報 文

不飽和脂肪酸メチルエステルの自動酸化 (第 1 報)
モノエン化合物

池 田 展 雄・福 住 一 雄

名古屋大学工学部応用化学科 (名古屋市千種区不老町)

Autoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters. I.

Monoene Compounds

Nobuo IKEDA and Kazuo FUKUZUMI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furō-cho, Chikusa-ku, Nagoya)

Methyl oleate and methyl elaidate were autoxidized in the conditions free from natural antioxidants and metals. The autoxidation of methyl oleate gave the rate 10.4 times as fast as that found for methyl elaidate in comparison of the induction period, and 2.2 times in comparison of the rate of the oxidative weight increase and the hydroperoxide formation rate after the induction period. Results from analyses of the various autoxidation products from oleate and elaidate showed that the autoxidation products from oleate were formed in a shorter interval of autoxidation in comparison with those from elaidate, but the amount of the autoxidation products from oleate was similar to that from elaidate if the autoxidation products were compared at the same autoxidation level (oxidative weight gains). These results showed that the different rates of the autoxidation between oleate and elaidate resulted from the different affinity of oxygen molecule with the olefinic double bond of substrates (equations 7 and 8).

1 結 言

種々の不飽和脂肪酸エステルの自動酸化については多数の報告があり、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化についても研究^{1)~3)}されている。しかし、これらの研究においては、自動酸化速度等の動力学的なデータが、必ずしも自動酸化生成物から見た自動酸化機構との関連において研究されていない。従って種々不飽和脂肪酸エステルの自動酸化において測定されている動力学的なデータが、自動酸化機構のいかなる差に基づいているのか推定の域を出ていない。更に、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に関して、その幾何構造上の差が自動酸化動力学データ及び自動酸化生成物に与える影響について検討した例はない。本研究においては、天然抗酸化剤及び金属を含まないオレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化を一定条件下で行い、それらの自動酸化機構及び幾何異性体の自動酸化に与える影響を自動酸化速度及び自動酸化生成物から詳細に検討した。

2 実 験

2.1 原 料

自動酸化基質として、オレイン酸メチル (GLC 純度 99.8%) をオリブ油脂肪酸から、尿素付加体形成、メチルエステル化及び微量の過氧化物、色素を除くために *n*-ヘキサン中ケイ酸を用いたカラムクロマトグラフィーによって調製した。エライジン酸メチル (IR 純度 99.9%) は、市販のエライジン酸をエタノール中で 3 回再結晶し、メチルエステル化して調製した。これらの自動酸化基質が天然抗酸化剤及び金属を含まないことを塩化鉄 (Ⅲ)-2,2'-ビピリジン法⁴⁾及び原子吸光分析により確認した。

2.2 自動酸化

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチル (1.5000~1.5005 g) を 4.1 cm 径のビーカーに入れ、30±1°C、10⁻³ mmHg 圧下で 1 h、自動酸化試料に微量含まれる揮発成分を除去した後、ふ卵器中、36.5±0.5°C で自動酸化した。試料の自動酸化に伴う重量増加を重量法^{5)~9)}で

測定した。

2.3 分 析

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化機構を検討するため、種々の自動酸化レベルの試料について、IR, UV, NMR, ESR スペクトル、過酸化価値 (POV)、分子量 (MW)、屈折率を測定した。IR スペクトルは島津KK製 IR-27 B 型及び日本分光KK製 DS-402 G 型装置を用いて測定した。試料を四塩化炭素溶液とし、0.10 及び 9.97 mm NaCl セルで測定した。9.97 mm セルは 3.98 g/l 濃度で測定し、 3520 cm^{-1} のヒドロペルオキシル基^{10),11)}及び 3600 cm^{-1} のヒドロキシル基の定量¹²⁾に用いた。ヒドロペルオキシル基に基づく吸収は濃度 66.7 g/l で測定すると分子間会合のため 3450 cm^{-1} に現れ、濃度 3.98 g/l で測定すると分子間会合の開裂により 3520 cm^{-1} に現れた。0.10 mm セルは 66.7 g/l 濃度で、孤立トランス二重結合 (968 cm^{-1})¹³⁾ の測定に用いた。POV はまたヨウ素滴定¹⁴⁾で測定した。UV スペクトルは島津KK製 UV-200 型装置を用いて測定し、 α, β -不飽和カルボニル (223 nm) 量を得た。NMR スペクトルは日本電子光学KK製 JNM-C-60 HL 型 (60 MHz) 高分解能スペクトロメーターを用いて 0.333 g/ml 四塩化炭素溶液で測定した。試料の自動酸化で生じたラジカルの検出及び定量は 20°C での ESR スペクトル (日本電子KK, JES-1 X 型) 測定で行った。MW は日立 Perkin-Elmer 製 115 型装置 (ベンゼン中、試料溶液の蒸気圧降下を測定) で得られた。屈折率はアッペ屈折計を用い、 20°C で測定した。

3 結 果

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に伴う重量増加量の経時変化を Fig.-1 に示す。自動酸化における重量増加変化において、10 mg 重量増加量に至るまでの時間を誘導期とした。誘導期以降では、酸化重量増加量は急激に増加した。誘導期及び誘導期以降での酸化重量増加速度をおおの Table-1 に示す。オレイン酸メチルの自動酸化は、エライジン酸メチルに比して誘導期から見れば 10.4 倍、誘導期以降の酸化重量増加速度から見れば 2.0 倍速やかであった。オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの酸化重量増加量の極大値はほぼ等しく 82 mg であったが、これは、1 mol の

Fig.-1 Weight gain with time in autoxidizing methyl oleate and methyl elaidate. Conditions : $36.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$; oil thickness, 1.03 mm.

基質が 1 mol の酸素分子を吸収すると仮定した場合の理論重量増加量 (163 mg) の約 1/2 にすぎなかった。

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチル各自自動酸化試料の 0.10 mm セルによる IR スペクトルは、(1) 3600 cm^{-1} のヒドロキシル基 (増)、(2) 3450 cm^{-1} のヒドロペルオキシル基 (増)、(3) 1725 cm^{-1} のアルデヒド基 (増)、(4) 1715 cm^{-1} のケトン基 (増)、(5) 重合物形成に基づく $1400 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 間の吸収帯の増加、(6) 968 cm^{-1} の孤立トランス二重結合 (増または減)、及び (7) 913 cm^{-1} の孤立シス二重結合 (減または増) の各吸収帯において変化を示した。ヒドロキシル基の生成量はオレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化において極大値で 0.60% (mol/mol 試料) であった。アルデヒド基の形成は、極大酸化レベル (重量増加量) においてもほとんど無視できる位であった。オレイン酸メチル及びエライジン酸メチル自動酸化試料の NMR スペクトルは、(1) 1.96 または 1.91 ppm の α -メチレン (doublet, 減)、(2) 4.07 ppm のヒドロペルオキシル基のついたメチン (比較的幅広, 増)、(3) 5.24 ppm のビニレン (Seven lines, 減) の各プロトンシグナルにおける変化を示した。オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に伴う、NMR スペクトルにおける α -メチレンプロトンの減少を Fig.-2 に示す。

α -メチレン成分の減少は、比較的酸化を受けやすいオレイン酸メチルで速やかであった。しかし、 α -メチレン成分を時間の代わりに酸化重量増加量に対してプロットすると、 α -メチレン成分の自動酸化に伴う変化は両自動

Table-1 Comparison of induction period and rate, measured by weighing procedure or iodometric analysis

	Weighing procedure		Iodometric analysis	
	Induction period ^{a)} (h)	Rate (mg/h)	Induction period ^{a)} (h)	Rate (meq·kg ⁻¹ ·h ⁻¹)
Methyl oleate	390	0.106	310	3.36
Methyl Elaidate	4040	0.053	3980	1.52

a) Time to gain 10 mg of weight gain or 0.38×10^3 meq/kg of peroxide value.

Fig.-2 Change in α -methylene contents, peroxides values, and radicals with time in autoxidizing methyl oleate and methyl elaidate.

Fig.-3 Relations between oxidative weight gains and peroxide values in the autoxidation of methyl oleate and methyl elaidate, a, a curve for IR, photometric and iodometric peroxide values of autoxidized methyl oleate and methyl elaidate, b, a theoretical curve,

酸化基質でほぼ同様であった。

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に伴うヨウ素滴定及びIRスペクトルから得られたPOV変化をFig.-2に示す。試料の自動酸化に伴うPOV変化は酸化重量増加変化(Fig.-1)と類似した。POVで 0.38×10^3 meq/kgに至るまでの時間を誘導期とし、誘導期以降でのヒドロペルオキシド形成速度と共にTable-1

Fig.-4 Change in isolated trans double bond, molecular weight, α, β -unsaturated carbonyl, and refractive index with time in autoxidizing methyl oleate and methyl elaidate.

に示した。自動酸化試料の酸化重量増加とPOV間の相関をFig.-3に示す。

理論直線は、自動酸化試料に吸収された酸素(重量増加)が定量的にヒドロペルオキシドを形成すると仮定して得られた。重量増加とPOV間の相関は、オレイン酸メチルとエライジン酸メチルで、またヨウ素滴定及びIRスペクトル測定によるPOV間で一致(Fig.-3a)し、試料が重量増加で66.2 mg, POVで 2.47×10^3 meq/kgに酸化されるまで理論直線と一致した。IRスペクトルから得られたPOVは非会合状態で存在するヒドロペルオキシド成分を示す。従って、ヒドロペルオキシドの分子内水素結合形成(ヨウ素滴定とIRスペクトルからのPOV間の差)は、これら両基質の自動酸化において認められなかった。オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルのPOV変化は、NMRスペクトルの4.07 ppmにおけるヒドロペルオキシ基のついたメチンプロトンシグナルの自動酸化に伴う変化と類似した。

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に基づくラジカル(g値 2.0061)濃度変化をFig.-2に示す。基質の自動酸化に伴うラジカル生成量はほぼ誘導期以降で直線的に増加し、極大ラジカル濃度付近で直線から脱れた。オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの極大ラジカル生成速度はおおの4.90及び1.34×

10^{-10} mol/h であった。ラジカル濃度変化を時間の代わりに酸化重量増加量に対してプロットすると、その変化はオレイン酸メチル及びエライジン酸メチルではほぼ一致した。

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に伴う孤立トランス二重結合、平均分子量、 α , β -不飽和カルボニル(223 nm)及び屈折率に関するデータを Fig.-4 に示す。

孤立トランス二重結合は、オレイン酸メチルでは増加を、エライジン酸メチルでは減少を示したが、極大酸化重量増加付近での孤立トランス二重結合残存量はオレイン酸メチルに比しエライジン酸メチルで大であった。Fig.-4 に示すデータは、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルが 40 mg 以上の酸化重量増加量に酸化されると、重合物及び不飽和カルボニル生成物が徐々に増加することを示した。

4 考 察

オレフィンの自動酸化機構^{15), 16)}は一般に次のように報告されている。

Various termination reaction induced by the coupling and disproportionation of free radicals (6)

Fig.-3 で明らかになったように重量増加と POV 間の相関が理論直線と一致した事実は、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルが重量増加で 66.2 mg または POV で 2.47×10^3 meq/kg に自動酸化されるまでは、これらの試料に吸収された酸素(重量増加量)がヒドロペルオキシド形成に定量的に使われていることを示している。従って、式(4)及び(5)に基づく連鎖成長は、試料がこれらの酸化レベルに至るまでは無視できる。更に、重量増加と POV 間の相関が理論直線と一致すること及び通常酸素圧下での酸化では大多数のラジカルがアルキルラジカルでなくペルオキシラジカルとして存在する¹⁵⁾ことから、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化において測定されたラジカル(Fig.-2)の化学種は、試料が上記酸化レベルに至るまでは式(1)及び(2)に基づくペルオキシラジカルであろう。一方、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化に伴う重量増加(Fig.-1)及び POV (Fig.-2) 変化において、誘導期初期の自動酸化レベルで重量増加及びヒドロペルオキシド形成がほとんど測定されず、誘導期終点付近に至りわずかに増加することは、オレイン酸メチル、エライジン酸メチルの自動酸化がペルオキシラ

ジカルの蓄積に伴いラジカル連鎖成長速度(式(3))を増し、誘導期終点以降で極大連鎖成長速度に達することを示している。

自動酸化誘導期以降での、重量増加速度またはヒドロペルオキシド形成速度(Table-1)は、モル単位で表せばほぼ同様であり、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルでのおおの 3.27 及び 1.63×10^{-6} mol/h であった。この値は式(1), (2), (3)の全動力学を示し、この研究条件下での最大連鎖成長速度を示している。

オレイン酸メチルは、その短い誘導期及び大きな酸化重量増加速度(Table-1)で示されるようにエライジン酸メチルに比してかなり速やかに酸化された。また各種自動酸化生成物の分析結果から、オレイン酸メチルはエライジン酸メチルに比してより速やかに自動酸化生成物を与えるが、自動酸化生成物を同一酸化レベル(酸化重量増加量)で比較すると両自動酸化基質はほぼ同様な自動酸化生成物を与えることが明らかとなった。この結果は、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化が同様な機構(α -メチレン基からの脱水素、二重結合のトランスまたはシス配置への移行、ヒドロペルオキシド形成及び酸化重合物、酸化開裂物の形成)で進行し、自動酸化生成物が形成される時間的な差はあるが、同一酸化レベルでは同様な生成物を与えることを示している。オレイン酸メチルとエライジン酸メチルの同一酸化レベルにおける自動酸化生成物に差が認められないことから、オレイン酸メチルとエライジン酸メチルの自動酸化速度の差は、これら両自動酸化基質の幾何構造の差に基づいていると結論できる。色素及び光の関与しないこの酸化条件下では(β -カロテンの添加効果は認められない)、反応する酸素は三重項状態の親電子性のジラジカル¹⁷⁾である。自動酸化基質に対する立体障害、電子密度及びラジカルの安定性についての考察は、 α -メチレン基よりの脱水素がオレイン酸メチルよりはエライジン酸メチルで容易であり、酸素の二重結合への付加的な親和性はエライジン酸メチルよりはオレイン酸メチルで大であることを示した。従って、オレイン酸メチルとエライジン酸メチルの自動酸化速度における差は、式(7)及び(8)に示す自動酸化開始反応における差に基づいていると思われる。

オレイン酸メチルとエライジン酸メチルの自動酸化速度は、その誘導期の差、酸化重量増加速度及びヒドロペルオキシド形成速度の比較からかなり異なることが明らかになったが、この自動酸化速度を低下するトランス異

性体効果は非共役ジエン¹⁸⁾及び共役ジエン¹⁹⁾脂肪酸メチルエステルにおいて認められた効果に比しかなり大であった。これは、 α -メチレン基または活性メチレン基の水素の移動しやすさに基づいていると思われる。

オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化をリノール酸メチル¹⁸⁾のそれと比較すると、これらモノエン化合物では誘導期が長く、酸化重量増加及びヒドロペルオキシド形成速度、極大重量増加量及び極大ヒドロペルオキシド形成量、ラジカル形成量、平均分子量変化が小であり、孤立トランス二重結合及び不飽和カルボニル生成量が大であった。

自動酸化速度及び自動酸化生成物から、オレイン酸メチル及びエライジン酸メチルの自動酸化における差異を検討したが、ここで得られた結果は油脂の自動酸化機構及び抗酸化剤の効果に関する研究において有用な情報を提供するものと確信する。

(昭和 52 年 7 月 27 日受理)

文 献

- 1) H.B. Knight, C.R. Eddy, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 188 (1951)
- 2) R. Schöllner, R. Herzsuh, *Fette Seifen Anstrichm.*, **68**, 469 (1966)
- 3) J. Sliwiok, W.J. Kowalski, *Fette Seifen Anstrichm.*, **76**, 394 (1974)
- 4) V.C. Mehlenbacher, "The Analysis of Fats and Oils", Swift & Co., Chicago (1960) p. 586
- 5) H.S. Olcott, E. Einset, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 159 (1958)
- 6) K. Fukuzumi, N. Ikeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 64 (1969)
- 7) N. Ikeda, K. Fukuzumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 618 (1976)
- 8) K. Fukuzumi, N. Ikeda, M. Egawa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 623 (1976)
- 9) N. Ikeda, K. Fukuzumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 105 (1977)
- 10) K. Fukuzumi, E. Kobayashi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 164 (1972)
- 11) N. Ikeda, K. Fukuzumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 340 (1974)
- 12) N.H.E. Ahlers, N.G. McTaggart, *Analyst*, **79**, 70 (1954)
- 13) AOCS Tentative Method Cd-14-61, Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 2nd ed. (1962)
- 14) O.S. Privett, W.O. Lundberg, C. Nickell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **30**, 17 (1953)
- 15) W.A. Pryor, "Free Radicals", McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. (1966) p. 290
- 16) L. Bateman, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 147 (1954)
- 17) W.A. Pryor, "Free Radicals", McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. (1966) p. 293
- 18) 池田展雄, 福住一雄, 油化学, **27**, 26 (1978)
- 19) 池田展雄, 福住一雄, 油化学, **27**, 33 (1978)