(日本化学会誌, 1972, p. 402~407)

分子化合物型の新しい酸化防止剤

(1971年7月26日受理)

吉川 彰一・林 隆俊・藤田 和秀*

高温用酸化防止剤であるフェノチアジンは、分子化合物の立場からみるとドナーであるが、これに種々のアクセプターを組みあわせてその酸化防止効果を測定したところ、相乗効果が認められたが、他の多くのドナー・アクセプターの組みあわせにおいても同様に相乗効果を示すという興味ある事実を発見した。

たとえばドナーとしてフェノチアジンおよびその同族体、ジフェニルアミン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*p,p'*-テトラメチルジアミノジフェニルメタンを用い、アクセプターとしてクロラニル、1,3,5-トリニトロベンゼン、2,4,7-トリニトロフルオレンを用い、それらの種々の組みあわせについて酸化防止効果を測定したところ、いずれも明らかな相乗効果を示した。また相乗効果はドナーとアクセプターの添加モル比を変化させても化学量論的な極大値を示さず、連続的に変化した。

以上のことから、今回用いた酸化防止剤の相乗効果はドナーとアクセプターの組み合わせによって生成した π -コンプレックスによるもので、従来から考えられている酸化防止剤の相乗効果機構とは異なる新しい型のものであると思われた。

1 緒 言

アミンやフェノール類などの酸化防止剤はこれまで数多く開発され、その作用機構に関しても多くの研究^{1)~4)}がなされている。しかしこれらの酸化防止剤には一般に使用温度に上限があり、たとえばジエステル油を基油とした場合、フェノール系酸化防止剤の多くは150°Cで、芳香族アミン系の多くは163°C付近で酸化防止の効力を失うと報告⁵⁾されているように、高温使用に耐える酸化防止剤の種類はごくかぎられているのが現状である。

酸化防止剤の相乗効果 (synergism) に関する研究も多く、理論上、実用上興味ある問題であるが、ここにいふ相乗効果とは2種の酸化防止剤をあわせて添加したときの酸化防止効果が、おのおのの効果の和よりも大きくなることではあるが、その機構は2種の酸化防止剤がおのおのの単独で酸化防止の作用機構に関与し、たがいにおの効果を相補うために生じるものであると考えられており、その組み合わせとしてはつぎのようなものが知られている⁶⁾。

- (1) フリーラジカル禁止剤+フリーラジカル禁止剤
- (2) フリーラジカル禁止剤+過酸化分解剤
- (3) 過酸化分解剤+過酸化分解剤

酸化防止剤のうちアミンやフェノール類は分子化合物の立場からみるとドナーとなるものが多く、とりわけアミン類は一般に強いドナーである。一方、分子化合物のアクセプターとなる化合物には普通酸化防止効果を有するものが少なく、アクセプターを相乗効果剤として用いることはこれまでほとんど知られておらず、

分子化合物の立場からの検討もなされていない。

著者らは、今回、高温用酸化防止剤を開発する目的で酸化防止剤である種々のドナーにアクセプターを添加して酸化誘導期間を測定したところ、多くのドナー・アクセプターの組み合わせが相乗効果を示すという興味ある事実を発見したので、これらの作用機構について若干の検討を加えてみた。

2 実 験

2.1 試 薬

各種酸化防止剤およびアクセプターは、市販特級品を主として再結晶法により精製し、基油に用いた流動パラフィン⁷⁾は市販一級品をそのまま用いた。試薬の略号 (以下 PT, CA などの略号で記す)、融点、構造式、精製法を表1に示す。

2.2 酸化装置と測定法

反応管 (内径 40 mm, 高さ 210 mm の枝付パイレックス管) に流動パラフィン 50 g および所定量の酸化防止剤 (ドナー) とアクセプターとを加え、所定の温度に加熱した油浴に浸し、5分後に硫酸、ついで塩化カルシウムで乾燥した空気を 2 l/hr の速度で吹き込む。空気を吹き込み始めてから一定時間ごとに約 0.5 g の試料を採取し、その過酸化価を測定した。測定方法はつぎに示すとおりである。

精秤した約 0.5 g の試料を四塩化炭素 30 ml, 氷酢酸 (氷酢酸 1 l に濃塩酸 4 ml を加えたもの) 35 ml, 10% ヨウ化カリウム溶液 2 ml を加えて 2, 3 度振り、室温で5分間静置し、水を 50 ml 加えて 0.01 N のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

酸化誘導期間は酸化開始時から過酸化価の急激に上昇しはじめるまでの時間で示した。

2.3 過酸化分解速度の測定

酸化防止剤 (ドナー) やアクセプターが過酸化物を分解する能力をもっているかどうかを測定するため次の実験を行なった。

流動パラフィン 50 g を加熱し、空気を吹き込んで過酸化価 35~50 程度の酸化流動パラフィンをあらかじめつくっておき、これに所定量のドナーまたはアクセプターを添加し、130°C で乾

* 大阪大学工学部応用化学科、吹田市山田上

- 1) J. F. Hedenburg, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**, 265 (1963).
- 2) J. A. Haward, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **41**, 1744 (1963).
- 3) I. T. Brownlie, K. U. Ingold, *ibid.*, **44**, 861 (1966).
- 4) 吉田善一, 三好 宏, 三上尚孝, *工化*, **73**, 539 (1970).
- 5) G. Coben, C. M. Murphy, J. G. O'Rear, H. Rauner, W. A. Zisman, Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C. Rept. 4066 (September 1952).
- 6) 根来健二, 有合化, **23**, 227 (1965).

Table 1 Code address, structure, melting point, purification method of reagents

Reagents	Code address	Structural formula	Melting point ^{a)} (°C)	Purification method
Donor	Phenothiazine	PT	185 (185.1)	Recrystallization (Toluene)
	Benzo[<i>a</i>]-phenothiazine	BPT-a	137~138 (137~138)	Recrystallization (Ligroin)
	Benzo[<i>c</i>]-phenothiazine	BPT-c	178 (178)	Recrystallization (Benzene)
	Dibenzo[<i>c, h</i>]-phenothiazine	DBPT	230~233 (233)	Column chromatography ^{b)}
	Diphenylamine	DPA	54~55 (53~54)	Recrystallization (Petroleum ether)
	2,6-Di-tert-butyl- <i>p</i> -cresol	BMP	73~75 (69~71)	
Acceptor	Tetrabase	TB	92.5~93.5 (88~89)	
	Chloranil	CA	290 (290)	Recrystallization (Toluene)
	1,3,5-Tri-nitrobenzene	TNB	127~128 (122.5)	Recrystallization (Acetic acid)
	2,4,7-Trinitro-fluorenone	TNF	180~183 (175~176)	Recrystallization (Acetic acid)

a) () : lit. b) On active alumina ; elution with benzene.

乾燥素を 2 l/hr の速度で吹き込み、一定時間ごとに試料を採取して過酸化価を測定した。その結果を図 1 に示し、考察は 3.3 で述べる。

2.4 UV スペクトル測定による PT と CA の熱的挙動の観察

PT や CA が流動パラフィン中での加熱によってどのような挙動を示すかを UV スペクトルを用いて観察した。測定方法はつきに示すとおりである。

流動パラフィンを常温減圧下で十分に脱気し、ついで乾燥窒素を 2 l/hr の速度で 30 分間吹き込んだのち、これに PT 10 mg と CA 12.3 mg (いずれも 10^{-3} mol/kg-基油) を加え、窒素気流下 195°C にたもった。

一定時間ごとにビペットで 2 ml を採取し、*n*-ヘキサンで 25 ml に希釈し、その UV スペクトルを測定した。これらの結果を図 2~4 に示し、考察は 3.4 で述べる。

3 実験結果と考察

3.1 CA の添加と酸化誘導期間

緒言にも述べたように高温用酸化防止剤開発の目的で、従来から高温用の酸化防止剤として知られている PT よりもすぐれた酸化防止力のある化合物を見いだすための予備実験として、著者らは二三の BPT 類の酸化防止効果を測定した。基油に流動パラフィンをを用い、過酸化価法 (2.2 で述べた方法) により酸化防止剤の酸化誘導期間を 195°C で測定した。その結果を表 2 に示す。

BPT 類は今回の実験条件で測定すれば、PT よりも大きな酸化防止力をもっていることが認められた。これに対し、CA は非常に小さい酸化防止力しかもっておらず、一般に酸化防止剤または相乗効果剤として使用されていないものである。しかし、表 2 に示したように CA を PT 系化合物と同時に添加した場合、相乗効

Table 2 Oxidative induction period of high temperature antioxidant (195°C)

Antioxidant ^{a)}	Oxidative induction period (min)	Synergism ^{b)} index (S)
PT	55	—
BPT-a	95	—
BPT-c	130	—
DBPT	80	—
CA	5	—
PT+CA	90	1.5
BPT-a+CA	100	1.0
BPT-c+CA	150	1.1
DBPT+CA	100	1.2

a) Symbols are the same as the code address of Table 1.

b) Concentration of each donor and acceptor is 1.0×10^{-3} mol/kg-base oil.

Table 3 Oxidative induction period and synergism at various temperature

Temperature (°C)	Oxidative induction period				Synergism ^{b)} index (S)
	nil	PT ^{a)}	CA ^{a)}	PT+CA ^{a)}	
165	20	720	45	1050	1.4
180	5	170	15	300	1.7
195	0	55	5	90	1.5
210	0	25	0	45	1.8

a) Same as a) of Table 2. b) Refer to 7) of p.11 concentration of each additive is 1.0×10^{-3} mol/kg-base oil.

果指数⁷⁾からもわかるように相乗効果の認められるものが多く、また、表3に示すようにCAを単独で酸化防止剤として用いた場合には酸化防止効果のまったく認められないような温度(210°C)でも、これをPTと同時に添加すればPTに対する相乗効果剤としての能力をもつという興味ある事実が認められた。

CAが相乗効果を示す機構として種々のものが考えられるが、従来から知られている一般的な機構としてラジカル禁止剤と過酸化分解剤との組み合わせによるもの⁸⁾の他に、今回はPTとCAとが置換反応を起こし、別の化合物を生成し、これがPTなどよりもいちじるしい酸化防止効果を示す場合や、PTとCAとがπ-コンプレックスを形成し、そのコンプレックスが大きく酸化防止効果に影響をおよぼしている場合など二三の機構を推定し、今回用いた酸化防止剤の相乗効果が上に述べたどの機構に基づくものかを以下に検討する。

3.2 種々のドナーとアクセプターの組み合わせによる相乗効果

PTやBPT類は分子化合物の立場からみると強いドナーであり、CAは強いアクセプターである。PT類の酸化防止力に対し、CAの添加が示したいちじるしい相乗効果(表2, 表3)がドナー・アクセプターの組み合わせによって生じたものであるならば、それ自身が酸化防止力をもたないCA以外のアクセプターを用いても、相乗効果を示すことが予想される。

著者らはドナーとなり得るPT類以外の酸化防止剤や、強いア

Table 4 Oxidative induction period and synergism in the presence of donor and/or acceptor

	Donors ^{a)}	Acceptors ^{a)}	Oxidative induction period (min)	Synergism index (S)
PT system ^{b)}	PT	TNF	65	1.2
	PT	TNB	65	1.2
	DPA	—	40	—
DPA system ^{c)}	—	CA	60	—
	—	TNF	15	—
	—	TNB	20	—
	DPA	CA	280	3.8
	DPA	TNF	40	1.0
	DPA	TNB	55	1.3
Others	BMP ^{d)}	—	85	—
	TB ^{e)}	—	15	—
	BMP ^{d)}	CA ^{d)}	120	1.3
	TB ^{e)}	CA ^{e)}	105	30

a) Same as a) of Table 2.

b) Measured temperature; 195°C, Addition concentration; 1.0×10^{-3} mol/kg.c) Measured temperature; 170°C, Addition concentration; 2.36×10^{-3} mol/kg.d) Measured temperature; 170°C, Addition concentration; 0.91×10^{-3} mol/kg.e) Measured temperature; 170°C, Addition concentration; 0.4×10^{-3} mol/kg.

クセプターとなり得る二三の化合物を選び、これを用いて相乗効果指数(S)を測定した。その結果を表4に示す。

表4の結果から、PT系以外の酸化防止剤でもアクセプターと併用すると相乗効果を示すことが多くの組み合わせにおいて認められた。このことは、PT系以外のアミンやフェノール系の酸化防止剤もアクセプターと組み合わせることにより相乗効果を示す可能性のあることを示唆している。

また、ドナーおよびアクセプターのアルコール飽和溶液を混合して得られたPT-TNBコンプレックス(mp 128~129°C)およびPT-TNFコンプレックス(mp 156~157°C)を基油に添加し、そのS値を測定したところ、それぞれ1.2および1.4のS値を得たが、これはドナーとアクセプターとを別々に添加した場合(表4)のS値とほぼ等しいかまたはいくらか大きい。以上のことからドナー・アクセプターの組み合わせによる電荷移動錯体の形成が相乗効果を示す原因になっているのではないかと推察される。

3.3 過酸化分解速度

表2~4に示した相乗効果がドナー・アクセプターの組み合わせによるものではなく、従来から知られているような単なるラジカル禁止剤と過酸化分解剤との組み合わせによって生じているものとすれば、ラジカル禁止剤であるとともに過酸化分解剤として知られているPT系化合物⁹⁾以外で、今回の実験に使用したアミンやフェノール類はラジカル禁止剤⁹⁾であるから、アクセプターが過酸化分解剤として作用したものと考えなければならぬ。そこで、今回用いたドナーやアクセプターの過酸化分解力を2.3に示した方法にしたがって測定し、図1の結果を得た。

図1の結果、一部の化合物では、測定初期において過酸化分解が増大しているが、これは溶液中に残存していた空気によるものと考えられる。しかし、これを考慮してもPTに過酸化分解能力

9) K. Adamic, M. Dumn, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 47, 287(1967).7) 相乗効果指数 $(S) = \frac{t_{D+A} - t_s}{(t_D - t_s) + (t_A - t_s)}$ と定義し、 t_D , t_A , t_{D+A} , t_s はおのおのドナー添加, アクセプター添加, ドナーとアクセプターの同時添加および無添加の際の流動パラフィンの酸化誘導期間である。 $S > 1$ のとき相乗効果があることになる。8) J. Colclough, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4790.

Fig. 1 Peroxide decomposition rate of donor or acceptor (in stream of N_2)

temp: 130°C , concent: 1.0×10^{-3} mol/kg, * 10.0×10 mol/kg

Fig. 2 UV spectra of CA

-----: *n*-Hexane solution at room temp.

————: Heating in a stream of N_2 at 195°C .

Time(min) —

1: 10, 2: 30, 3: 60, 4: 90, 5: 150

が認められるだけで, DPA および用いたすべてのアクセプターにはほとんど過酸化物を分解する能力はないと思われる。

したがって, 今回用いたドナー・アクセプターの組み合わせが, 従来考えられているようなラジカル禁止剤と過酸化分解剤との組み合わせによって生じた相乗効果ではないと考えてよいであろう。

3.4 PT と CA の熱安定性

PT と CA との組み合わせが相乗効果を示すもう一つの機構として, 両者の置換反応によっていちじるしい酸化防止効果をもつ置換化合物を生成した場合が考えられる。この点を検討するために, 空気を遮断し, 窒素気流下で PT, CA または両者の混合物を基油に添加し, 酸化条件と同一の温度, 濃度で加熱をつづけ, 添加剤の分解速度を 2.4 に示す方法にしたがって測定した。その結果を図 2~4 に示す。

Fig. 3 UV spectra of PT

-----, ———: Same as Fig. 2

Fig. 4 UV spectra of PT and CA mixture

-----, ———: Same as Fig. 2

CA を流動パラフィンに加えた場合 (図 2) には, $289\text{ m}\mu$ の特性吸収は約 30 分ではほとんど消失するが, さらに加熱をつづけると時間の経過とともにおそらくは分解生成物であろうと思われる化合物の吸収が現われ, $289\text{ m}\mu$ の吸収は見かけ上逆に増大していく。

PT を加えた場合 (図 3) にも, その特性吸収である $316\text{ m}\mu$ の吸収強度は, 加熱時間の経過とともに増大していった。PT を窒素気流下で 150 分間加熱 (図 3 の 5) し, 引きつづき空気を送ってその酸化誘導期間を測定したところ, 誘導期間は 35 分 (加熱していないものは 55 分) に減少し, CA を同様に処理したそれでは酸化誘導期間がまったく認められなかったことから考えても, PT を窒素気流下で加熱した場合の $316\text{ m}\mu$ の特性吸収強度

Fig. 5 PT: const., 1.0×10^{-3} mol/kg, 195°C Fig. 6 CA: const., 1.0×10^{-3} mol/kg, 195°C

の見かけ上の増大は、熱分解によって PT 濃度が減少し、その分解生成物の吸収が重なったものであろうと考えられる。

PT と CA とをともに添加した場合、図 4 に見られるように両者の特性吸収 (289 mμ および 316 mμ) のほかに、665 mμ に電荷移動吸収が認められ、加熱をつづけても CA の特性吸収の減少速度は CA 単独添加の場合にくらべていちじるしく遅く、PT の特性吸収の強度変化はほとんどみられない。このことは PT や CA は 195°C では熱的にかなり不安定であるが、両者の共存下では相互作用 (おそらく π-コンプレックス形成) によってかなり安定化していることを示すものと推察される。

また、PT と CA との混合物を窒素気流下 195°C で 60 分間加熱 (図 4 の 3¹⁰) し、この時点から空気を送って酸化したときの酸化誘導期間と、別に PT 10 mg と CA 6.15 mg (1:0.5 モル比¹⁰) の混合物を添加した基油を同条件で酸化した場合の酸化誘導期間は、いずれも 75 分 (図 5 参照) でよく一致し、添加油中に残存する CA の含量が 289 mμ の特性吸収の強度比から、ある程度推定できることを認めた。

3.5 平衡の存在と相乗効果

分子化合物が溶液状態にあるとき、一般につぎの平衡が成立する。ただし、D はドナー、A はアクセプター、C はコンプレックス

- 10) CA の 289 mμ の吸収 $\log I/I_0 = 0.75/1.5 = 1/2$, PT の 316 mμ の $\log I/I_0 = \text{const.}$ であるから、加えた PT (10 mg) はほとんど変化せず、CA (12.3 mg) は、ほぼ半減したものと考えた。

Fig. 7 DPA: const., 1.18×10^{-3} mol/kg, 170°C Fig. 8 CA: const., 1.18×10^{-3} mol/kg, 170°C

スである。

ドナー・アクセプターの組み合わせによって生じた相乗効果が π-コンプレックスの生成に起因するものと考え、平衡を移動させることにより直接相乗効果に影響が現われるはずである。添加するドナーやアクセプターの混合モル比を変化させた場合の酸化誘導期間および S を図 5~8 に示す。

ドナーとして PT と DPA, アクセプターとして CA を用いた。PT-CA 系では PT を一定にして CA が増加したとき、S も増加した (図 5) が、CA を一定にして PT を増加していくと S は逆に減少した (図 6)。

DPA-CA 系では一方が一定で他方が増加すれば、いずれの場合にも S は一定値に近づく傾向を示した。

以上の結果はつぎのように考えることができる。

PT-CA 系の場合、表 2 から明らかなように、アクセプターの酸化防止効果はドナーのそれよりもいちじるしく小さいと考えられるので、S は近似的に (2) 式で表わすことができる。

$$S = \frac{[\text{フリーの D の酸化防止効果}] + [\text{生成した C の酸化防止効果}]}{[\text{加えた D の酸化防止効果}]} \quad (2)$$

いま、ドナーを一定にしてアクセプターが増加していくと、フ

リーのドナー量が減少するとともにコンプレックスの生成量が増加する。ゆえに、(2)式で分母は一定であるから、ドナーよりもコンプレックスの酸化防止効果の方がいくらかでも大きければ、アクセプターの添加量の増加とともに S は $1 \leq S$ の範囲で増大していく。図5 (PTが一定で、CAが増加していく場合)の結果は $S \geq 1$ であるから、前者の場合に相当すると考えられる。しかし、ドナー量が一定である以上、アクセプターをさらに増加させていくとコンプレックス量は無制限に増加するのではなく、一定値に近づくべきであり、その速度は(1)式の平衡定数 $K = k_1/k_2$ の大きさに依存する。図5で観察された S の増加曲線の傾きから推定すると、PT-CA系の K は、後に示すDPA-CAの場合(7~8)ほど大きくないと思われる。

アクセプターが一定で、ドナーが増加していく場合、コンプレックス量は増加しながら一定値に近づくが、(1)式の平衡におけるフリーのドナー量は無制限に増大することとなり、(2)式の S は結果として1に近づく。図6 (CAが一定で、PTを増加させた場合)がこれに相当する。 S が1に近づく速度の比較的速度いのは、図5で推察したように K の値が小さいことによるのであろう。

DPA-CA系の場合、表3から推察されるように、ドナーおよびアクセプターの酸化防止効果がコンプレックスよりもかなり小さいと考えられることと、常温における平衡定数 K が大きい¹¹⁾ので、酸化条件におけるそれも同様に大きいと仮定すると、 S はほぼコンプレックスの濃度によって支配されと考えられる。いま、一方が一定で他方が増加した場合、いずれの場合にもコンプレックスの濃度は増大しながら一定値に近づくから、 S も $1 \leq S$ の範囲で一定値に近づくと考えられる。図7 (DPAが一定でCAが増加する場合)や図8 (CAが一定でDPAが増加する場合)がこれに相当する。

ドナーおよびアクセプターの混合モル比が一定でも、その添加量を増加させると、平衡は右へ移動し、ドナーやアクセプターの増加率よりもコンプレックスの増加率の方が大きくなる。したがって、ドナー・アクセプター混合物の添加量の増加は、酸化誘導期間を大きくするだけでなく、 S も増大させることになる。DPAとCAとの1:1(モル比)混合物の添加量を増加させてみたところ、予想どおり図9に示す結果が得られた。

ドナーやアクセプターのモル比や添加量が、酸化誘導期間だけ

Fig. 9 Concentration of additive and synergism
DPA : CA = 1 : 1 (molar ratio) at 170°C

でなしに相乗効果指数 S に以上のような影響をおよぼすのは、両者の間で(1)式の平衡によって生成したコンプレックスが酸化防止効果に有効に寄与していることを示唆するものである。

しかし、その作用機構に関しては不明な点が多く、今回の実験データのみから結論するにはいたらないが、表2, 4ではドナー(酸化防止剤)が同じ場合、親和力の強いアクセプター(CA)を用いた方が大きな S 値を示していることから、ドナー・アクセプター間の親和力の強さがコンプレックス中のラジカルを非局在化し、したがって安定化させる一つの要因として働き、酸化防止剤の場合よりも大きな S 値を示したと考えられる。

また3.4で述べたように、コンプレックスを形成することによってドナーの熱安定性が向上するが、比較的熱に不安定な酸化防止剤(DPA)と、安定なそれ(PT)とに同一のアクセプター(CA)を添加した場合を比較すると、前者の方が後者よりも大きな S 値を与えている。ドナーとコンプレックスとの熱安定性の差の大なる方が大きい S 値を示すと思われるので、ドナーの熱安定性とコンプレックスの熱安定性との関連も S 値に影響しているものと思われる。

11) D.C. Mukherjee, A.K. Clandra, *J. Phy. Chem.*, 68, 477 (1964).

New Type of Antioxidant using Molecular Complex

Shoichi KIKKAWA, Takatoshi HAYASHI and Kazuhide FUJITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University; Yamada-ka, Suita-shi, Japan

Phenothiazine used as high-temperature antioxidant is regarded as a donor from the viewpoint of molecular complex. An interesting synergism for the inhibition of autoxidation was revealed in many combinations of the donor and suitable acceptors.

The synergism was also recognized evidently in several other cases in which the donor is phenothiazine, one of its homologous, diphenylamine, 2,6-di-tert-butyl-*p*-cresol, or tetrabase, and the acceptor is, for example, chloranil, 1,3,5-trinitrobenzene or 2,4,7-trinitrofluorenone.

The synergism showed continuous synergistic index change according to the mole fraction change of donor to acceptor and did not take a stoichiometric maximum value.

These results suggest that this pronounced synergistic effect may depend upon the formation of π -complex having high inhibition effects.