対して良好な直線性を示したアミン系化合物について、求核反応性指数、および求電子反応性指数と酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率との関係をみると図5および図6に示すようになる。すなわち求核反応性指数に対してはかなりのバラツキはあるものの、指数の増大とともに阻止効率も増加の傾向があると認めうるが、求電子反応性指数に対しては簡単な関係がないことがわかる。

図5 S_r^N と k_t/k_{t0} の関係
(図中番号は表1に準ずる)

図6 S_r^E と k_t/k_{t0} の関係
(図中番号は表1に準ずる)

以上の結果から、アミン系化合物のラジカル重合阻止効率は、これら化合物の電子供与性の大きいほど高くなる傾向を示しており、したがって、酢酸ビニルのラジカル重合における生長ラジカルは求電子試剂的性質を持っているようである。この点、すでに

Boozer ら¹³⁻¹⁵⁾ によって明らかにされた酸化防止能とハメットの置換基定数との関係, すなわち, 電子供与性の置換基の導入による酸化防止能向上の事実と類似している。

4 結 言

アミン系酸化防止剤, および類似化合物の酢酸ビニルのラジカル重合に対する重合阻止効率と, これら化合物のラジカル反応性指数, 求核反応性指数, 求電子反応性指数, およびポーログラ

- 13) C. E. Boozer, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3861 (1954).
- 14) C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3233 (1955).
- 15) G. S. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3238 (1955).

フ酸化半波電位との関係について検討した。その結果, アミン系化合物の酢酸ビニルのラジカル重合に対する重合阻止効率と, これら化合物のゴムに対する酸化防止能との間にはきわめて密接な関係があることを明らかにした。したがって, 酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t_0} , ここで k_t , および k_{t_0} はそれぞれアミン系化合物共存時, および非共存時の阻止反応速度定数である) をもって, ゴムに対する酸化防止能評価の一尺度とみなすことができるものと考えられた。また, アミン系化合物の酢酸ビニルのラジカル重合反応における阻止機構, すなわち, ゴムに対する酸化防止機構は, ともに求核反応の性質をもったラジカル反応機構によって進行するものと推察された。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会講演)

ラジカル重合阻止剤としてのフェノール系酸化防止剤に関する量子化学的考察^{*1}

(昭和 43 年 3 月 21 日 受理)

寒 川 誠 二^{*2}・古 川 淳 二^{*3}・山 下 晋 三^{*3}

前報に続き, フェノール系化合物の酢酸ビニルのラジカル重合に対する阻止効率を求め, またラジカル, 求核, および求電子反応性指数を計算した。これらの値, およびポーログラフ酸化半波電位などの間の関係を検討して次の結果を得た。(1) フェノール系化合物の重合阻止効率は酸化半波電位で 0.8 V 付近に極大値があった。(2) フェノール系化合物の重合阻止効率はラジカル, および求核反応性指数の増大と共に直線的に増加した。(3) フェノール系化合物の求電子反応性指数と重合阻止効率の間には単純な関係は認められなかった。(4) フェノール系化合物の最高被占エネルギー準位と酸化半波電位との間には良好な直線関係が認められた。

これらの結果から, フェノール系化合物の酢酸ビニルラジカル重合に対する阻止効率はこれら化合物のゴム炭化水素に対する酸化防止能評価の一尺度になることがわかった。

さらに, フェノール系化合物の酢酸ビニルラジカル重合に対する阻止作用, したがってゴム炭化水素に対する酸化防止作用の機構に関して若干の考察を加えた。

1 緒 言

フェノール系化合物は古くから酸化防止剤として多方面に使用されている。これら化合物の酸化防止能の評価, あるいは理論づ

けを目的として, 酸化防止能と種々のパラメーターとの対比が試みられてきた。例えば, ハメットの置換基定数¹⁻⁹⁾, 最高被占エネルギー準位^{5/10-13)}, および酸化半波電位^{8,9,11,14-20)}などがそのパラメーターとしてよく用いられている。

*1 本報を「酸化防止剤に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 Seizi SAGAWA 住友化学工業株式会社化成品研究部: 大阪市此花区春日山町。

*3 Junji FURUKAWA, Shinzo YAMASHITA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田本町。

1) C. L. Deasy, *Chem. Revs.*, **36**, 145 (1945).

2) R. H. Rosenwald, J. R. Houston, J. A. Chenicek, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 162 (1950).

3) J. I. Wasson, W. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 197 (1953).

4) C. E. Boozer, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3861 (1954).

5) C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3233 (1955).

6) G. S. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3238 (1955).

7) B. A. Hunter, R. R. Barnhart, R. L. Provost, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1524 (1954).

8) J. F. Hedenburg, *I. E. C. Fundamental*, **2**, 265 (1963).

9) W. G. Lloyd, R. G. Zimmerman, A. J. Dietzler, *I. E. C. Prod. Res. Develop.*, **5**, 326 (1966).

10) D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4926.

11) T. Fueno, T. Ree, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1940 (1959).

12) A. Maccoll, *Nature*, **163**, 178 (1949).

13) R. W. Layer, *Rubber Chem. & Tech.*, **39**, 1584 (1966).

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

15) G. Egloff, J. C. Morrell, C. D. Lowry, C. G. Dryer, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1375 (1932).

16) C. D. Lowry, G. Egloff, J. C. Morrell, C. G. Dryer, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 804 (1933).

17) H. W. Elley, *Trans. Electrochem. Soc.*, **69**, 27 (1936).

18) J. C. Bolland, P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 201 (1947).

19) J. C. Bolland, P. ten Have, *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 252 (1948).

20) G. Penketh, *J. Appl. Chem.*, **7**, 512 (1957).