酸化防止能評価尺度としてのラジカル反応性指数および酸化半波電位に関する一考察^{*1}

(昭和 43 年 7 月 18 日 受理)

寒川 誠二^{*2}・古川 淳二^{*3}・山下 晋三^{*3}

ゴムなどの炭化水素に対する種々の化合物の酸化防止能、あるいはビニル化合物のラジカル重合に対する重合阻止能などを評価する場合の一尺度としてのラジカル反応性指数、および酸化半波電位について検討した。その結果、ラジカル反応性指数については次式で示されるように酸化防止剤のみならず、相手化合物の最高被占エネルギー単位 (λ_0) をも計算に入れることにより、

$$S^R = \sum_j^{\text{occ}} \left(\frac{c_j^2}{\lambda_j - \lambda_0} \right) + \sum_j^{\text{unocc}} \left(\frac{c_j^2}{-\lambda_j - \lambda_0} \right)$$

また、酸化半波電位については、これよりもむしろ酸化防止剤と相手化合物との最高被占エネルギー差を用いることによって実験事実をより明快に説明できることを明らかにした。

1 緒 言

酸化防止能を含む種々の化合物のゴムなどの炭化水素に対する酸化防止能¹⁾、あるいはビニルモノマーに対するラジカル重合阻止能²⁻⁵⁾と、単純 LCAO-MO 法に基づいて計算されたそれぞれの化合物のラジカル反応性指数との間には、ほぼ良好な直線関係があることはよく知られている。しかし、この現象は酸化防止剤の種類の差異によってそれぞれ別の直線を与えたり⁶⁾、あるいは一定のラジカル反応性指数を有する酸化防止剤の効果が対象物質により変化する⁷⁾などの事実が見い出されるにおよんで再検討の

必要にせまられている。すなわち従来のラジカル反応性指数は対象物質とは無関係な、普遍的なパラメーターと考えることはできない。

一方、酸化半波電位と酸化防止能との関係についてはすでに多数の報告⁸⁻⁹⁾がある。たとえば図 1 に示したように対象物質の差異によりそれぞれ異なった形状の曲線を与えており、曲線に極大値の現われる場合にもその位置にかなりの差異が見られる。したがって酸化半波電位、すなわち最高被占エネルギー単位を酸化防止能、あるいはラジカル重合阻止能の評価尺度とすることにも問題が残る。

そこで著者らは、これらの問題の起こる原因を検討し、酸化防止能評価のための新しい尺度の開発を試みた。

2 ラジカル反応性指数

従来使用されてきた共役系化合物に関するラジカル反応性指数は単純 LCAO-MO 法とフロンティア電子理論とから導かれた式 (1) で示される、いわゆる Superdelocalizability をもって算出されたものである。

$$S^R = \sum_j^{\text{occ}} \left(\frac{c_j^2}{\lambda_j} \right) + \sum_j^{\text{unocc}} \left(\frac{c_j^2}{-\lambda_j} \right) \quad (1)$$

ここで λ_j 、および c_j^2 はそれぞれ j 番目の軌道のエネルギー単位、および電子密度を意味し、 $\sum_j^{\text{occ}}$ 、および $\sum_j^{\text{unocc}}$ はそれぞれ被占、および非被占軌道に関する総和をとることを意味している。式 (1) からラジカル反応性指数は明らかに相手化合物に無関係に決まるその化合物自身に特有の値であることにほかならない。

酸化防止剤のラジカル反応性指数と酸化防止能、あるいはラジカル重合に対する阻止能との間には直線関係があり、この指数の増加とともに、それぞれの能力が直線的に増加することに関してはすでに報告²⁻⁴⁾した。しかしこれらの直線の勾配は相手化合物の種類によってすべて異なっている。すなわち酸化防止剤を一定にして相手分子を酢酸ビニル、スチレン、およびメタクリル酸メチルに変えて、ほぼ同一条件でラジカル重合阻止効率を求めてみ

図 1 酸化防止能と酸化半波電位の関係

*1 本報を「酸化防止剤に関する研究 (第 10 報)」とする。

*2 Seizi SAGAWA 住友化学工業株式会社成品研究部：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) 小谷悌三，学位論文 (1965) p. 55, 62.

2) 寒川誠二，古川淳二，山下晋三，工化，71，1897 (1968).

3) 寒川誠二，古川淳二，山下晋三，工化，71，1900 (1968).

4) 寒川誠二，古川淳二，山下晋三，工化，71，1905 (1968).

5) 寒川誠二，古川淳二，山下晋三，工化，72，736 (1969).

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

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

8) J. L. Bolland, P. T. Have, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, 252.

9) W. G. Lloyd, R. G. Zimmerman, A. J. Dietzler, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 5, 326 (1966).

表 1 各種ビニル化合物に対する酸化防止剤のラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t0})

酸化防止剤	S^*	ラジカル重合阻止効率		
		酢酸ビニル	スチレン	メタクリル酸メチル
2.423	3.03	3.23	1.00
2.608	2.51	3.46	1.00
3.884	5.91	2.54	1.22
1.779	1.63	4.12	1.00
1.801	1.86	3.31	1.00
2.094	3.49	3.92	1.01

ると^{4,5)}、表1に示すような結果が得られた。

表1から、同一酸化防止剤でも相手化合物が変わることによってラジカル重合阻止効率が大幅に変化することがわかる。つまり式(1)で算出されるラジカル反応性指数をもってしては、この差異を説明することはできない。換言すればラジカル反応性指数は相手化合物の変化とともに変わる性格のものであって、普遍的な特性値ではないと言える。

そこで著者らは相手化合物をも考慮して、共役系化合物に関する一般化したラジカル反応性指数について検討した。すなわち、摂動論から二分子間の反応性は一般に式(2)で表わすことができる。

$$S = \sum_j \left(\frac{c_j^2 c_0^2}{\lambda_j - \lambda_0} \right) \beta \quad (2)$$

ここで c_j^2 , c_0^2 および λ_j , λ_0 はそれぞれ酸化防止剤と相手化合物との電子密度および、エネルギー準位である。 β は共鳴積分を意味する。

酸化防止剤の酸化防止機構、あるいはラジカル重合阻止機構は酸化防止剤から相手化合物への電子移動により進行すると考えられるから、相手分子のエネルギー準位を無視するわけにはいかない。しかし全エネルギー準位を考慮することは計算上複雑になるため、ここでは最高被占エネルギー準位のみを考えることにし、さらに c_0^2 , および β は簡単化のために、これを省略して共役系化合物に関する一般化したラジカル反応性指数として式(3)で表わされる値を用いる。

$$S^R = \sum_j^{\text{occ}} \left(\frac{c_j^2}{\lambda_j - \lambda_0} \right) + \sum_j^{\text{unocc}} \left(\frac{c_j^2}{-\lambda_j - \lambda_0} \right) \quad (3)$$

ここで λ_0 は相手分子の最高被占エネルギー準位である。なお酸化防止剤の酸化防止作用、あるいはラジカル重合阻止作用からみると酸化防止剤の効果は相手化合物から生じたラジカル $R\cdot$ と酸化防止剤 $:AH$ との間に形成される遷移状態 $[R\cdots AH]$ の安定性に依存している⁶⁾。このような遷移状態においては酸化防止剤にも相手化合物にもいずれもラジカル的構造の寄与するところ大である。したがって式(2)、すなわち式(3)における λ_j および λ_0 はそれぞれ酸化防止剤ラジカル、および相手化合物のラジカルエネルギー準位をとるべきである。しかし単純 LCAO-MO 法では重なり積分の無視、電子相互作用の正しい配慮の欠除、したがって真の意味におけるつじつまの合った場の方法になっていないことなどのために、たとえばメチル、アリル、ベンジル、 α -ナフチルメチルなどのラジカル最高被占エネルギー準位はいずれも非結合性軌道のそれ ($\lambda_0=0$) となる。したがってこれ

らのラジカルイオン化ポテンシャルは、いずれも同一になるはずであるにもかかわらず、実測値はそれぞれ 9.95¹⁰⁾, 8.16¹¹⁾, 7.76¹¹⁾, — などと与えられている。つまりラジカルとしてのエ

表 2 各種モノマーに対する酸化防止剤のラジカル反応性指数

No.	酸化防止剤	ラジカル反応性指数		
		酢酸ビニル	スチレン	メタクリル酸メチル
1		10.094	10.371	1.451
2		9.379	9.121	2.345
3		16.787	13.215	2.084
4		23.284	6.488	3.338
5		24.475	10.691	2.538
6		2.100	5.137	2.937
7		6.230	7.758	1.305
8		19.456	7.587	6.141
9		19.777	6.569	2.926
10		4.595	4.094	1.313
11	α -ナフトール	3.581	10.599	2.439
12		3.791	12.632	2.916
13	β -ナフトール	3.173	19.722	1.879
14		6.551	19.658	3.086
15		6.303	20.789	1.799
16		2.503	11.771	1.587
17	2,4-キシレノール	4.763	7.383	1.653
18		2.591	16.610	2.106
19		3.670	8.045	1.593
20		3.652	8.149	1.864
21		3.015	9.458	1.831
22		3.066	9.627	1.554
23	2,6-キシレノール	4.595	7.142	0.901
24	2,4,6-トリメチルフェノール	6.704	6.754	1.845
25		2.593	12.509	1.863
26		2.308	14.932	1.738
27		5.566	7.831	1.712
28		21.885	16.340	1.630
29		17.079	11.194	1.253
30		3.014	9.409	1.628
31		66.358	11.581	1.774

エネルギー準位を求めても正しい結果は期待できない。一方、ラジカルの電子親和力およびイオン化ポテンシャルは対応するモノマーのそれらの値で定量的に評価できることが実験的に検証されている¹²⁾。そこで式(3)における λ , λ_0 としてはそれぞれ酸化防止剤分子, 相手化合物分子のエネルギー準位を採用した。

酸化防止剤を含む 31 種の化合物について式(3)で示されるラジカル反応性指数を酢酸ビニル ($\lambda_0=0.1850$), スチレン ($\lambda_0=0.6622$), およびメタクリル酸メチル ($\lambda_0=1.5053$) に対して計算して表 2 に示す。

表 2 から, 酸化防止剤のラジカル反応性指数は相手化合物の変化とともに大幅に変化することが明らかになった。そしてこの一般化したラジカル反応性指数とビニル化合物に対するラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t0})¹³⁾ とを対比したところ図 2 が得られた。すなわちビニルモノマー種のいかにかわらずほぼ良好な直線関係が得られた。そして相手分子に対して大きなラジカル反応性を示す酸化防止剤のラジカル重合阻止効率はやはり大きいことがわかる。式(1)から求めたラジカル反応性指数を使用した場合には酢酸ビニル, スチレン, メタクリル酸メチルのそれぞれについて別々に計 3 本の直線が得られた事実⁴⁾ を考えると式(3)で求まるラジカル反応性指数の方が一層実験事実を合理的に整理することができる。

図 2 種々のモノマーに対する酸化防止剤のラジカル反応性指数 (S^R) とラジカル重合阻止効率 (k_t/k_{t0}) の関係
●: 酢酸ビニル ○: スチレン ×: メタクリル酸メチル

3 酸化半波電位

酸化半波電位は電極に対する化合物の電子供与の難易を示す尺度である。したがって電極の種類が変わればその化合物の酸化半波電位は変化する。電子授受には化合物と電極とのエネルギー準位が関与する。化合物のエネルギー準位は単純 LCAO-MO 法によって容易に計算することができるが電極のそれは求め難い。すでに, 電極の最高被占エネルギー準位を極めて小さいと仮定して, つまり非結合性軌道 ($\lambda_0=0$) に等しいとおいて化合物の最高被占エネルギー準位 (λ_{xh0}) との差, すなわち (λ)_{xh0} 自身と酸化半波電位 $E^0_{1/2}$ との関係が調べられ, 両者の間にはほぼ良好な直線関係が成立することが報告されている¹⁴⁾。

10) F. P. Lossing, K. U. Ingold, I. H. S. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 621 (1954).

11) A. G. Harrison, P. Kebarle, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 777 (1961).

12) 鍵谷 勤, 角田裕三, 中田哲也, 日本化学会第 21 年会予稿集, **4**, 2914 (1968).

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

一方, ゴム炭化水素, 酢酸ビニル, スチレン, メタクリル酸メチルなどの生長ラジカルと酸化防止剤との反応は酸化防止剤から相手ラジカルへの電子供与により開始されるから, これらの相手ラジカルはいわば電極に相当するわけである。酸化防止剤の酸化防止能, あるいはラジカル重合阻止能と酸化半波電位とを対比することは, 酸化防止能あるいはラジカル重合阻止能と最高被占エネルギー準位を対比することにほかならない。ところが最高被占エネルギー準位は相手化合物とは無関係にきまる値であるから, このような対比は相手化合物のエネルギー準位をすべて 0 と置いていることになる。すでに図 1 で示したゴム¹⁾, ガソリン⁷⁾, リノール酸エチル⁸⁾, クメン⁹⁾, あるいは α -メチルスチレン⁹⁾ の酸化

図 3 酸化防止剤の各種ビニル化合物のラジカル重合に対する阻止効率と酸化半波電位との関係

○: スチレン ●: 酢酸ビニル ▲: メタクリル酸メチル

表 3 酸化防止剤とビニル化合物との最高被占エネルギー準位差

化合物 番号	(λ) _{xh0} - (λ) ₀		
	酢酸ビニル	スチレン	メタクリル 酸メチル
1	0.0356	0.1793	0.2219
2	0.0817	0.2561	0.5871
3	0.0264	0.1242	0.1526
4	0.2924	0.1847	0.2261
5	0.0069	0.0215	0.0538
6	0.1896	0.2875	0.1035
7	0.1236	0.3379	0.3456
8	0.0233	0.0877	0.2706
9	0.2769	0.2002	0.1504
10	0.1176	0.3379	0.2642
11	0.1487	0.1908	0.1043
12	0.1487	0.0735	0.2571
13	0.1954	0.0209	0.2114
14	0.0569	0.0102	0.0834
15	0.0620	0.0549	0.2244
16	0.2666	0.1353	0.4066
17	0.1230	0.2120	0.4070
18	0.2894	0.0317	0.1737
19	0.1710	0.3061	0.4069
20	0.1779	0.2139	0.2625
21	0.2322	0.2449	0.2574
22	0.2272	0.2499	0.3809
23	0.2359	0.1011	0.3195
24	0.1840	0.1011	0.4076
25	0.2772	0.0586	0.2511
26	0.3181	0.1590	0.2783
27	0.1121	0.1637	0.4225
28	0.0117	0.0818	0.1486
29	0.0145	0.1195	0.3784
30	0.2279	0.2492	0.3546
31	0.0005	0.0318	0.2379

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

に対する酸化防止剤の能力と酸化半波電位との対比、ならびに酢酸ビニル、スチレン、およびメタクリル酸メチルのラジカル重合に対する酸化防止剤の重合阻止効率と、酸化半波電位との対比⁴⁾(図3)などにおける差異はこのような原因にもとづくものと考えられる。

そこで酸化半波電位、つまり非結合性軌道エネルギー準位と最高被占エネルギー準位との差よりも、むしろ相手分子の最高被占エネルギー準位(λ_0)と、酸化防止剤の最高被占エネルギー準位(λ_{xh0})との差を新しい尺度とする方が、より実験事実と合致するものと考えた。これらの値を計算して表3に示す。

なお表3中の化合物番号は表2中のそれに対応する。表3中のエネルギー準位差とそれぞれのラジカル重合に対する阻止効率と対比して図4を得た。図4から、酸化半波電位、あるいは最高被占エネルギー準位に対しては3本の、しかも2カ所にピークを持った曲線になった重合阻止効率(図3)⁴⁾がモノマー種に無関係に一本の指数関数的曲線にのり、両者のエネルギー準位差($\lambda_{xh0}-\lambda_0$)の小さいほど重合阻止効率は高くなるという簡単な関係になった。すなわち、著者らの提出したこの新しい尺度は酸化防止能、あるいはラジカル重合阻止能の良好なパラメーターであることがわかる。

図4 酸化防止剤のビニル化合物に対するラジカル重合阻止効率と最高被占エネルギー準位差との関係

●：酢酸ビニル ○：スチレン ×：メタクリル酸メチル

4 重合阻止能～酸化半波電位図における極大値

酸化防止剤の酸化半波電位と酸化防止能、あるいは重合阻止能とを対比させる試みは数多く報告されている¹⁻⁹⁾。そしていずれの場合にも極大値をもった曲線となり、しかもその極大の位置は相手物質が変化すると移動している。このことから極大の位置は相手物質と何らかの相関性があるものと推察される。既述のように酸化半波電位、したがって最高被占エネルギー準位のかわりに($\lambda_{xh0}-\lambda_0$)を用いるとこのような極大値が消失する事実から極

図5 $\log(k_t/k_{t0})$ と $\log[(\lambda_{xh0}-\lambda_0)]$ との関係

大値の位置は相手物質の(λ_0)に関係すると思われる。

図4で得られた曲線の形状からラジカル重合阻止能(したがって酸化防止能)は($\lambda_{xh0}-\lambda_0$)の指数関数になっていると推察されるのでこの関係を式(4)とおく。

$$k_t/k_{t0} = c[(\lambda_{xh0}-\lambda_0)]^n \quad (4)$$

$$\therefore \log(k_t/k_{t0}) = n \log[(\lambda_{xh0}-\lambda_0)] + \log c \quad (5)$$

そして $\log(k_t/k_{t0})$ と $\log[(\lambda_{xh0}-\lambda_0)]$ とをプロットすることによって図5を得た。図5から $n \cong -0.4$, $\log c \cong 0$ が得られた。したがって式(4)は式(6)となる。

$$k_t/k_{t0} = 1/[(\lambda_{xh0}-\lambda_0)]^{0.4} \quad (6)$$

式(6)から相手物質の(λ_0)に近似した(λ_{xh0})をもつ酸化防止剤のラジカル重合阻止効率は、顕著に大きくなることがわかる。これが極大値の現われる理由であり、また相手物質の変化とともに極大の位置が移動する原因である。

5 結 言

酸化防止能、あるいはビニル化合物のラジカル重合阻止能評価のための一尺度として、次式で表わされる一般化したラジカル反応性指数が、従来のラジカル反応性指数よりも広範な実験事実を矛盾なく説明できることを明らかにした。

$$SR = \sum_j^{\text{occ}} \left(\frac{c_j^2}{\lambda_j - \lambda_0} \right) + \sum_j^{\text{unocc}} \left(\frac{c_j^2}{-\lambda_j - \lambda_0} \right)$$

この結果から、他の反応性指数、すなわち求核、および求電子反応性指数に関しても相手化合物のエネルギー準位(λ_0)を導入する方が好ましいことが推察される。また酸化半波電位、あるいは最高被占エネルギー準位よりも酸化防止剤と相手化合物の最高被占エネルギー準位の差の方が、酸化防止能あるいはラジカル重合阻止能評価の良いパラメーターであることを明らかにした。