酸化防止剤の汚染性と酸化防止能との相関性^{*1}

(昭和 43 年 4 月 1 日 受理)

寒川 誠二^{*2}・古川 淳二^{*3}・山下 晋三^{*3}

ラジカル受容型酸化防止剤とアルキルペルオキシラジカル (ROO·) との反応によって生じる着色の度合を可視部吸収スペクトルの測定から検討した。そして単純 LCAO-MO 法で計算したそれぞれの酸化防止剤のラジカル反応性指数、およびポーログラフより求めた酸化半波電位と、ROO· と反応した酸化防止剤による汚染性との関係を調べた。その結果つぎの事項が判明した。

(i) アミン系化合物、およびフェノール系化合物で酸化半波電位が、それぞれ 0.4 V、および 0.7 V 付近にある化合物が、ROO· と反応した場合、その生成物の濃色効果 ($\epsilon_{\max}$) は著しく大きい。(ii) 酸化防止剤のラジカル反応性指数と、ROO· 反応物の濃色効果とは相互に良好な直線関係を示し、この指数の増加と共に濃色効果は増大する。(iii) 酸化防止剤と ROO· との反応物の濃色効果 ($\lambda_{\max}$) と酸化半波電位、およびラジカル反応性指数との間にも、濃色効果の場合とまったく同一の傾向が認められた。(iv) アミン系化合物、およびフェノール系化合物が ROO· と反応した場合の濃色効果を比較すると、アミン系化合物のそれが著しく大きい。

以上の結果より、これらの関係は酸化防止剤のゴムに対する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関係とよく合致することが明らかになった。これらの結果に基づいて酸化防止剤の化学構造と汚染性、および酸化防止能との関係について若干の考察を加えた。

1 緒 言

高分子物質用の酸化防止剤の主要な課題は、無着色、非汚染性で、しかも酸化防止能の大きい化合物を開発することにある。酸化防止剤のうちで最も広汎に使用されているタイプはラジカル受容型であるため、本報では既存のアミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、ならびに類似の化学構造をもつ化合物、計 30 種を用いてそれらの汚染性について検討を加えた。そしてアミン系、あるいはフェノール系化合物のうちで非汚染性で、すぐれた酸化防止剤が本質的に存在しうるかどうかについて若干理論的な考察を加えた。

通常、高分子炭化水素 (RH) の劣化、およびラジカル受容型酸化防止剤 (ZH) による劣化防止過程は式 (1)~(5) で示される¹⁾。ここで A· は熱、光、酸素などのラジカル開始剤である。

ここで汚染に関与するのは式 (5) において生成する不活性化化合物であると考えられる。そこで本報では R·, ROO·, RO· などのラジカルのモデル物質として、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の熱分解、および酸素との反応によって容易に生成する²⁾ ラジカルを使用した式 ((6), (7) 参照)。

すなわち、式 (6), (7) の反応をラジカル受容型酸化防止剤の共存下で行なわせ、反応生成物の汚染度を可視部吸収スペクトルの測定によって識別した。

2 実験方法

2.1 装置

100 ml 容四つ口フラスコに気密かきまぜ機、ガス吹込管、ジムロート冷却器、および温度計を取りつけ、63.00±0.02°C に保持した恒温水槽中に設置した。ガス吹込管は流量計を経て酸素ボンベに連結し、またジムロート冷却器内には 5~10°C の冷水を循環させた。

2.2 原料

溶媒としては試薬特級のベンゼンを使用した。またラジカル源としての AIBN は試薬 1 級品を特級ベンゼンで再結晶し、融点 102~102.5°C (文献値 102~103°C)³⁾ のものを使用した。酸化防止剤、ならびに類似化合物は表 1、および表 2 に示した計 30 種を使用した。ただし、市販酸化防止剤はメタノール、あるいはベンゼンから再結晶したものを用い、その他の化合物は試薬特級品を用いた。これらの化合物はいずれも 1×10⁻³ mol/l の濃度では可視部に吸収は認められなかった。

2.3 操作法

100 ml 容共栓三角フラスコに供試化合物 1×10⁻⁴ mol, AIBN 2×10⁻³ mol を精秤し、これにメスフラスコを用いて 100 ml のベンゼンを加えて完溶後、63.00±0.02°C に保持した恒温水槽中のフラスコ内に仕込み、はげしくかきまぜながら、5 ml/min 程度の流速で酸素を導入した。酸素導入後約 15 分で内容物は着色し、20 分以後ではほとんど変化を示さなくなるが、さらに 10 分間反応を継続し、合計 30 分で反応を終了した。室温に冷却後、日立自記分光光度計 (EPS-3 型) で可視部の吸収スペクトルを測定した。

3 実験結果、および考察

着色の特性値としては、通常可視部吸収スペクトルの最大吸収

*1 本報を酸化防止剤に関する研究 (第 6 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 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) K. U. Ingold, *Chem. Revs.*, 61, 563 (1961).

2) D. S. Davis: *J. Chem. Soc.*, 1956, 4926, 4931.

3) C. G. Overberger, P. H. Huang, M. B. Berenbaum, "Organic Synthesis. Coll. Vol. IV, p. 67 (1963).

の位置 ($\lambda_{\max}$), および吸収の強さ (分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$) が用いられている。 $\lambda_{\max}$ は色の深さ, すなわち, 深色効果 (Bathochromic Effect) の尺度となり, また $\epsilon_{\max}$ は色の濃さ, すなわち濃色効果 (Hyperchromic Effect) の尺度となる。そこで得られた可視部吸収スペクトルより供試化合物それぞれについて生じた着色の $\lambda_{\max}$, および $\epsilon_{\max}$ を求めて表 1, および表 2 にまとめた。

さらに, 単純 LCAO-MO 法によって計算した供試化合物のラジカル反応性指数^{4,5)}, ポーログラフより求められた酸化半波電位⁶⁾, および酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率⁷⁾ の値をも併記した。なお, ラジカル反応性指数, および酸化半波電位などについては, 酸化防止剤と $\text{ROO}\cdot$ との反応生成物について求めるべきであるが, 化学構造が不明であり, 計算不可能である。しかし, 反応前の化学構造, ならびに反応性と考えられるので表 1, および 2 に示したような値を用いて検討した。したがって, 以下特にことわらないかぎり, ラジカル反応性指数, および酸化半波電位は酸化防止剤自身の値であり, 濃色効果, および深色効果は酸化防止剤と $\text{ROO}\cdot$ との反応生成物についての値である。

3.1 ラジカル反応性指数と濃色効果

供試アミン系化合物, およびフェノール系化合物のラジカル反応性指数と濃色効果の関係をプロットすると, それぞれ図 1, および図 2 が得られた。これらの図からわかるように, いずれの場合

表 1 アミン系化合物

番号	化合物の構造	$\lambda_{\max}^{1)}$	$\epsilon_{\max}^{2)}$	V-SCE ³⁾	$S_r R^{4)}$	$k_t/k_{t0}^{5)}$
1		485	4020	0.40	0.710	6.17
2		427	3030	0.26	0.677	4.03
3		452	2700	0.35	0.662	5.91
4		430	2660	0.25	0.662	4.83
5		435	2520	0.48	0.655	4.57
6		429	2350	0.22	0.645	4.06
7		470	350	0.54	0.620	2.31
8		450	325	0.63	0.600	1.60
9		395	3760	0.18	0.593	2.43
10		440	277	0.65	0.578	2.51
11		475	40	—	0.577	1.34
12		452	337	0.65	0.575	2.74
13		434	557	0.18	0.575	3.03
14		455	80	0.77	0.551	2.51
15		434	2600	0.45	—	3.97

注 1) 特性吸収位置 (深色効果) $\text{m}\mu$. 2) 分子吸光係数 (濃色効果). 3) 酸化半波電位 (V).
4) ラジカル反応性指数. 5) 酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率.

合も良好な直線関係が認められ, ラジカル反応性の大きいほど濃色効果が強いことが判明した。なお, 図 1 のアミン系化合物の場合, アニリン誘導体とパラフェニレンジアミン誘導体とが, それぞれ別の直線上にのるが, この理由については次のように考えられる。すなわち, 反応前のアミン系化合物は $-\text{C}-\text{NH}-$ 基を持ち, このものはいわゆる助色団 (Auxochrome) で, それ自身では色を持たないが, 反応後は $-\text{C}=\text{N}-$ 基となり, $n \rightarrow \pi^*$ 遷移を起こして可視部に吸収を生じる, いわゆる発色団 (Chromophore) とな

図 1 アミン系化合物のラジカル反応性指数と分子吸光係数の関係

図 2 フェノール系化合物のラジカル反応性指数と分子吸光係数の関係

- 4) 寒川誠二, 古川淳二, 山下晋三, 工化, 71, 1897(1968).
5) 寒川誠二, 古川淳二, 山下晋三, 工化, 71, 1900(1968).
6) 小谷徳三, 古川淳二, 山下晋三, ゴム協, 36, 441, 446, 795 (1963).
7) 古川淳二, 山下晋三, 寒川誠二, 工化, 71, 1892(1968).

表 2 フェノール系化合物

番号	化合物の構造	$\lambda_{\max}^{1)}$	$\epsilon_{\max}^{2)}$	V-SCE ³⁾	$S_{\text{F}}^4)$	$k_t/k_{t0}^{5)}$
16		445	282	0.97	2.248	2.83
17		474	275	0.72	2.157	2.83
18		421	267	0.82	2.104	2.94
19		434	230	0.82	2.094	3.49
20		421	180	0.57	1.980	—
21		415	158	1.02	1.930	1.89
22		421	130	1.00	1.922	1.43
23		421	133	1.03	1.802	1.94
24		410	112	0.73	1.801	1.86
25		421	91	1.02	1.779	1.63
26		474	73	—	1.777	1.46
27		445	32	1.04	1.644	1.57
28		445	33	1.04	1.598	1.49
29		445	9	1.07	1.540	2.23
30		474	43	0.61	1.514	1.91

注 1) 特性吸収位置 (深色効果) $\text{m}\mu$. 2) 分子吸光度係数 (濃色効果).
 3) 酸化半波電位 (V). 4) ラジカル反応性指数.
 5) 酢酸ビニルのラジカル重合阻止効率.

るから、共役系における窒素原子数による濃色効果の差は当然考えられる。そこで、パラフェニレンジアミン系の $\epsilon_{\max}$ を 1/4 倍すると図 3 に示すように、アニリン系もパラフェニレンジアミン系もともに同一直線上にのる。つまり共役系に 1 個の窒素原子を増加させると $\epsilon_{\max}$ は 4 倍になることを意味しており、共役系へ窒素原子を導入することによる汚染への影響はきわめて大きいことがわかった。

一方、フェノール系化合物の場合には、助色団 C-OH が発色団 C=O となって発色するわけであるが、一官能性と二官能性との間にアミン系化合物の場合にみられたような大きな差が現われてこない (図 2)。この理由としては C=N と C=O との $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の起こりやすさの差によるほかに、化合物自体の共役系のひろがりも影響しているものと考えられる。

3.2 酸化半波電位と濃色効果

供試アミン系化合物、およびフェノール系化合物の酸化半波電

図 3 アミン系化合物のラジカル反応性指数と補正分子吸光係数との関係

図 4 アミン系化合物の酸化半波電位と分子吸光係数の関係

図 5 フェノール系化合物の酸化半波電位と分子吸光係数との関係

位と濃色効果の関係をプロットすると、それぞれ図 4、および図 5 が得られた。これらの図から、アミン系化合物では 0.4 V、フェノール系化合物では 0.7 V 付近の酸化半波電位をもつ化合物の汚染性が特に大きいことがわかる。この傾向は供試化合物の酢酸ビニルのラジカル重合に対する阻止効率^{4,5)} やゴムに対する酸

化防止能⁶⁾と酸化半波電位との間にみられた傾向にきわめて良く似ているところから、ラジカル重合阻止効率、あるいは酸化防止能の大きな化合物ほど汚染性が強いと結論される。

3.3 ラジカル反応性指数と深色効果

供試アミン系化合物、およびフェノール系化合物のラジカル反応性指数と深色効果をプロットすると、それぞれ図 6、および 7 が得られた。本図より酸化防止剤のラジカル反応性指数が大きいほど、深色効果が一般に大きいことがわかる。深色効果が大きくなるということは吸収位置が長波長側へ移行すること、すなわち着色が黄緑→黄→橙→赤→紫赤と変わることであり、非汚染性酸化防止剤としては好ましい傾向ではない。なお図 7 において試料 (27), (28), (29) はいずれもオルト位にバルキーな第三ブチル基を持った化合物であり、異常な挙動を呈するのはそのためではないかと考えられる。

3.4 酸化半波電位と深色効果

図 6 アミン系化合物の特性吸収波長とラジカル反応性指数との関係

図 7 フェノール系化合物の特性吸収波長とラジカル反応性指数との関係

供試アミン系化合物、およびフェノール系化合物について、酸化半波電位と深色効果の関係をプロットすると、それぞれ図 8、および図 9 が得られた。本図でもアミン系化合物では 0.4 V、フェノール系化合物では 0.7 V 付近の酸化半波電位を示す化合物の深色効果が最も大きいことがわかる。

以上の事実から、すぐれた酸化防止能を持つアミン系、およびフェノール系化合物は酸化防止過程で深く、濃い汚染を惹起すると言えよう。

図 8 アミン系化合物の酸化半波電位と特性吸収波長

図 9 フェノール系化合物の酸化半波電位と特性吸収波長との関係

3.5 ラジカル重合阻止効率と濃色効果

図 10 および図 11 にみられるように、アミン系およびフェノール系化合物ともにラジカル重合阻止効率（ラジカル受容能）の大きいほど濃い着色を起こす傾向にあると言える。なお図 10 においては良好な直線性は認められない。この理由としては次のように考えられる。すなわちラジカル重合阻止効率、および濃色効果の測定条件をみると、前者の場合は重合のきわめて初期を対象として求めた値であり、後者の場合は十分に反応が進行した時期を対象として求めた値である。したがって消費官能基の数が関係していると考えられる。そこで二官能性のパラフェニレンジアミ

図 10 アミン系化合物のラジカル重合阻止効率と分子吸光係数との関係

図 11 フェノール系化合物のラジカル重合阻止効率と分子吸光係数との関係

ン系化合物について、その濃色効果を図 3 で行なったと同様に補正すると図 12 が得られた。こうするとアニリン系化合物もパラフェニレンジアミン系化合物もともに良好な直線関係を示すことがわかる。

3・6 深色効果、ならびに濃色効果に対する量子化学的考察

深色効果、すなわち最大吸収の位置 ($\lambda_{\max}$) は量子化学的にみると最低遷移に基づく吸収であり、励起状態の被占エネルギー準位と基底状態の被占エネルギー準位との差、したがって最高被占エネルギー準位と最低空エネルギー準位との差に依存する⁸⁻¹⁰⁾。換言すれば $\lambda_{\max}$ は分子軌道のエネルギー準位のみに関係した値

8) 米沢、永田、加藤、今村、諸熊、"量子化学入門" (化学同人) (1965) p. 383.

9) 東 健一、馬場宏明、"量子有機化学" (朝倉書店) (1956) p. 217.

図 12 アミン系化合物のラジカル重合阻止効率と補正分子吸光係数との関係

である。したがって電子密度も考慮に入れたラジカル反応性指数とのプロットは図 6、あるいは図 7 にみられるようにかなりのバラツキがある。一方、酸化半波電位は最高被占エネルギー準位のみに関係した値であるので、図 8、および図 9 のように曲線となり、直線性は現われないのであろう。

濃色効果、つまり分子吸光係数 ($\epsilon_{\max}$) は電子遷移の起こりやすさ、つまり遷移確率によって定まる⁸⁾ と言われている。この確率は分子に光 (電磁波) が入射した時に、この電場と電子との相互作用を摂動と考えると、摂動論に基づく計算をすれば、求められる⁸⁾。すなわち励起状態 (e で示す) において縮重のない場合には、 m_{0e} を遷移能率とすると式 (8) で与えられる。

$$\frac{8\pi^3}{3\hbar^2} \cdot m_{0e}^2 = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} \{ (m_{0e})_x^2 + (m_{0e})_y^2 + (m_{0e})_z^2 \} \quad (8)$$

ここで Φ_0 、および Φ_e をそれぞれ基底状態、および励起状態の全波動関数とすると遷移能率 m_{0e} は式 (9) で与えられる：

$$m_{0e} = \int \Phi_0 \sum_i r_i \Phi_e d\tau d\sigma \quad (9)$$

ここで r_i は i 番目の電子の位置座標、 $d\tau$ 、および $d\sigma$ はそれぞれ位置座標、およびスピン座標の体積要素を意味する。この確率からスペクトルの強度を表わす時に使用される振動子強度が導かれる。すなわち、

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3\hbar} \cdot \sigma_{0e} \cdot G \cdot m_{0e}^2 \quad (10)$$

ここで、 m 、 c および $\hbar$ はそれぞれ電子の質量、光速、およびプランク定数であり、 G は e 状態の縮重度、 σ_{0e} は E_0 、および E_e をそれぞれ基底状態、および励起状態のエネルギーとすると式 (11) で示される。

$$\sigma_{0e} = \frac{E_e - E_0}{\hbar c} \left(= \frac{\nu_{0e} \hbar}{\hbar c} \right) \quad (11)$$

したがって振動子強度 f は σ_{0e} を cm^{-1} 単位、 m_{0e} を $\text{\AA}$ 単位とすると式 (12) となる。

$$f = 1.08 \times 10^{-9} \cdot \sigma_{0e} \cdot G \cdot m_{0e}^2 \quad (12)$$

つまり吸収の強さ $\epsilon_{\max}$ は式 (11) からわかるように、最高被占エネルギー準位と最低空エネルギー準位との差に関係してい

10) A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" (1961) (John Wiley & Sons, Inc.), p. 202.

る点で $\lambda_{\max}$ と同様である。しかし、図 1, 2, および 3 と、図 6 および 7 とを比較すると明らかなようにラジカル反応性指数の $\epsilon_{\max}$ に対する直線関係は、 $\lambda_{\max}$ に対する場合よりもバラツキが少なく、良好な直線性が認められる。この事実から、分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$ はエネルギー単位のみならず、電子密度も関与した値であると推察される。

次に、高いラジカル反応性を示す化合物は、大きい $\epsilon_{\max}$ や $\lambda_{\max}$ を示す理由については次のように考えられる。すなわち、ラジカル反応性指数は既報⁴⁾ のように式 (13) で与えられる。

$$S_r^R = \sum_j^{\text{occ}} (C_r^j)^2 / \lambda_j + \sum_j^{\text{unocc}} (C_r^j)^2 / -\lambda_j \quad (13)$$

フロンティア電子論によれば、反応に最も寄与するのは最高被占エネルギー準位、および最低空エネルギー準位に属する電子であるとされている。ここでラジカル反応性指数が大きいこととは式 (13) から $|\lambda_j|$ が小さく、かつ $(C_r^j)^2$ が大きいことにはかならない。 $|\lambda_j|$ が小さいということは両準位間のエネルギー差 (ΔE) が小さいことを意味する。一方、 $\lambda_{\max}$ は式 (14) で表わされる。

$$\lambda_{\max} = \frac{\hbar c}{\Delta E} \left(= \frac{8 \pi m c}{\hbar} \cdot \frac{L^2}{N+1} \right) \quad (14)$$

したがって、 ΔE が減少すれば $\lambda_{\max}$ は大きくなることが理解される。また $\epsilon_{\max}$ も同じような関係にあると考えられるが、さらに電子密度の高いことも必要であるように思われる。

さらに、 ΔE が小さいことは式 (14) から分子の共役系の長さ (L) が大きいことを意味するから古典的電子論からも定性的に着色が深く、濃いことが理解される。

3・7 酸化防止の推進力

以上の検討結果、およびすでに報告したアニリン、およびフェノール誘導体のラジカル重合阻止能におよぼす置換基の効果¹¹⁾ などから、酸化防止能は酸化防止剤自身の共役系が大きく、それから生成したラジカルが共鳴安定化しやすいほど、したがって着色しやすいほど高くなると言えよう。つまり、これらのラジカル受容型酸化防止剤の酸化防止の推進力は酸化防止剤自身の共鳴安定性に依存していると言える。たとえばフェノールを例にとると式

11) 寒川誠二, 古川淳二, 山下晋三, 工化, 71, 1909 (1968)。

(15) のようになる。

反応前はそれ自身無色の C-OH 基 (助色団) が、反応後には C=O 基 (発色団) となって共役系が拡大し、同時に $n \rightarrow \pi^*$ 遷移を起こして着色する。つまり、このような共鳴安定化を推進力とするような酸化防止剤では本質的に無着色、非汚染性とすることは不可能であろう。

4 結 論

ラジカル受容型酸化防止剤としてのアミン系、およびフェノール系酸化防止剤、ならびに類似化合物、計 30 種を用いてアルキルペルオキシラジカルとの反応をベンゼン中で行なわせ、反応液の可視吸収スペクトルを検討した。その結果、単純 LCAO-MO 法によって計算したこれら化合物のラジカル反応性指数の大きいほど、深く、濃い着色を起こすことがわかった。また、ポーログラフより求められる酸化半波電位については、アミン系化合物では 0.4 V、フェノール系化合物では 0.7 V 付近で着色が最も著しいことが示された。本報の結果と既報⁴⁻⁶⁾ の結果から、アミン系およびフェノール系酸化防止剤では、酸化防止能の大きいほど汚染性も強いという結論を得た。従来のラジカル受容型酸化防止剤は共鳴安定化をその酸化防止の推進力としているから、このような基本的化学構造を持つかぎり、無着色、非汚染性酸化防止剤として使用することは不適当と考えられる。

(1967 年 10 月, 日本化学会東海支部大会ゴム研究発表会講演 (名古屋))