自動酸化における超加成性について

根 来 健 二*

Superadditivities in Autoxidation.

Kenji NEGORO

I. 超加成性の定義

2つまたはそれ以上の異なった型の抗酸化剤を混合して用いることによって、有機化合物の酸化に対する抵抗性が厳密な加成性に基いて予想されるよりも大となることがしばしばある。このとき、この2つの抗酸化剤は互いにシネルギズム（超加成性または相乗作用）を示すと云い、それ自身では非常に効果の少ない、または全然効果のない成分を第2成分に対してシネルギストと呼ぶ。シネルギズムの逆がアンタゴニズムである。これらの共同効果を表1に定義する。

表1 抗酸化剤 A, B の組合わせ効果

事 項	抗 酸 化 剤 濃 度		効 果
	[A]	[B]	
加 成 性 アンタゴニズム シネルギズム 実 用 的 な シ ネ ル ギ ズ ム	1	—	a_1
	—	1	b_1
	2	—	$a_2(=2a)$
	—	2	$b_2(=2b)$
	1	1	a_1+b_1
	1	1	$<(a_1+b_1)$
	1	1	$>(a_1+b_1)$
	1	1	$>(a_1+b_1)>b_2$

II. 抗酸化剤の分類

抗酸化剤の分類は、たとえば¹⁾があり、それぞれの例を示すと、

1) 連鎖禁止剤（フェノール類、芳香族アミン類、銅ステアレート、銅ナフテネート）

2) 過酸化分解剤（メルカプタン、硫化ジアルキルフェノチアジン、アルキルキサンテート、ジアルキルジチオリン酸塩、アルキルジチオカルバメート、アルキル

トリフェニルホスファイト、セレナイド、サルファイド）

3) 金属不活性化剤（N-N' ジサリチリデンエチレンジアミン、ジアリル-*p*-フェニレンジアミン、ヒドロキシフラボン）

4) 紫外線吸収剤（2・ヒドロキシベンゾフェノン、チヌビン）の4種類のものがある。

パーオキシド類の強力な分解剤は強力なフリーラジカル禁止剤と同じような働きをし、すでにかなり酸化をうけている基質が、さらに酸化をうけるのを防ぐ²⁾。他方弱いフリーラジカル禁止剤は酸化開始前に添加されなければほとんど、または全然効果がない^{2,3)}。これらの挙動の一つには禁止剤とパーオキシラジカルの反応速度が小さいため、また一つには基質が酸化をうけるにつれてパーオキシラジカルの反応性が減少するので、酸化後期には禁止剤ラジカルIは他の連鎖伝播体と比較しうるほどの基質に対する反応性をもっているためである。

酸化中異なった時点で基質に抗酸化剤を添加したときの効果とパーオキシド分解能とをもとにして抗酸化剤は三つのグループに分類される^{4,5)}。グループIの抗酸化剤は酸化開始前に加えられたときにのみ有効で、ヒドロパーオキシドとは反応しないでR・と反応する。グループIIの抗酸化剤は、いつ加えても有効でヒドロパーオキシドの分解を促進しRO₂・と反応する。グループIIIの抗酸化剤は酸化開始前または酸化初期の自触段階に加えられたときにのみ有効で、パーオキシドの分解剤としては余り有効でない。またR・とRO₂・とともに中程度に反応する。また各グループからの一つずつの例をもとにしてグループIIのものはだめだがグループIとIIIの抗酸化剤はアセチルパーオキシドの分解で生じたメチルラジカルによって開始されたWhite oilの酸化を禁止し、またグループIのものはだめだがグループIIとIIIの抗酸化剤はキュメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテネートから生じたキュミルラジカルによ

* 広島大学工学部応用化学科（広島市千田町3）

て開始された酸化を禁止するということが報告されている。

抗酸化剤がこのような型に分類できるということに疑いの余地はないが、それらの属するグループは基質および反応条件によって変わることが多い。

III. 超加成性の起る理由

フリーラジカル禁止剤の混合により抗酸化能力が増すと云う経験はちょっと考えてみると逆説的に思われる。実際文献では重要な経験として認識され、かつ組織的方法で⁶⁾まとめられているが、これらの異常な現象を説明する一般的基礎理論を述べている文献は少ないように思われる。これらの現象は立体的な因子と活性化エネルギーとの項で説明できる。すなわち抗酸化剤反応は $RO_2\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot$ であると仮定する。これは一般に受け入れられている⁷⁾。AH を変えるときこの発熱反応の活性化エネルギーは原則として A-H の結合解離エネルギーがふえるにつれて増大する。禁止反応の速度定数は動力学理論にしたがってつぎのように表わされる。

$$K = PZ_0 e^{-E/RT}$$

ただし P は立体因子, E は活性化エネルギー。

禁止剤無添加のときの自動酸化において立体因子の問題は、ある程度注目をあびているが⁸⁾一方この考えは禁止剤を添加したときの自動酸化禁止反応においては多分この系の複雑さがさらにます結果として、無視されてきたように思われる。遷移状態において回転の自由が束縛されると立体因子は非常に小になる。このような低い立体因子は2つの長鎖分子の間の衝突においてあらわれる。実際自動酸化の成長反応において $RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$ のみならず、停止反応 $RO_2\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow$ 生成物における場合にも当てはまる。溶液中で2つの複雑な有機ラジカルを含む反応に対して理論の 10^{12} の代りに 10^7 の頻度因子が通常であることが見出されている。アスコルビン酸がその酸化還元電位とその酸化生成物の安定性の観点からのみ考えると、酸化還元電位が抗酸化剤の A-H の結合解離エネルギーと禁止剤反応 $RO_2\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot$ の活性化エネルギーと密接に関連しているから非常に効果的な抗酸化剤であると期待できる。しかしながらこの接近は完全に立体因子を無視している。アスコルビン酸自体は抗酸化剤として十分有効でない(ある種の金属触媒存在下に実際に親酸化剤(Pro-oxidant)として働く)という事実は低い立体因子に原因しているであろう。しかし同様な理由はセミキノンラジカルとアスコルビン酸との反応に適用できるだろう。

2つの抗酸化剤 AH と BH があり、かつ BH の結合解離エネルギーが AH のそれより小であるとしよう。またさらに自動酸化 $RO_2\cdot$ ラジカルが低い立体因子のゆえにゆっくりと BH と反応すると仮定しよう。主反応は

の2つである。BH 間の結合解離エネルギーは低く、つぎの副反応(仮定反応)は低い立体因子を有する。

さらに生じた $A\cdot$ はつぎの“禁止道”による、

$A\cdot$ ラジカルは本質上減少する。フェノール性活性剤 AH とアスコルビン酸 BH との結合は、シネルギズムの典型的例である。BH は AH よりはるかに劣位であるから AH を抗酸化剤として BH をシネルギストと考えるのが通例である。2つのフェノール性抗酸化剤の混合物は同様にシネルギズムを表わすが、その程度は上に述べたフェノール系抗酸化剤とアスコルビン酸との結合効果に及ばぬ。重要なシネルギスト作用の条件は禁止

反応において2つの抗酸化剤のうちの1つ(同時に XH で表わされる)は低い活性化エネルギー(低い結合解離エネルギーに起因)と同時に他より低い立体的因子を表わす。この低い立体因子は“シネルギスト”および1次的抗酸化剤から導かれたラジカルを含む反応において同時に等しくは実現されないのである。原理上この仮説は鉄とか銅⁹⁾のような混合金属触媒による促進効果の説明でも同様にできる。

また一説としてつぎのような考え方もある。おそらく相乗性のある抗酸化剤の混合物の大部分は、一つの成分がパーオキシ酸分解剤として、他の成分がフリーラジカル禁止剤として作用する。後者は長い反応連鎖の形成を妨げるがそれでもやはりある種のハイドロパーオキシ酸が反応 $RO_2\cdot + IH \longrightarrow RO_2H + I\cdot$ によって生成される。もしこのハイドロパーオキシ酸がフリーラジカルに分解せず、パーオキシ酸分解剤と反応するなら、この抗酸化剤は互いに補いながら作用することになる。その上パーオキシ酸分解剤自身はパーオキシラジカルによって酸化をうけやすく^{10,11)}それゆえその効果はフリーラジカル禁止剤の存在下で増す。この型の相乗作用のもっともよく知られている例はフリーラジカル禁止剤とリン酸、有機リン酸塩を含めてそのイオウまたはリン型のパーオキシ酸分解剤との併用である^{12,13,14)}。一般に天然の含イオウ化合物と潤滑油の中に存在する多核芳香族化合物との間でみられるシネルギズムは、イオウ化合

物のスルホン酸への酸化(パーオキサイド分解反応)のためと思われる、これに続いて芳香族ヒドロパーオキシドのフェノール系禁止剤への酸触媒による転位が起る。二つまたはそれ以上の官能基をもつ(たとえば OH と NH, OH と S 等々)抗酸化剤の高性能はまた疑いもなく各官能基で異なった禁止反応が起ることに関係している。

相乗作用を起す第3の機構はシネルギストから活性水素をパーオキシラジカルへ与えてしまったフリーラジカル禁止剤へ水素原子が移動するという機構である。すなわち

$$I\cdot + SH \longrightarrow IH + S\cdot$$

ここで SH はシネルギストを示す。この機構はフリーラジカル禁止剤の混合物の場合に特に支持されるようにみえる。というのはより効果の少ない成分でも共鳴によって安定化しえるフリーラジカル $S\cdot$ を与えるからである。この型の反応 2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノキシラジカル ($I\cdot$) とフェノール類, ナフトール類 (243) 他の 4-置換-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール類およびヒドロゾベンゼン (75) との間において見られる。

両成分が等量のとき、これらの反応による相乗作用が強い方の禁止剤濃度の 2 倍のときの効果より大となるということはない。しかし 2,6-ジ-*tert*-ブチルメチル-4-フェノール (BMP) とある種の効果のより少ない、立体障害のないフェノール系およびアミン系禁止剤による 160°C における炭化水素油の誘導期間におよぼす相乗効果は BMP の濃度 2 倍において観測される効果よりも大であるということが示されている。たとえば、つぎの禁止剤 (濃度 5×10^{-4} mol) のみ用いたときおよびこれらを 5×10^{-4} mol の BMP とともに用いたとき得られた誘導期間 (min) はそれぞれ *p*-メトオキシアニリン 30, 305; ジフェニルアミン 45, 325; *p*-メトキシフェノール 60, 345; N-フェニル- β -ナフチルアミン 80, 335; N-フェニル- α -ナフチルアミン 125, 330 で他方 BMP の濃度 5×10^{-4} および 10^{-3} mol における誘導期間はそれぞれ 170, 275 min である。それゆえこのように明らかに恵まれた条件下でも水素の移動のみが相乗作用の原因となるのではなく、これらの立体障害のない禁止剤の禁止能力のか

なりの部分は、それらのパーオキサイド分解能によっていると結論されねばならない。しかし観測されるシネルギズムと種々の禁止剤のパーオキサイド分解速度との間に非常によい相関関係があるわけではない。相関関係がないのは主に次の二つによるのであろう。第一に、かなり弱いパーオキサイド分解剤である立体障害のない禁止剤はまた同時にかなり弱いフリーラジカル禁止剤でもあるからである。というのは両反応の速度は分子の反応中心の電子の易動度に依存しているからである^{15,16}。それゆえそのような化合物は強いパーオキサイド分解剤によって示されると同じ程度の BMP との相乗効果を示す。というのは後者においてはそのより多い部分がフリーラジカルによって破壊されるからである。第二に、二つの禁止剤から生じたラジカルは速い cross-combination 反応すなわち

の反応をうける。もしこの反応の速度が二つの自己再結合反応のそれよりも大であるなら、両禁止剤からのラジカルはパーオキシラジカルと反応するのが妨げられ、それゆえ組合せ禁止剤の禁止能力は減少する。この効果はシネルギズムを促進する要因に打ち勝つに十分なほど大きいかも知れず、その場合二つの抗酸化剤は互いにアンタゴニストとして働く。

IV. フリーラジカル禁止剤——フリーラジカル禁止剤の組合せ

理論的に非常に興味があるのは、ふつう明らかにフリーラジカル禁止剤とみなされているものの組合せである。観測される効果が加成的であるか、アンタゴニズムを示すか、シネルギズムを示すかは用いられる禁止剤および基質によって変わる。既述のようにフリーラジカル禁止剤は一般にヒドロパーオキシドを分解する能力がある¹⁵。この反応の速度は 2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールのように高度に立体障害をうけたフェノール類では非常に小さい。それゆえ高度に立体障害をうけたフェノール類を一成分としてシネルギズムが観測される時には芳香族アミン^{17,18}または他のフェノール類¹⁹であろうところの第二の成分はおそらくパーオキサイド分解剤として働くのであろう。シネルギズムはまた立体障害のないフェノール類の混合物^{20,21,22}や、立体障害のないフェノールとアミン系禁止剤の混合物^{23,24,25}およびアミン系禁止剤の混合物においても²⁶みられる。これらの場合もまた、一成分はパーオキシドの分解剤として、他の成分はフリーラジカル禁止剤として作用するのであろう。

この型のシネルギズムのおもしろい他の例は、鉱油類の耐酸化性がアルキルジチオカルバメート、アルキルジチオホスフェートまたはアルキルキサンテートの鉄、ニッケルまたはコバルト誘導体と、銅ナフテネートまたは銅ステアレートとの混合物によって促進される²⁷⁾という報文である。最初の成分はパーオキサイド分解剤として作用し、二番目の成分は酸化促進剤としてではなくフリーラジカル禁止剤として作用する銅の例である。しかしこの系では銅化合物の濃度には限界点があり、ある濃定以上では触媒として作用する。またナフテン酸銅またはコバルトをフェノール系抗酸化剤と併用すると抗酸化力を高める例もある²⁸⁾。

V. フリーラジカル禁止剤——パーオキサイド分解剤の組合わせ

それ自身ではフリーラジカル禁止剤の作用をもたない非常に多くのアミン類（すなわち、第一級、第二級および第三級アルキルアミンおよび第四級アルカリルアミン）は、立体障害のあるフェノール類とともに^{29, 30)}、または立体障害のないフェノール類とともに^{31, 32)}、または芳香族アミンとともに³³⁾用いてパーオキサイド分解剤の役目を果たすことが明らかになっている。このようにアルキルアミン類とフリーラジカル禁止剤との間にシネルギズムが起ることは¹⁷⁾自動酸化においてフリーラジカルを生成するようなアルキルアミン-ハイドロパーオキサイド間の反応は比較的重要でないことの証明をさらに与える。たとえばポリアルキレンポリアミン類は食用脂および食用油の安定化に対するフェノール系抗酸化剤の効果を促進するが³⁴⁾、他方それらは第三級ハイドロパーオキサイドを急激に分解してフリーラジカルを与える³⁵⁾。これらの挙動の差異はこの油脂中では異なった型のハイドロパーオキサイド（第三級でない）が生成するため起ると思われる。すなわちこれらのアミン類（およびアルキルアミン類）は主に非ラジカル過程によって第二級ハイドロパーオキサイドを分解するらしいが、第三級ハイドロパーオキサイドとはフリーラジカルの生成がいちじるしくなる。しかしアルキルアミンは α -水素を容易にフリーラジカルに移動させこの過程もフリーラジカル禁止剤とのシネルギズムに寄与する。

これらの型にはフェノールあるいはアミンとパーオキサイド分解剤との組合わせがあり、表2にホワイト鉱油³⁷⁾中でパーオキサイド分解剤と連鎖停止剤との組合わせたときの効果を示した。この型の超加成性もポリプロピレンの安定剤として最近重要となった。表3にこの1例を示した。

表2 155°Cのホワイト鉱油中でのラジカル禁止剤とパーオキサイド分解剤とのシネルギズム

$[(\text{HexO})_2\text{PSS}]\text{Zn}$ (%)	誘導期 (hr)
—	—	0.5
0.0033	—	6.0
—	0.025	12.7
0.003	0.025	47.5
0.0067	—	12.7
—	0.025	12.7
0.0067	0.025	55.0
$[(\text{HexO})_2\text{PSS}]\text{Zn}$ (%)	誘導期 (hr)
—	—	0.5
0.0067	—	16.1
—	0.025	12.7
0.0067	0.025	38.2
$(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21})\text{S}$ (%)	誘導期 (hr)
—	—	0.5
0.0067	—	12.7
—	0.025	12.2
0.0067	0.025	54.7
$s\text{BuNH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NHsBu}$ (%)	誘導期 (hr)
—	—	0.5
0.0067	—	12.7
—	0.0067	16.1
0.0067	0.0067	17.0

表3 ポリプロピレン中へのフェノール系抗酸化剤とジラウリルチオジプロピオネートとの超加成性

フェノール (%)	サルファイド (%)	ロウ化 130°C (hr)	時間 110°C (day)
—	0.5	72	26
0.5	—	72	25
0.5	0.5	1350	7125

VI. パーオキサイド分解剤——パーオキサイド分解剤との組合わせ

パーオキサイド分解剤の混合物がシネルギズムを示すこともまた報告されている^{38, 39, 40)}。たとえば、フェノール類の混合物から合成されたアルキルトリフェニルホスファイトは単一成分のどれよりも鉱油の抗酸化剤とし

て有効である³⁸⁾。同様の効果がパーオキサイド分解剤として知られているサルファイドおよびセレンアイドの混合物においても見られる。というのは強酸の触媒作用によってセレンオキサイドはサルファイドをスルホキサイドに変え、これ自身はサルファイドよりも有効な⁴¹⁾パーオキサイド分解剤であるセレンアイドに還元されるからである⁴²⁾。

VII. シネルギストとしての金属錯合試薬

金属錯合試薬が、この探求の目的に対してシネルギストと呼ぶべきかどうか議論の余地のあるところだが、シネルギズムの形式上の定義がしばしばフリーラジカル禁止剤プラス金属錯合試薬（同様にメタルキレート試薬と云われることもある。）を含んでいる系に遭遇するのである。このシネルギズムのタイプの基本的な姿は“金属錯合試薬は一部分親酸化剤 (Proxidant) 不純物を不活性化する”点にある。一般に単純な脂肪酸塩として存在する金属を不活性化するのであってメタルポロフィンのような（これはしばしば最も有効な触媒として働く）さらに複雑な構造として働くのではない。間接的に親酸化剤のパーオキサイド汚染に影響を与えるのみである。リノール酸のベンゼン中での自動酸化系でリンゴ酸はステアリン酸コバルトを不活性化するがオクタメチルテトラゾポルフィン-Co または銅および鉄フラトシアン⁴⁴⁾のような触媒については効果がない。フリーラジカル禁止剤はすべての親酸化剤不純物に対して保護をするためには必要であるが自動酸化系では極微量の金属を不活性化する金属錯合試薬がこの役目を果す。金属の異なった原子価状態を含む電子移動反応においてフリーラジカルが産出されるから、それらの電子移動に関して不安定性を減少するところの金属錯合試薬 (metal complexing reagent) は金属を不活性する性質を持つ。この際は酸化還元電位に関する効果から全然離れて考えた場合である。錯合は非常に顕著な効果で特殊な金属を含んでいる連鎖開始反応を禁止または助長する。しかしながら一般にただ一つの原子価状態は錯合により非常に安定になるときに酸化還元ラジカルおよびラジカル-イオンの双方とも含んでいる反応の大部分が抑制される。その際フリーラジカルキャリアの産出も減少する。クエン酸、リンゴ酸、酒石酸のような有機ヒドロキシ酸との錯合体形成は原子価状態と（ポルフィン誘導体のような複雑な形で存在するのでなかったら）不活性な重金属触媒との間の電子移動反応に関して不安定性を減少させるだろう。同様な効果はエチレンジアミンテトラ酢酸やその誘導体や多くの他のキレート剤についてもえられている。非常に参

考になる文献が最近⁴⁴⁾出て錯合常数 (complexity constants) を特集している。ポルフィン錯合体の反応性は中心の原子が完全に錯合体の中に頭をうずめているから顕著である。この問題は興味あるが、量子学的トンネルにより、または錯合体の周囲の1個の電子により、またはトランスファーにより、そのうち原子価の変化がどの原因により中心の金属原子に起るか余りははっきりしない。有機のヒドロキシ酸のような金属錯合試薬はシネルギストとして大きな価値をもつが、一方フチ充テン物 (hem pigment) を含んでいる重金属ポルフィン触媒に対して完全に非能率的である。

VIII. フェノール——金属不活性化剤との組合わせ

食品工業では以前からフェノール系抗酸化剤とヒドロキシジカルボン酸⁴⁵⁾、アミノ酸^{46,47)}、ポリアルコール（ソルビトール）⁴⁸⁾やその他金属と錯塩を作るリン酸のような試薬とを組合わせて用いられている。(1) のようなヒドロキシフラボンでは一分子間に2つの作用があ

る。連鎖停止剤であり、金属と錯塩を作る試薬でもあるジアリル-*p*-フェニレンジアミン (2)- β -ジナフチル) はゴムで特に有効な単独で自動超加成性のある抗酸化剤である。

IX. フリーラジカル禁止剤またはパーオキサイド分解剤——無効物との組合わせ

その他の多くの添加剤の組合わせがシネルギズムを示すことが報告されている。この組合わせのいくつかは、一つの成分がフリーラジカル禁止剤で他の成分がパーオキサイド分解剤であることを示しているが、すべての結果がこのようにして説明されているわけではない。シネルギズムの起る一般的な原因からの興味あるズレは、フリーラジカル禁止剤がまた強力なパーオキサイド分解剤でもあるときにしばしば観測される。この場合には、禁止剤の挙動はしばしばそれ自身は全く効き目のない化合物を添加することによって改良される。添加物それ自身は効き目がないのであるから、それがハイドロパーオキサイドと錯合体をつくり、フリーラジカルへの分解を妨げるとは考えられない。というのはそのような錯合体は一般にパーオキサイドの分解を促進するからである。これらの添加物は、それゆえ禁止剤を保存するかまたは再生

するに違いない。保存は弱い添加物、禁止剤間の複合体を伴うようにみえ、この錯合体はもはやパーオキサイドとは反応しないが、フリーラジカルとはなおかつ反応する。このようにして禁止剤は、もっとも重要な役目のために保存される。この機構は上述のシネルギズムのいくつかの例にも適用される。禁止剤再生は一般に添加剤から禁止剤ラジカルへの水素移動を伴うに違いない。筆者らの実験によるとそれ自体無効物である表面活性剤がシネルギストになりうるものもこれらの例である⁴⁹⁾。

X. 紫外線吸収剤-フェノールおよび紫外線吸収剤-パーオキサイド分解剤との組合わせ

紫外線吸収剤とパーオキサイド分解剤や連鎖停止剤と組合わせてポリセン中で用いる方が紫外線吸収剤を単独で用いるよりもずっと紫外線に安定な系が得られると最近の patents にある⁵⁰⁾。この例を表4に示す。

表4 ポリセン中での連鎖停止剤およびパーオキシ分解剤と2-ヒドロキシベンゾフェノンとの超加成性

添 加 剤	濃度 (%)	C=0 が10単位になる時間 (hr)	伸長度を50%失う時間 (ウェザータ) (hr)	14ヵ月戸外にさらしたものの伸長度 (%)
なし		1	120	9
A ジラウリルジプロピオネート	0.5	2	—	11
B Zn-ジブチルチオカルバメート	0.5	—	400	—
C ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン	0.5	—	—	10
D 2-ヒドロキシ-4-n-オクチルベンゾフェノン	1.0	—	—	42
E 2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルベンゾフェノン	1.0	18	700	80
F A+E	1.5	729	—	110
G C+D	1.5	—	—	100
H B+E	1.5	—	1500	—

IX. アスコルビン酸の諸問題

天然の禁止剤を含まない食用油、食用脂においては、アスコルビン酸およびシトロン酸は一般に自動酸化禁止剤としては全く効果がない⁵¹⁾。これらは不純な基質中では弱い効果を示すが、これはおそらくこん跡程度の天然の禁止剤によるか、またはそれらの金属キレートをつくる能力によるのであろう^{21,52)}。これらの酸はフェノール系禁止剤特に天然産で広く用いられているところの nordihydroguaiaretic acid およびトコフェロール (Vitamin E)⁵³⁾ による脂肪の安定化に対していちじるしいシネルギズムを示す^{22,54)}。これら天然産のフェノール系抗酸化剤およびそれらの酸化生成物は強力なパーオキサイド分解剤であろうが^{14,55)}、シトロン酸またはアスコルビン酸の存在下ではこの反応は抑えられる。それゆえ

これらの酸のシネルギズムはフリーラジカルとのみ反応する禁止剤との弱い錯合体の生成によるのであろう。この機構はおそらくこれらの酸のエステルとフェノール系禁止剤とのシネルギズムにもまた説明を与える⁵⁶⁾。たとえばトリステアリルシトレートは *tert*-ブチルヒドロキシアニソールまたは没食子酸ラウリルによる石油ワックス類の自動酸化禁止に対してシネルギストである⁵⁷⁾。しかしこのシネルギズムの複雑さは、同じ基質においてシトロン酸ではほとんど効果がないのにトリステアリルシトレートは没食子酸プロピルをトリイソプロピルシトレートは没食子酸ラウリルおよびプロピルをアンタゴナイズするという事実によって示される。ヒドロキシ酸類およびそのエステル類もまたおそらく同様の機構で芳香族アミン系フリーラジカル禁止剤とシネルギズムを示す。たとえばアスコルビン酸とパルミチン酸のアスコルビン酸エステルは N,N'-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミ

ンによる自動車用潤滑油の安定化に対してシネルギストとなる⁵⁸⁾。nordihydroguaiaretic acid およびトコフェロールは低濃度では脂肪の酸化の禁止剤としてのみ作用するが、ある限界濃度以上では酸化促進剤となり、これはおそらく他の報文に示されているような¹⁴⁾フリーラジカルを与えるハイドロパーオキサイドとの反応によるよりもむしろ、 α -炭素-水素間結合の分子状態素による直接酸化攻撃のためであろう。シトロン酸およびアスコルビン酸は禁止剤からつくられたパーオキシラジカルの高い禁止能力をもつポリヒドロキシフェノール類への転位を促進させる触媒となるに十分な強酸である。この反応は接触的であるからこれらの酸それ自身が直接

酸化をうけやすい高濃度においてよりもむしろ低濃度の方がより大きいシネルギズムがある⁵⁹⁾。ヒドロキシ酸の代りにリン酸を用いた系では、脂肪のハイドロパーオキシドの直接分解が同時に起っているけれども⁵⁹⁾観測されるシネルギズムの原因は疑いもなく、部分的にはこの転位である。リン酸は活性化された脂肪分子から過剰のエネルギーを吸収するにすぎないという提案⁶⁰⁾はもっともらしくない。

シネルギストによって水素が供給されるため起るシネルギズムは、最初アスコルビン酸とキノン類の混合物による脂肪酸化禁止に説明を与えるため提案された。というのは両成分はそれ自体不活性であるからである。アスコルビン酸は誘導期間中に非常に速やかに消失し、この酸またはその酸化生成物はキノンをセミキノンまたはヒドロキノンに還元し⁶¹⁾それらがパーオキシラジカルと

反応すると考えられる。アスコルビン酸およびシトロン酸はおそらく水素供給体として作用する。というのはこれはフリーラジカルを捕獲し自己誘起分解反応を抑えることによって真空中での脂肪ヒドロパーオキシドの分解速度を少し減少させるからである¹⁴⁾。水素の供給はアスコルビン酸とトコフェロールとの間のシネルギズムにまで適用された^{6,62)}。この系ではアスコルビン酸はトコフェロールの存在下では、それが無いときに比べてもっとゆっくり分解する⁵³⁾。このことからこの酸は水素貯蔵庫 (hydrogen reservoir) として作用しないことが結論される。しかしこの結論はトコフェロールもまたパーオキシラジカルの安常状態濃度を下げることによってこれらのラジカルによるアスコルビン酸の酸化速度を下げる (すなわち酸および禁止剤は相互に相手の消費を妨げる) から正当ではない。この水素供給反応は他のいくつかの混合物についてもあてはまるようにみえる。たとえば α -アミノ酸類 (β -アミノ酸類ではダメ) はフェノール系抗酸化剤に対する強力なシネルギストである^{63,64)}。ヒマワリ油のヒドロキノンで禁止された自動酸化に対する α -アラニンの作用は Pyrrolic acid への酸化的脱アミノ化によると報告されており、この Pyrrolic acid は酸化されたヒドロキノンを還元する能力がある。立体障害のあるフェノール類に対するアルキルホスホネートのシネルギズムもまた一部はこの理由によるのであろう⁶⁵⁾。

XII. シネルギズムとアンタゴニズムの

実験データの解釈法

ある基質中でシネルギズムを示す2つの添加剤が他の基質中では互いにアンタゴニズムを示すかもしれない^{66,67)}。しかしもし両成分が個々に用いたとき有効であるなら、文献に報告されている多くのアンタゴニズムの例は、おそらく実際は加成作用またはシネルギズムであるのに確認されなかったにすぎないものであろう。というのは開始剤のないときには適当な濃度範囲にわたって観測される禁止剤濃度と禁止効果の程度との一次の関係は決してしばしば報告されてきたように一般的に、成立つものではないからである。たとえば炭化水素油の 160°C における自動酸化で、2,6-ジ-*tert*-ブチル-メチルフェノール (BMP) と 2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール (TBP) は 5×10^{-4} mol 濃度においてそれぞれ 170, 110 min の誘導期間を与える。同じ濃度のものを組合わせた抗酸化剤 (すなわち 5×10^{-4} mol BMP + 5×10^{-4} mol TBP) に対しての誘導期間は 230 min で単純な加成性を仮定して計算した値よりもかなり小さい。しかし 110 min の誘導

期間は 2.5×10^{-4} mol の BMP においてもまた観測される。それゆえ混合物中の2つの禁止剤は 7.5×10^{-4} mol の BMP に等しくこの濃度は 230 min の誘導期間を与えることが見出されている。すなわちこれら2つの禁止剤の効果は実際は加成的である。しかし純粋なアンタゴニズムの例は化学的に分類されたすべての型のフリーラジカル禁止剤の間でよくみられる^{24,37,68,69)}。このアンタゴニズムはおそらく一般に速い cross combination 反応による禁止剤から生じたラジカルの破壊のためであろう。その結果としてこれらのラジカルはもはやパーオキシドラジカルを破壊するのに役立たない。ある場合には特にかなり酸性のフェノール類とかなり塩基性のアミン類とを用いるときには (たとえばフェノールと 2,4-ジ-メチルアニリン²⁴⁾、アンタゴニズムはまた部分的にあるいは完全にパーオキシラジカルに対して反応性のない2つの禁止剤の間の錯合体の生成によるのであろう。フェノール系およびアミン系抗酸化剤に対しての脂肪酸類のアンタゴニズム^{24,70)}もまた錯合体生成のためであろう。そうでないなら脂肪酸から直接のまたはヒドロパーオキシドの誘起分解による^{71,72)}フリーラジカル生成のためであろう。しかしながらシトロン酸とアスコルビン酸とが何ゆえこれと同じように作用しないのかを示すのは困難である。アンタゴニズムはまたしばしば強い方の禁止剤から弱い方の禁止剤ラジカルへの水素移動によることもある。これはしかしふつうには起らない過程である。というのは強い方の禁止剤がまず最初に消費される傾向にあるからである。

XIII. む す び

シネルギズムは必然的に抗酸化剤の二つの成分が禁止中に異なった役割を果たすことを示している。さらにある抗酸化剤混合物が示すシネルギズムは一つ以上の原因によるものと思われる。例をあげれば、フリーラジカル禁止剤とパーオキシドを分解しかつ水素を与えることのできるシネルギストの組合わせなどがある。アンタゴニズムは両成分が互いに直接に作用しあうことを示している。かなり広い濃度範囲で二つのそれぞれ禁止能力のある成分に対して真の加成性が成り立つことは、それらの両成分ともただ一つの禁止反応で作用することを示している。(昭和39年9月3日受理)

文 献

- 1) 根来, 化学と工業 17 859 (1964)
- 2) K.I. Ivanov, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* 102 551 (1955)
- 3) A. Robertson, *Trans. Faraday Soc.* 42 201

- (1946)
- 4) I.V. Rozhkov, *Khim. i Tekhnol Topliva i Masel* (1957)
- 5) K.I. Ivanov, *Trudy Nauch-Tekh Soveshchaniya* 239~47 (1960)
- 6) C. Golumbic, *Oil and Soap* **23** 184 (1946)
- 7) D.S. Davies, *J. Chem. Soc.* 4926, 4931, 4932, (1956)
- 8) C.H. Bamford, *Nature* **163** 256 (1949)
- 9) N. Uri, *Chem. Rev.* **50** 375 (1952)
- 10) D. Barnard, *Chem. & Ind.* London 918 (1958)
- 11) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1243 (1959)
- 12) B.D. Beitchman, *J. Research Natl. Bur. Standards* **64C** 13 (1960)
- 13) R.E. Henze, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **34** 1 (1957)
- 14) O.S. Privett, *J. Am. Oil Chemists Soc.* **31** 281 (1954)
- 15) K.U. Ingold, *J. Phys. Chem.* **64** 1636 (1960)
- 16) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 228 (1958)
- 17) De Pree, *U.SP.* 2, 729, 691; *CA* **50** 10437 (1956)
- 18) C.C. Shepherd, *USP* 2, 865, 722; *CA* **53** 5660 (1959)
- 19) R.E. Knowlton, *BP* 796, 603; *CA* **53** 2602 (1959)
- 20) J.A. Chenicek, *USP* 2, 843, 495; *CA* **52** 17687 (1958)
- 21) W.M. Gearhart, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **32** 287 (1955)
- 22) H.R. Kraybiel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **26** 449 (1949)
- 23) P.L.W. Crawley, *BP* 793, 813; *CA* **52** 21051 (1958)
- 24) K.U. Ingold, *Ind. Eng. Chem.* **51** 1319 (1959)
- 25) E.B. Oldenburg, *USP* 2, 796, 336; *CA* **51** 17152 (1957)
- 26) M.R. Brimer, *USP* 2, 496, 930; *CA* **44** 5585 (1950)
- 27) Mond Nickel Co. Ltd. *BP* 779, 825; *CA* **52** 717 (1958)
- 28) E.G. Foehr, *USP* 3, 018, 248
- 29) G.O. Pruett, *USP* 2, 809, 164; *CA* **52** 4614 (1958)
- 30) A.H. Smith, *USP* 2, 917, 377; *CA* **54** 10309 (1960)
- 31) J.A. Chenicek, *USP* 2, 793, 944; *CA* **51** 14253 (1957)
- 32) H.S. Olcott, *Nature* **183** 1812 (1959)
- 33) T.B. Mc Coy, *USP* 2, 742, 349; *CA* **50** 11658 (1956)
- 34) J.A. Chenicek, *USP* 2, 738, 281; *CA* **50** 15002 (1956)
- 35) G.S. Whitby, *Ind. Eng. Chem.* **42** 445, 452 (1950)
- 36) G. Scott, *Chem. & Ind.* **16** 281 (1963)
- 37) G.N. Hennerly, *Ind. Eng. Chem.* **48** 1917 (1956)
- 38) M. Kerasimov, *CA* **58** 8047 (1960)
- 39) K.R. Hargrave, *Proc. Roy. Soc (London)* **A 235** 55 (1956)
- 40) S.C. Scanley, *S.A.E. Journal* **107c** 13 (1958)
- 41) G.H. Denison, *Ind. Eng. Chem.* **41** 944 (1949)
- 42) D. Barnard, *Chem. & Ind.* (London) 1603 (1959)
- 43) N. Uri, *Nature* **177** 1177 (1956)
- 44) J. Byerrum, "Stability Constants" *Chemical Soc.* (London) 1957
- 45) E.N. Frankel *J. Agric. Chem.* (1959) **7** 438
- 46) D.F. Clausen, *J. Am. Chem. Soc.* **24** 403 (1947)
- 47) G.M. Watts, *Arch. BioChem.* **1951** 80, 110
- 48) H.J. Dutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1949) **26** 441
- 49) 根来 他, *工化* **67** 1168, 1172, 1175 (1964)
- 50) Eastman Kodak., *USP* 2, 972, 597, 2, 972, 596
- 51) C. Golumbic, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1279 (1941)
- 52) C.D. Evans, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **36** 73 (1959)
- 53) O.S. Privett, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **31** 321 (1954)
- 54) Bell, *USP* 2, 739, 066; *CA* **50** 10432 (1956)
- 55) Swift, *Oil & Soap* **19** 176 (1942)
- 56) R.W. Riemenschneider, *Oil & Soap* **21** 47 (1944)
- 57) C.F. Duchacek, *USP* 2, 860, 064~5; *CA* **53** 5663 (1959)
- 58) E.F. Hill, *USP* 2, 833, 634; *CA* **52** 13242 (1958)
- 59) O.S. Privett, *J. Am. Oil Chemists Soc.* **31** 169, 225 (1954)
- 60) V.P. Calkins, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 384 (1947)
- 61) J.E. Luvalle, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 1821 (1947)
- 62) H.A. Mattil, *Oil and Soap* **22** 1 (1945)
- 63) D.F. Clausen, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **24** 403 (1947)
- 64) W., Heimann *CA* **49** 14346 (1955)
- 65) G. Knapp, *Ind. Eng. Chem.* **53** 63 (1961)
- 66) Z. Massey, *J. Inst. Petrol* **44** 336 (1958)
- 67) H.S. Olcott, *Nature* **183** 1812 (1959)
- 68) Z.R. Dugan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **33** 527 (1956)
- 69) H.S. Olcott, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **35** 159 (1958)
- 70) H.S. Olcott, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **35** 597 (1958)
- 71) J.L. Bolland, *Trans. Faraday Soc.* **42** 236 (1946)
- 72) A.J. Chalk, *Trans. Faraday Soc.* 1214, 1235 (1957)